



HAL
open science

Utilisation de l'acide performique en traitement des eaux résiduaires urbaines : Réactivité avec les micropolluants organiques et stratégies d'intégration au sein de procédés d'oxydation avancée

Christelle Nabintu Kajoka

► **To cite this version:**

Christelle Nabintu Kajoka. Utilisation de l'acide performique en traitement des eaux résiduaires urbaines : Réactivité avec les micropolluants organiques et stratégies d'intégration au sein de procédés d'oxydation avancée. Ingénierie de l'environnement. École des Ponts ParisTech, 2023. Français. NNT : 2023ENPC0048 . tel-04861181

HAL Id: tel-04861181

<https://pastel.hal.science/tel-04861181v1>

Submitted on 2 Jan 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



École des Ponts
ParisTech



THÈSE DE DOCTORAT
de l'École des Ponts ParisTech

Utilisation de l'acide performique en traitement des eaux résiduaires urbaines :

Réactivité avec les micropolluants organiques et stratégies d'intégration au sein de procédés d'oxydation avancée

École doctorale N° 531, École doctorale sciences, ingénierie et environnement
- SIE

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse préparée au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains

Thèse soutenue le 20 décembre 2023, par
Christelle NABINTU KAJOKA

Composition du jury :

Hervé GALLARD	Professeur, IC2MP - Université de Poitiers	Rapporteur
Justine CRIQUET	Maîtresse de conférences, LASIRE - Université de Lille	Rapporteuse
Nicolas CIMETIERE	Maître de conférences, ENCR - Université de Rennes	Examinateur
Marie-Hélène MANERO	Professeur, LGC - Université de Toulouse	Examinatrice
Sabrina GUERIN	Directrice de la direction Innovation, SIAAP	Invitée
Ghassan CHEBBO	Directeur de recherche, LEESU, Ecole des Ponts	Directeur
Julien LE ROUX	Maître de conférences, LEESU - Université Paris-Est Créteil	Co-encadrant
Stephan BROSILLON	Professeur, IEM - Université de Montpellier	Co-encadrant
Johnny GASPERI	Directeur de recherche, LEE - Université Gustave Eiffel	Co-encadrant

Utilisation de l'acide performique en traitement des eaux résiduaires urbaines : réactivité avec les micropolluants organiques et stratégies d'intégration au sein de procédés d'oxydation avancée

Thèse de doctorat de l'École des Ponts ParisTech (ENPC)

École doctorale n° 531, École doctorale sciences, ingénierie et environnement – SIE
Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse préparée au **Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains**

Thèse soutenue à l'université Paris-Est Créteil, le 20 décembre 2023, par

Christelle NABINTU KAJOKA

Composition du jury

Hervé GALLARD, Professeur, IC2MP - Université de Poitiers	Rapporteur
Justine CRIQUET, Maîtresse de conférences, LASIRE - Université de Lille	Rapporteuse
Nicolas CIMETIERE, Maître de conférences, ENCR - Université de Rennes	Examineur
Marie-Hélène MANERO, Professeur, LGC - Université de Toulouse	Examinatrice
Sabrina GUERIN, Directrice de la direction Innovation, SIAAP	Invitée
Ghassan CHEBBO, Directeur de recherche, LEESU, Ecole des Ponts	Directeur
Julien LE ROUX, Maître de conférences, LEESU - Université Paris-Est Créteil	Co-encadrant
Stephan BROSILLON, Professeur, IEM - Université de Montpellier	Co-encadrant
Johnny GASPERI, Directeur de recherche, LEE - Université Gustave Eiffel	Co-encadrant

RESUME

Cette thèse s'inscrit dans la phase 5 du programme « OPUR : Observatoire des Polluants Urbains » et a pour objectif d'améliorer la compréhension et l'élimination des micropolluants pharmaceutiques (résidus de médicaments) le long des filières de traitement des eaux résiduaires urbaines. La présence de micropolluants pharmaceutiques dans les eaux résiduaires urbaines est principalement due à la consommation répandue de médicaments dans les zones urbaines, en particulier par le biais de l'excrétion humaine. L'élimination insuffisante de ces micropolluants pharmaceutiques par les stations d'épuration est la principale raison de leur présence dans les milieux aquatiques.

Afin de réduire les risques liés à la présence de ces micropolluants pour la faune et la flore aquatiques, l'ajout d'un traitement tertiaire (avancé) aux stations d'épuration conventionnelles est l'une des solutions possibles et permettrait de diminuer la concentration de ces polluants émergents dans le rejet des stations d'épuration.

L'importance de cette étude réside dans l'utilisation de l'acide performique, un désinfectant employé pour améliorer la qualité des effluents rejetés par les stations d'épuration dans la Seine en préparation des Jeux olympiques et paralympiques de 2024 qui se tiendront à Paris. Ainsi, cette étude vise à optimiser les conditions d'utilisation de ce désinfectant, que ce soit en utilisation individuelle ou en couplage avec d'autres oxydants sous forme de procédé d'oxydation avancée, en vue de l'élimination des micropolluants pharmaceutiques.

Les diverses expérimentations menées, d'abord en utilisant de l'eau ultrapure, ont révélé la réactivité marquée mais sélective de l'acide performique envers les composés organiques contenant du soufre réduit ou les amines tertiaires déprotonées, le mécanisme d'oxydation principal étant le transfert d'un atome d'oxygène. Dans les eaux résiduaires urbaines, l'acide performique est relativement réactif avec les micropolluants pharmaceutiques étudiés et leur élimination dépend fortement des différents constituants présents dans les effluents, certains pouvant activer l'acide performique et engendrer des espèces réactives capables de réduire un nombre plus important de micropolluants pharmaceutiques. Les résultats ont également montré que l'acide performique est efficace pour éliminer les micropolluants organiques polaires souvent moins bien éliminés par les procédés classiques. Le couplage de l'acide performique avec la photolyse UV-C ou l'ozone a significativement amélioré l'élimination des micropolluants pharmaceutiques résistants à l'acide performique.

Mots clés : Station de traitement des eaux résiduaires urbaines, eaux résiduaires urbaines, micropolluants pharmaceutiques, peracide, photolyse UV-C, ozonation.

ABSTRACT

This thesis is part of phase 5 of the "OPUR: Urban Pollutants Observatory" program and aims to enhance the understanding and elimination of pharmaceuticals (pharmaceutical residues) in the context of urban wastewater treatment processes. The presence of pharmaceuticals in urban wastewater is primarily attributed to widespread drug use in urban areas, particularly through human excretion. The insufficient removal of these pharmaceuticals by wastewater treatment plants is the main cause of their presence in aquatic environments.

To mitigate the risks associated with these micropollutants for aquatic flora and fauna, the addition of an advanced (tertiary) treatment to conventional wastewater treatment plants is one of the possible solutions. This approach would result in the reduction of the concentration of these emerging micropollutants in wastewater plant effluents.

The significance of this study lies in the use of performic acid, a disinfectant employed to improve the quality of effluent discharged in the Seine River by the wastewater treatment plants in preparation for the 2024 Olympic and Paralympic Games to be held in Paris. Thus, this study aims to optimize the conditions for using this disinfectant, either individually or in conjunction with other oxidants in tertiary (advanced) oxidation processes, for the removal of pharmaceuticals.

Various experiments, initially conducted using deionized water, revealed the pronounced yet selective reactivity of performic acid towards organic compounds containing reduced sulfur or deprotonated tertiary amines, with the primary oxidation mechanism involving the transfer of an oxygen atom.

In urban wastewater, performic acid exhibits relatively high reactivity with the pharmaceuticals under investigation, and their removal is significantly influenced by the diverse constituents present in the effluent. Some of these constituents could activate performic acid, thereby generating reactive species that can effectively reduce a greater number of pharmaceuticals. Furthermore, the results demonstrate the efficacy of performic acid in eliminating polar organic micropollutants, a task often challenging for conventional treatment processes. The combination of performic acid with UV-C photolysis or ozone significantly improved the removal of pharmaceuticals resistant to performic acid alone.

Keywords: Wastewater treatment plant, wastewater, pharmaceutical micropollutants, peracid, UV-C photolysis, ozonation.

REMERCIEMENTS

“La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi” Albert Einstein

La recherche implique de poser des questions sans certitude de trouver des réponses, et cela peut parfois engendrer de nouvelles interrogations. J'ai entrepris cette aventure il y a trois ans, et cela n'aurait pas été possible sans l'aide de nombreuses personnes qui ont contribué à bâtir cet édifice qu'est mon diplôme de doctorat. Par ces quelques mots, je tiens à vous exprimer ma gratitude.

Je tiens d'abord à remercier les membres du jury (Hervé Gallard, Justine Criquet, Nicolas Cimétière, Marie-Hélène Manero, et Sabrina Guerin) d'avoir accepté d'examiner mon travail, en particulier Nicolas Cimétière et Marie-Hélène Manero, qui ont également été membres de mon comité de suivi de thèse. Vos conseils et remarques ont été d'une aide inestimable pour mener mon travail à son terme.

Un grand merci à mon équipe d'encadrement de qualité : Julien Le Roux, Johnny Gasperi, Stephan Brosillon, Marcos Oliveira, et Ghassan Chebbo. Travailler avec cinq encadrants peut être exigeant, mais je ne peux imaginer ma thèse autrement sans votre implication à tous. Je vous suis reconnaissante pour vos conseils, votre accompagnement, votre rigueur scientifique, et le temps que vous m'avez consacré. Vous m'avez également permise d'apprendre à vos côtés, et je vous remercie d'avoir relu mon manuscrit à de nombreuses reprises. Merci pour les réunions de dernière minute pour soumettre un article avant les vacances. Un merci particulier à Julien Le Roux, qui m'a accompagné de près et m'a constamment poussé à donner le meilleur de moi-même. Je vous suis reconnaissante de m'avoir laissé la liberté de mener cette recherche comme je l'entendais, tout en me guidant sur le bon chemin lorsque cela était nécessaire. Merci également à Romain Mailler et Melissa Lopez Viveros, qui ont précédé Marcos. Un remerciement spécial à Romain Mailler pour m'avoir recommandée pour cette thèse et pour m'avoir transmis sa rigueur scientifique pendant mon stage de M2.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers le personnel technique du LEESU (Emilie, Lila, Emmanuelle, Olivier, Mohamed, Vanessa, Chandirane) et du SIAAP (Viky, Céline). Vos précieux conseils et votre accompagnement ont été d'une grande aide. Emilie, merci pour

m'avoir tout appris sur la spectrométrie de masse et pour ta gentillesse. Viky, merci pour ton incroyable sens de l'organisation (Tu as pris soin de tout au SIAAP).

Un grand merci à tous les autres membres du LEESU qui m'ont soutenue et accompagnée : Régis, chef suprême par excellence, merci pour ta confiance en moi pour les étudiants en chimie industrielle, et pour toutes les situations où tu avais toujours une réponse. Merci à Laure (tu es juste formidable), My Dung (pour les cours particuliers sur R), Rachid, Angélique, Claire, Catherine (merci d'avoir endossé toutes mes erreurs de commande 😊). Un immense merci à tous les doctorants : Nadège (comme une sœur pour moi), Maxime (initiation aux jeux de société et la personne la plus sympathique au monde), Fidji (la doctorante parfaite, un modèle), Nina (j'aurais dû suivre tes conseils pour le fractionnement de la MOD), Nadia, Julia, Sadia, Pierre (sans tes macros, que serais-je devenue ?), Julien, Antoine, Luna. Votre bonne humeur, les soirées jeux et les raclettes ont été un bonheur dans ma vie. Je tiens à remercier chaleureusement tous mes stagiaires, car sans vous, je n'aurais pas pu accomplir tout ce travail : Maysar (une première stagiaire, c'est une expérience unique), Melissa, Ilyess, Leila (tes talents de plombier et toutes les difficultés que tu as surmontées bravo), Fatoumatata (pour le coffret bien-être qui m'a gâté), Khadija (pour avoir bravé les difficultés de la LC), et Waly (pour avoir parcouru des kilomètres pour m'apporter de la nourriture sénégalaise).

“On ne peut pas peindre du blanc sur du blanc, du noir sur du noir. Chacun a besoin de l'autre pour se révéler”, proverbe africain.

Merci Stéphane Baup pour ton encadrement et ton accompagnement, à la fois en tant que responsable de master et mentor exceptionnel. Je suis reconnaissante pour toutes les recommandations qui m'ont aidé à trouver mes stages et ma thèse. Un grand merci à Nicolas Gondrexon pour m'avoir permis d'obtenir la bourse IDEX, qui a ouvert de nombreuses portes pour cette thèse.

L'histoire de cette thèse a des racines lointaines... Je tiens à remercier Christian Katoto pour son soutien continu pendant mon séjour à Kampala et pour les sacrifices consentis pour m'aider à obtenir la fameuse bourse d'étude. Merci à Magloire Paluku, Augustin Mosange, Fidel Djuma, Justin Mushoko, Christian Irengé (et toute l'équipe de la radio KIVU 1), Mao Zigabe (journaliste de Digital Congo et toute l'équipe de la radio Hope Channel) pour leur médiatisation, sans laquelle ce parcours n'aurait pas été tracé de la sorte. Un grand merci à Magloire d'avoir cru en moi et d'avoir apporté son soutien auprès des autorités congolaises compétentes. Merci également à Madame Adèle Bazizane pour son accompagnement durant la

recherche de ma bourse et pour toutes les audiences accordées. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Madame Olive Lembe, ancienne première dame, qui m'a offert la bourse d'étude en Algérie après plusieurs tentatives sans succès. Merci pour toutes les fois où vous avez rendu les rêves de certains jeunes possibles.

« Un ami, c'est quelqu'un qui t'accepte comme tu es, mais qui t'aide aussi à devenir meilleur, Valentin

Merci à Martin Umba, Freddy Bira, Frank Matabaro, d'avoir été les meilleurs amis sur lesquels je peux toujours compter en toute circonstance. Freddy, je te remercie d'avoir pris en main ma thèse comme si c'était la tienne et d'être toujours fier de moi. Merci, Frank, car un bon ami est un trésor. Pourvu que cette amitié dure. Ghislain Kalima merci infiniment pour tout, merci d'avoir contribué grandement à ce parcours et de m'avoir convaincue sur tout (même lorsque j'étais hésitante). Merci à Arsène Mukunati d'avoir été là dès le début.

“Là où on s'aime, il ne fait jamais nuit”, Proverbe africain

Thank you, Peter, for all your help over the last five years. I appreciate your assistance in revising my figures when necessary and providing feedback on my reports, cover letters, and CV. I am grateful for the time all this lasted.

Merci à ma famille (Nicole, Simire, Félicité, Josué, Juliette, Papa Justinien, Ya Biva) car je n'ai pas les mots pour exprimer ma profonde gratitude de vous avoir comme piliers et source de motivation. Merci infiniment à vous, John Ebuta (Mwami) pour votre aide inconditionnelle. Mwami, un deuxième père pour moi, vos sacrifices à Kampala sont indescriptibles. Tout simplement MERCI. Papa et maman, je vous remercie infiniment pour vos sacrifices financiers et matériels, ainsi que pour votre amour inconditionnel. Merci de m'avoir permis de réaliser tout ce voyage plein de surprises...

Tout ceci n'aurait jamais été possible sans l'aide de Dieu (Psaume 27).

Christelle

SOMMAIRE

RESUME.....	1
ABSTRACT	2
REMERCIEMENTS	3
SOMMAIRE	6
LISTE DES FIGURES	12
LISTE DES ANNEXES	22
LISTE DES ABREVIATIONS	24
LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	25
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	27
I. RÉGLEMENTATION SUR LES EAUX DE BAINADE	29
II. RÉGLEMENTATION SUR LES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX USÉES	32
III. OBJECTIFS DE LA THÈSE ET ORGANISATION DU MANUSCRIT	35
CHAPITRE I – ETAT DE L’ART.....	39
INTRODUCTION.....	43
I. CHIMIE DES OXYDANTS.....	43
I.1 L’ozone et le radical hydroxyle	43
I.2 Les peracides : l’acide peracétique (PAA) et l’acide performique (PFA).....	47
I.3 Les procédés d’oxydation avancée basés sur la production des radicaux hydroxyles	
51	
I.3.1 UV/H ₂ O ₂	52
I.3.2 Peroxone (ozone/H ₂ O ₂)	54
I.3.3 UV/ozone	55
I.3.4 UV/Peracides (PAA).....	56
II. REACTIVITE DES OXYDANTS AVEC LES MICROPOLLUANTS DANS L’EAU	
ULTRA PURE.....	60
II.1 Dégradation des composés pharmaceutiques par l’ozone et le radical hydroxyle	60
II.2 Dégradation des composés pharmaceutiques par l’acide performique et l’acide	
peracétique	64

II.3	Dégradation des composés pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée basés sur la production des radicaux hydroxyles	73
II.3.1	Les procédés d'oxydation avancée classiques : UV/H ₂ O ₂ , perozone (ozone/H ₂ O ₂) et UV/ozone.....	73
II.3.2	UV/Peracides (PAA).....	75
III.	REACTIVITE DES OXYDANTS AVEC LES CONSTITUANTS DE LA MATRICE AQUEUSE	81
III.1	Les matières en suspension (MES).....	81
III.2	La matière organique dissoute (MOD) et les composés inorganiques	82
IV.	TRAITEMENT AVANCE DES MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX RESIDUAIRES URBAINES	87
IV.1	Oxydation de micropolluants organiques par l'ozone.....	88
IV.1.1	Elimination des micropolluants organiques par ozonation dans les eaux résiduaires urbaines à l'échelle laboratoire	88
IV.1.2	Mise en place du procédé d'ozonation à l'échelle industrielle	90
IV.2	Oxydation de micropolluants organiques par les procédés d'oxydation avancées basés sur la production du radical hydroxyle en traitement des eaux résiduaires urbaines.....	92
IV.3	Oxydation de micropolluants organiques par les peracides et leurs procédés d'oxydation avancée en traitement des eaux résiduaires urbaines.....	95
IV.3.1	Elimination des micropolluants organiques par les peracides dans les eaux résiduaires urbaines à l'échelle laboratoire	95
IV.3.2	Elimination des micropolluants organiques par les peracides dans les eaux résiduaires urbaines à l'échelle pilote	97
V.	FORMATION DE SOUS-PRODUITS ET ECOTOXICITE DE L'EFFLUENT TRAITE	
	100	
V.1	Les sous-produits d'oxydation par les peracides.....	100
V.2	Les sous-produits d'ozonation et des POA basés sur la production du radical hydroxyle	
	103	
VI.	CONCLUSION.....	106
CHAPITRE II – MATÉRIELS ET MÉTHODES		109
I.	INTRODUCTION.....	113
I.1	Préparation des solutions de composés organiques et inorganiques	115
I.2	Préparation de l'acide performique	115
II.	PRÉSENTATION DES RÉACTEURS EXPÉRIMENTAUX.....	116

II.1	Réacteur d'oxydation en batch	116
II.2	Réacteur de photolyse UV-C en batch	116
II.3	Ozoneur à l'échelle laboratoire.....	117
II.4	Ozoneur à l'échelle pilote.....	118
II.5	Fractionnement de la matière organique dissoute (MOD)	120
III.	MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	122
III.1	Décomposition des peracides	122
III.1.1	Autodécomposition des peracides.....	122
III.1.2	Décomposition photolytique des peracides.....	122
III.2	Réactivité de l'acide performique avec les composés inorganiques et organiques.	124
III.3	Cinétique d'oxydation des composés organiques.....	125
III.3.1	Quantification des radicaux hydroxyles lors des procédés d'oxydation avancée	125
III.3.2	Cinétique d'oxydation des composés organiques par le PFA, le peroxyde d'hydrogène, la photolyse et les procédés d'oxydation avancée	126
III.3.3	Identification des radicaux libres formés par les procédés d'oxydation avancée	127
III.4	Elimination de micropolluants pharmaceutiques dans les eaux résiduaires urbaines par différents procédés d'oxydation à l'échelle pilote et laboratoire	128
III.4.1	Echelle laboratoire.....	128
III.4.2	Echelle pilote.....	129
III.5	Influence de la matière organique dissoute et des sels dissous sur l'oxydation des micropolluants pharmaceutiques.....	131
IV.	MÉTHODES ANALYTIQUES	133
IV.1	Dosage des solutions mères de peracides et de peroxyde d'hydrogène	133
IV.2	Dosage des faibles concentrations en oxydants.....	134
IV.2.1	Ozone résiduel.....	134
IV.2.2	Acide performique et peroxyde d'hydrogène.....	135
IV.3	Analyses des paramètres globaux (physico-chimiques) de l'eau résiduaire urbaine	136
IV.4	Analyse du carbone organique dissous par le COT-mètre	138
IV.5	Absorbance UV-Visible à 254 nm.....	138
IV.6	Analyse des radicaux libres par résonance paramagnétique électronique.....	139
IV.7	Analyses des composés organiques par chromatographie liquide à haute performance couplée à une détection par barrette de diodes.....	139

IV.8	Analyses ciblées par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.....	141
IV.8.1	Méthode d'analyse à l'ISA.....	144
IV.8.2	Méthode d'analyses au LEESU.....	144
IV.9	Analyse non-ciblée par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol	145
IV.10	Analyses des bromates et nitrosamines	146

CHAPITRE III – REACTIVITY OF PERFORMIC ACID WITH ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS: FROM OXIDATION KINETIC TO REACTION PATHWAYS..... 147

I.	INTRODUCTION.....	153
II.	RESULTS AND DISCUSSION.....	155
II.1	Preparation of performic acid.....	155
II.2	Autodecomposition kinetics of peracids.....	155
II.2.1	Impact of phosphate ion and pH control on performic acid autodecomposition 155	
II.2.2	Kinetic autodecomposition of peracids	156
II.3	Reactivity of performic acid with inorganic and organic compounds.....	159
II.3.1	Optimization of experimental parameters for the reactivity of performic acid with inorganic and organic compounds.....	159
II.3.2	Reactivity of performic acid with inorganic compounds.....	162
II.3.3	Reactivity of performic acid with organic compounds	163
II.4	Kinetics of organic compounds oxidation by performic acid.....	167
II.4.1	Kinetic constants of model compounds	168
II.4.2	Kinetic constants of pharmaceuticals	170
II.4.3	Potential contribution of hydrogen peroxide to the oxidation mechanism	172
II.4.4	Effect of the initial concentration of performic acid	172
II.4.5	Effect of initial pH on oxidation of pharmaceuticals	173
II.5	Influence of the performic acid dose in environmental water matrices	175
II.6	Identification of transformation products	177
III.	CONCLUSION AND ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS	184

CHAPITRE IV– REMOVAL OF PHARMACEUTICALS THROUGH UV-C/PERFORMIC ACID ADVANCED OXIDATION PROCESS: KINETICS AND IDENTIFICATION OF REACTIVE SPECIES. 185

I.	INTRODUCTION.....	191
II.	RESULTS AND DISCUSSION.....	194
II.1	Peracid photolysis under UV-C irradiation	194
II.2	Quantification of OH• radicals during UV-C/PFA and UV-C/PAA.....	197
II.3	Kinetic rate constants of pharmaceuticals under UV-C/PFA in phosphate buffer solution.....	200
II.4	The role of reactive radicals in the degradation of pharmaceuticals under UV-C/PFA.	204
II.4.1	Identification of reactive species by Electron Paramagnetic Resonance (EPR)	204
II.4.2	Contribution of reactive species to the degradation of pharmaceuticals by UV-C/PFA	207
II.5	Influence of the initial pH.....	210
II.6	Identification of oxidation transformation products in phosphate buffer solution..	213
II.7	Degradation of pharmaceuticals by UV-C/PFA in wastewater.....	215
II.8	Potential influence of dissolved organic matter in the degradation of pharmaceuticals by PFA and UV-C/PFA.....	217
III.	ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE.....	222

CHAPITRE V – SYNERGISTIC REMOVAL OF PHARMACEUTICALS IN WASTEWATER BY PFA-BASED ADVANCED OXIDATION: PERFORMIC ACID COUPLED TO UV-C PHOTOLYSIS AND/OR OZONE AT LABORATORY AND PILOT-SCALE..... 225

I.	INTRODUCTION.....	229
II.	RESULTS AND DISCUSSION.....	231
II.1	Batch experiment for the oxidation of 30 pharmaceuticals at laboratory scale.....	231
II.2	Comparison between PFA-based advanced oxidation processes at laboratory scale	243
II.3	Pilot experiment for the oxidation of pharmaceuticals spiked in nitrified wastewater	246
II.3.1	Comparison between laboratory and pilot scale experiments for PFA treatment	247
II.3.2	Removal of 28 pharmaceuticals pilot scale experiments for different AOPs ..	250
II.3.2.1	Oxidation by PFA and UV-C/PFA at pilot scale.....	253
II.3.2.2	Oxidation by ozone/PFA and UV-C/ozone/PFA at pilot scale.....	255
II.3.2.3	Oxidation by ozone/H ₂ O ₂ and UV-C/ozone/H ₂ O ₂ at pilot scale	259

II.4	Comparison between PFA-based advanced oxidation processes at pilot scale.....	260
II.5	Monitoring of transformation products	263
II.5.1	Target analysis of nitrosamines and bromates at pilot scale	263
II.5.2	Target analysis of 10 transformation products at laboratory scale and pilot scale 263	
III.	CONCLUSION AND ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE.....	272
 CHAPITRE VI - CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		275
I.	CONCLUSION	277
II.	PERSPECTIVES.....	284
REFERENCES.....		287
ANNEXES		306

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Références européennes pour l'utilisation du système DesinFix® en désinfection des eaux résiduaires urbaines.	31
Figure 2 : Les STEU utilisant le système DesinFix® pour la désinfection des eaux résiduaires urbaines en France.....	31
Figure 3 : Structuration scientifique de la mise en place des procédés d'oxydation (avancée) utilisant le PFA pour l'élimination des micropolluants pharmaceutiques dans les eaux résiduaires urbaines.	35
Figure I. 1: Objectifs abordés et structuration du chapitre état de l'art.	43
Figure I. 2 : Décomposition de l'ozone en solution aqueuse à un pH basique (Stahelin and Hoigne, 1982).....	45
Figure I. 3 : Réaction de l'ozone sur le carmin d'indigo (Bader and Hoigné, 1981).....	45
Figure I. 4 : Utilisation de l'acide peracétique (PAA) à l'échelle mondiale en 2013 (Luukkonen and Pehkonen, 2017).	47
Figure I. 5 : Décomposition du PFA (à gauche) et du PAA dans l'eau potable à 0,28 NTU (points ouverts) et dans l'eau résiduaire urbaine issue d'un traitement tertiaire (après traitement biologique et filtration) à 5,49 NTU (points remplis) (Luukkonen et al., 2015).	50
Figure I. 6 : La concentration optimale théorique à appliquer dans le procédé UV/H ₂ O ₂ pour produire le maximum des radicaux hydroxyles (OH [•]). Modèle validé sur sept échantillons (S1-S7) d'eau de référence, eau potable, eau de surface et eaux résiduaires urbaines. Avec A _b qui est le coefficient d'absorption du solvant (cm ⁻¹ , ici l'échantillon d'eau), ε est le coefficient d'extinction molaire de H ₂ O ₂ (M ⁻¹ · cm ⁻¹), S _c est la capacité de piégeage intrinsèque de l'eau et k est la constante cinétique de réaction entre le radical OH [•] et l'oxydant. La puissance moyenne de la lampe est de 1,0×10 ⁷ Einstein×L ⁻¹ .s ⁻¹ (Meng et al., 2021).....	53
Figure I. 7 : Oxydation des composés dissous dans l'eau par voies moléculaire et radicalaire en ozonation (Hoigné and Bader, 1976; Sens et al., 2005).....	61
Figure I. 8 : Constantes cinétiques pour l'élimination de composés organiques filtrés UV en ozonation. DI = eau ultrapure, DW = eau potable et WW = eau résiduaire urbaine d'après Seo et al., (2019).	63
Figure I. 9 : Apport du radical OH [•] sur le rendement (ϑ) d'oxydation du bisphénol A à différents pH (L. Wang et al., 2021).....	64

Figure I. 10 : Diminution de l'absorbance de la MOD traitée par différentes doses d'ozone d'après Sun et al., (2020).	83
Figure I. 11 : Effets des constituants de la matrice d'eau résiduaire urbaine sur l'oxydation du naproxène par l'UV/PAA d'après Chen et al., (2019).	84
Figure I. 12 : Impact des ions Cl^- (a), SO_4^{2-} (b) et NO_2^- (c) sur l'oxydation du diclofénac ($1\mu\text{M}$) par l'UV/PAA, $[\text{PAA}]_0 = 501\ \mu\text{M}$, pH 7,0, d'après Zhang et al., (2020).	86
Figure I. 13 : Rendement d'élimination de la carbamazépine et du kétoprofène en fonction de la dose cumulée d'ozone dans le concentrats issus de l'osmose inverse d'ERU à pH 8,2 d'après Deng (2020).	89
Figure I. 14 : Nombre de STEU utilisant l'ozonation pour la désinfection des ERU en Europe (consulté en octobre 2020), Source : Micropoll.ch.	90
Figure I. 15 : Impact de la dose de PAA et du temps de réaction sur l'élimination du 17α -éthinyloestradiol (EE2) (Maurício et al., 2020).	96
Figure I. 16 : Formation des N-oxydes en ozonation des eaux résiduaires urbaines (Kharel et al., 2020).	105
Figure II. 1 : Synthèse des expériences réalisées et la méthodologie associée.	114
Figure II. 2 : Réacteur utilisé pour les oxydations en batch à l'échelle laboratoire.	116
Figure II. 3 : Montage du dispositif expérimental de photolyse UV-C.	117
Figure II. 4 : Montage de l'ozoneur à l'échelle laboratoire.	118
Figure II. 5 : Schémas tuyauterie et instrumentation (PID) du pilote d'ozonation.	119
Figure II. 6 : Montage du pilote d'ozonation avec la glacière utilisée (à gauche en noir) pour l'ajout des réactifs.	120
Figure II. 7 : Système de filtration de l'eau nitrifiée.	121
Figure II. 8 : Montage expérimental du fractionnement de la matière organique dissoute.	121
Figure II. 9 : Dosage de la solution d'acide performique par la méthode iodométrique.	133
Figure II. 10 : Dosage de la solution d'acide performique par la méthode iodométrique.	135
Figure III. 1. Autodecomposition of PFA in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at various initial pH levels, except for pH 3.8 representing the autodecomposition of PFA in DI water without control. $[\text{PFA}]_0 = 1.8 \pm 0.3\ \text{mg.L}^{-1}$ ($29\ \mu\text{M}$). Errors bars on the rate constant values represent standard deviation from at least triplicate experiments.	156
Figure III. 2. Autodecomposition of PAA in deionized water at pH 6 (without controlling pH) and in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.7. Experimental conditions: PAA initial concentration of $0.4\ \text{mg.L}^{-1}$ at pH 5.9 and $0.8\ \text{mg.L}^{-1}$ at pH 7.7.	159

Figure III. 3. Consumption of 161 μM of PFA by 5 μM of lidocaine in phosphate buffer solution (PBS, 10 mM) at pH 7.0 and 8.0.....	160
Figure III. 4. Decomposition of PFA (16 and 161 μM) in the absence and presence of lidocaine (11.3 μM).	161
Figure III. 5. Consumption (decomposition) of 16 μM of PFA by 4 concentrations (1.6, 4.8, 8.0, 11.3 μM) of lidocaine equivalent to 4 ratios: 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 in phosphate buffer solution (PBS, 10 mM) at pH 7.04 and $20.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$. The black points correspond to the PFA autodecomposition, and orange points correspond to the PFA decomposition in the presence of different lidocaine concentrations.	162
Figure III. 6. Relative consumption of 16 μM of PFA by 8 μM of inorganic compounds in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.0, and in DI water at pH 7.1-7.3, $20.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ and 10 min reaction time. Results expressed as residual concentration ratio (RCR). The black bar corresponds to the RCR of PFA autodecomposition (RCR = 1), while the dark and light gray bars correspond to the RCR of PFA in the presence of an inorganic compound in PBS and DI water, respectively. Values close to zero (as for iodide) indicate significant consumption of PFA. $[\text{PFA}]_{\text{final}} < \text{LD}$ means that the residual concentration of PFA is lower than the detection limit after 10 min of reaction.....	163
Figure III. 7. Relative consumption of 16 μM of PFA by 8 μM of amino acids (A), model organic compounds (B), and pharmaceuticals (C) at pH 7.0, $20.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ and 10 min of reaction time. Results expressed as residual concentration ratio (RCR). The black bar corresponds to the RCR of PFA autodecomposition (RCR = 1), and gray bars correspond to the RCR of PFA in the presence of an organic compound. Values close to zero (as for cysteine) indicate significant consumption of PFA. $[\text{PFA}]_{\text{final}} < \text{LD}$ means that the residual concentration of PFA is lower than the detection limit after 10 min of reaction.	164
Figure III. 8. The monitoring of PFA consumption by pharmaceuticals during the kinetic experiments. Experimental conditions: $[\text{pharmaceutical}]_0 = 1 \mu\text{M}$ in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.1, 20.0°C , $[\text{PFA}]_0 = 500 \mu\text{M}$	167
Figure III. 9. Effect of the initial concentration of PFA on the observed kinetic rate constant (k_{obs}) of furosemide. Experimental conditions: $[\text{FUR}]_0 = 1 \mu\text{M}$ in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.1, 20.0°C , $[\text{PFA}]_0 = 250, 500, 750$ and $1\ 000 \mu\text{M}$	173
Figure III. 10. The apparent second-order rate constants of diclofenac (left) and lidocaine (right) with PFA at different pH levels: 2.0, 5.0, 7.0, 9.0, and 11.0. Experimental conditions: $[\text{LID or DCF}]_0 = 1 \mu\text{M}$ in 10 mM phosphate buffer solution (PBS), 20°C , $[\text{PFA}]_0 = 500 \mu\text{M}$. Error bars represent the standard deviation from at least triplicate samples.....	175

Figure III. 11. The removal of pharmaceuticals in wastewater by PFA. Experimental conditions: [Pharmaceutical] ₀ = C ₀ + 1 µg.L ⁻¹ (~ 4×10 ⁻³ µM) spiked in WW, with C ₀ the initial concentration of the compound in the WW effluent, reaction time = 60 min, pH = 7.88 ± 0.10, 20.0°C, [PFA] ₀ = 1, 2, 5, 10 and 100 mg.L ⁻¹ (16, 32, 81, 161, 1613 µM). Error bars represent the standard deviation from triplicate samples.....	176
Figure III. 12. The removal of pharmaceuticals in 10 mM phosphate buffer solution (PBS, pH = 7.0, 20.0°C). Experimental conditions: [Pharmaceutical] ₀ = 1 µM, [PFA] ₀ = 500 µM. Error bars represent the standard deviation from triplicate samples.....	177
Figure III. 13. Formation of Catechol TP observed in HPLC-DAD. Experimental conditions: [catechol] ₀ = 1 µM, [PFA] ₀ = 500 µM, in 10 mM phosphate buffer solution (PBS), at pH 7.0 and 20.0°C.....	178
Figure III. 14. Proposed reaction pathways of ranitidine during PFA oxidation.	179
Figure III. 15. Plausible transformation mechanism of ranitidine in pyridinium of ranitidine (Carey et al., 1981).....	180
Figure III. 16. Proposed reaction pathway of sulfamethoxazole during PFA Oxidation.....	180
Figure IV. 1. Photolytic decomposition of PFA (a) and PAA (b) in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at various initial pH levels, except at pH 3.8 and 5.9, representing the photolytic decomposition of PFA and PAA, respectively, in DI water without pH control. [PFA ou PAA] ₀ = 1.8 ± 0.3 mg.L ⁻¹ (equivalent to 29 µM of PFA and 23 µM of PAA).....	195
Figure IV. 2. Effect of PFA concentration on the rate constant of pCBA degradation by UV-C/PFA. Experimental conditions: [pCBA] ₀ = 1 µM in phosphate buffer solution (10 mM, pH 7.0), [PFA] ₀ = 16 to 806 µM, [H ₂ O ₂] ₀ = 29 to 1 439 µM, 30 min of reaction, UV-C fluence = 0.50 mW/m ² = 2.33 ± 0.03×10 ⁻⁷ Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹	198
Figure IV. 3. Rate constants of pCBA degradation by UV-C photolysis, H ₂ O ₂ , PAA, PFA, UV-C/PAA, and UV-C/PFA (a), contribution of H ₂ O ₂ on OH• radical production in UV-C/peracid system (through UV-C/H ₂ O ₂ at equivalent concentrations of H ₂ O ₂). [pCBA] ₀ = 1 µM in phosphate buffer solution (10 mM, pH 7.0), [PFA] ₀ = 500 µM, [H ₂ O ₂] ₀ = 892 µM, 30 min of reaction, UV-C fluence = 0.50 ± 0.01 mW/m ² = 2.33 ± 0.03×10 ⁻⁷ Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹	199
Figure IV. 4: Spin trapping EPR spectra of (a) DMPO, PFA, UV-C/PFA, UV-C/PFA + TBA, UV-C/H ₂ O ₂ and UV-C/H ₂ O ₂ + TBA, (b) UV-C/PFA at different reaction times, and (c) UV-C/PFA, UV-C/PFA + TBA, and UV-C/PFA + MeOH, with points corresponding to OH• radicals and triangles to other radical signals. Conditions: [DMPO] = 2 mM for a and b, 50 mM	

for c, $[PFA]_0 = 1.00 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 1.78 \text{ mM}$, $[TBA]_0 = 5 \text{ mM}$ for a and b, 50 mM for c, $[MeOH]_0 = 100 \text{ mM}$ for c, initial pH 7.06 ± 0.10 . The intensity is in an arbitrary unit. 206

Figure IV. 5: EPR spectra of TEMPO generated by the oxidation of TMP by 1O_2 produced through PFA autodecomposition and PFA photodegradation (UV-C/PFA) in a phosphate buffer solution. Conditions: $[TMP] = 50 \text{ mM}$, $[PFA]_0 = 1.00 \text{ mM}$, 10 min of reaction, initial pH 7.0. The intensity refers to the peak-to-peak amplitude after adjusting the baseline to zero and is in an arbitrary unit. 207

Figure IV. 6: Semi quantification of TEMPO generated by the oxidation of TMP by 1O_2 produced through PFA autodecomposition (a) and photodegradation (UV-C/PFA) (b) in deionized water and phosphate buffer solution. Conditions: $[TMP] = 50 \text{ mM}$, $[PFA]_0 = 1.00 \text{ mM}$, initial pH 7.0. The intensity refers to the peak-to-peak amplitude after adjusting the baseline to zero and is in an arbitrary unit. 207

Figure IV. 7: Contribution of UV-C photolysis, OH^\bullet radicals, and additional organic radicals to the degradation kinetics of lidocaine, diclofenac, and acetaminophen under UV-C/PFA. Experimental conditions: $[pharmaceutical]_0 = 1 \text{ }\mu\text{M}$, $[PFA]_0 = 500 \text{ }\mu\text{M}$, $[TBA] = [MeOH] = 200 \text{ mM}$, $[PBS] = 10 \text{ mM}$, pH 7.10, $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, UV-C fluence = $0.50 \pm 0.01 \text{ mW/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ 209

Figure IV. 8: The observed rate constants (min^{-1}) of lidocaine and diclofenac under UV-C/PFA at different pH levels: 2.0, 5.0, 7.0, 9.0, and 11.0 (a), the photolysis of PFA (b). Experimental conditions: (a) $[LID \text{ or } DCF]_0 = 1 \text{ }\mu\text{M}$ in 10 mM phosphate buffer solution (PBS), 20°C , $[PFA]_0 = 500 \text{ }\mu\text{M}$, (b) $[PFA]_0 = 1.8 \pm 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ ($29 \text{ }\mu\text{M}$) in 10 mM PBS at 2 initial pH levels (7.1 and 7.8), except for pH 3.8 representing the photolysis of PFA in DI water without controlling pH. Error bars represent the standard deviation (SD) from at least triplicate samples. UV-C fluence = $0.50 \pm 0.01 \text{ mW/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ 212

Figure IV. 9 : The removal of pharmaceuticals in wastewater by UV-C/PFA and PFA (data obtained from Nabintu Kajoka et al., (2023)). Experimental conditions: $[Pharmaceutical]_0 = C_0 + 1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ spiked in WW, with C_0 the initial concentration of the pharmaceutical in the wastewater effluent, reaction time = 60 min, pH = 7.88 ± 0.10 , 20.0°C , $[PFA]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1} = 161 \text{ }\mu\text{M}$, and UV-C fluence = $0.50 \pm 0.01 \text{ mW/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Error bars represent the standard deviation from triplicate samples. 217

Figure IV. 10: Removal rate of pharmaceuticals (a = lidocaine (LID), b = furosemide (FUR), c = diclofenac (DCF)) by PFA (left) and UV-C/PFA (right) in different samples: phosphate buffer solution (PBS), nitrified wastewater (WW) and the outlet of three resins (DAX-8 = TPI + HPI_T,

XAD-4 = HPI_T and AGMP-50 = HPI_A + HPI_N). Experimental conditions: [pharmaceutical]₀ = 1 μM, [PFA]₀ = 500 μM (31 mg.L⁻¹), UV-C fluence = 5.03 ± 0.01 W/m² = 2.33 ± 0.03 × 10⁻⁷ Einstein.L⁻¹.s⁻¹. Results for oxidation of the three pharmaceuticals in PBS by PFA were obtained from Nabintu Kajoka et al., (2023). Value = mean ± standard deviation (SD) over three samples. 220

Figure V. 1: Average removals of each 30 pharmaceuticals as a function of (a) PFA dose (mg.L⁻¹), (b) ozone dose (applied ozone dose = 3 mg.L⁻¹ = 0.37 gO₃/gDOC) under ozone/PFA, (c) different oxidation processes in the treated wastewater effluent. Experimental conditions: [Pharmaceutical]₀ = C₀ + 1 μg.L⁻¹ spiked in WW, with C₀ the initial concentration of the compound in the WW effluent, reaction time = 60 min, initial pH = 7.88 ± 0.10, 20.0°C, and UV-C fluence = 5.03 ± 0.01 W/m² = 2.33 ± 0.03 × 10⁻⁷ Einstein.L⁻¹.s⁻¹. Error bars represent the standard deviation from triplicate samples. 234

Figure V. 2: Principal component analysis (PCA) of the 30 pharmaceuticals oxidized at laboratory scale by different oxidation processes: score plot of pharmaceuticals (left) and variables (right) for the second or first and third principal components (PCs). The direction of the arrows shows the correlations of variables (single compounds) with given PCs. Ellipses delimit 95% of samples for each group assuming a t-distribution. 235

Figure V. 3: Range of LogP values of each group of pharmaceuticals derived from PCA of removal values by different oxidation processes at the laboratory scale. 242

Figure V. 4: Average removal rates (%) of each group of pharmaceuticals by different oxidation processes as a function of PFA dose (mg.L⁻¹), specific ozone dose (gO₃/gDOC) in the tested wastewater effluent. Error bars indicate one standard deviation of OMP elimination levels in each group. 244

Figure V. 5: Removal rates of pharmaceuticals in WW treated by PFA at 5 and 10 mg.L⁻¹ at laboratory and pilot-scale (26 compounds in common). 248

Figure V. 6: Clusters from principal component analysis (PCA) of the 28 pharmaceuticals oxidized at pilot scale by different oxidation processes: score plot of cases (left) and variables (right) for the second or first and third principal components (PCs). The direction of the arrows shows the correlations of variables (single compounds) with given PCs. 250

Figure V. 7: Average removal rates (%) of each group of pharmaceuticals by different oxidation processes as a function of specific PFA dose (mg.L⁻¹), ozone dose (gO₃/gDOC) in nitrified wastewater effluent at pilot scale (Seine Centre WWTP). The hatched histograms correspond

to the results with UV-C photolysis. Error bars indicate one standard deviation of pharmaceutical removal levels in each group. 251

Figure V. 8: comparison between PFA-based advanced oxidation processes (a = UV-C based AOPs and b = UV-C and ozone-based AOPs with $[PFA \text{ or } H_2O_2] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$) for the removal of 28 pharmaceuticals spiked in nitrified wastewater at pilot scale in the presence or not of UV-C photolysis. The hatched histograms correspond to the results with UV-C photolysis. Experimental conditions: $[Pharmaceutical]_0 = C_0 + 1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ spiked in nitrified wastewater effluent, with C_0 the initial concentration of the compound in the WW effluent, hydraulic retention time = $\sim 12 \text{ min}$, initial pH = 6.91 ± 0.11 , and UV intensity = 110 W 261

Figure V. 9: Quantification of nine transformation products produced at laboratory scale during the oxidation of 30 pharmaceuticals spiked in treated WW under PFA at three doses: 5, 10 and 100 mg.L^{-1} , with results at 0 mg.L^{-1} which correspond to those of the nitrified WW. Experimental conditions: $[Pharmaceutical]_0 = C_0 + 1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ spiked in WW, with C_0 the initial concentration of the compound in the WW effluent, reaction time = 60 min , initial pH = 7.88 ± 0.10 , 20.0°C , and UV-C fluence = $5.03 \pm 0.01 \text{ W/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Error bars represent the standard deviation from triplicate samples. 267

Figure V. 10: Quantification of nine transformation products produced during the oxidation of 30 pharmaceuticals spiked in treated WW under. Experimental conditions: PFA (10 mg.L^{-1}), ozone ($0.19 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$), ozone/PFA (10 mg.L^{-1} of PFA, $0.37 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$) and UV-C/PFA (10 mg.L^{-1} of PFA, $5.03 \pm 0.01 \text{ W/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Experimental conditions: $[Pharmaceutical]_0 = C_0 + 1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ spiked in treated WW, with C_0 the initial concentration of the compound in the WW effluent, reaction time = 60 min , initial pH = 7.88 ± 0.10 , 20.0°C , and UV-C fluence = . Error bars represent the standard deviation from triplicate samples. 268

Figure V. 11: Quantification of 8 transformation products produced at pilot scale during the oxidation of 28 pharmaceuticals spiked in nitrified WW different oxidation processes. Experimental conditions: $[Pharmaceutical]_0 = C_0 + 1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ spiked in nitrified wastewater effluent, with C_0 the initial concentration of the compound in the WW effluent, hydraulic retention time = $11.38 \text{ min} = \sim 12 \text{ min}$, initial pH = 6.91 ± 0.11 , and UV intensity = 110 W . Error bars represent the standard deviation from at least duplicate samples. 270

LISTE DES TABLEAUX

Table 1 : Critères d'évaluation et classement de la qualité des eaux intérieures de baignade (Journal officiel de l'Union européenne).	29
Table 2 : Liste des substances indicatrices suisse.	34
Table I. 1 : Potentiels d'oxydo-réduction (ou potentiel rédox) de différents désinfectants (pH 7, 25°C et 1 atm) (C. Zhang et al., 2018).	46
Table I. 2 : Constantes cinétiques (k) et temps de demi-vie ($t_{1/2}$) de décomposition du PFA et du PAA. k en $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour l'ordre zéro et min^{-1} pour le 1 ^{er} ordre (Luukkonen et al., 2015).....	51
Table I. 3 : Potentiels redox et constantes cinétiques de réactivité de radicaux sous les POA avec les composés organiques (Zhang and Huang, 2020).	57
Table I. 4 : Synthèse sur les avantages et les inconvénients des procédés d'oxydation étudiés	59
Table I. 5 : Synthèse des études sur l'oxydation des micropolluants organiques par les peracides (PFA et PAA) dans l'eau ultra pure.	71
Table I. 6 : Synthèse des études sur l'oxydation des résidus pharmaceutiques par UV/PAA dans l'eau ultra pure.	80
Table I. 7 : Abattement des composés pharmaceutiques par le PFA et le PAA dans les eaux résiduaires urbaines, LD = limite de détection.....	99
Table I. 8 : DBPs formés pendant la désinfection des ERU par le PAA. EP : Echelle Pilote, EI : Echelle Industrielle, EL : Echelle Laboratoire, NR : Non Répertoire ((Domínguez Henao et al., 2018c).....	103
Table II. 1 : Méthodes analytiques pour les paramètres globaux de l'eau résiduaire urbaine.	136
Table II. 2 : Paramètres de fonctionnement pour la détection de composés organiques modèles et pharmaceutiques par la HPLC-DAD.....	140
Table II. 3 : Listes des résidus (micropolluants) pharmaceutiques analysés au cours de ce travail. LQ = limite de quantification.	142
Table III. 1. Monitoring of the removal (in %) of benzenethiol and 3-mercaptophenol by PFA. Experimental conditions: [compound] ₀ = 5, 50, and 500 μM , [PFA] ₀ = 500 μM , in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.0 and 20.0°C.	168

Table III. 2. Second-order rate constants (k_{app} , $M^{-1}.s^{-1}$) of model organic and pharmaceuticals oxidation by PFA. Experimental conditions: $[compound]_0 = 1 \mu M$, $[PFA]_0 = 500 \mu M$. k_{PAA} from Kim &Huang (2021) at pH 5.0 and 22.0°C.....	169
Table III. 3. Reactive sites of the studied organic compounds with the possible pathways and produced transformation products for PFA oxidation, from the most reactive (1) to the least reactive (4) site (based on kinetic constants shown in Table III. 2).....	182
Table IV. 1: Pseudo-first-order rate constant (k_{obs} , min^{-1}) of pharmaceuticals under PFA (data from Nabintu Kajoka et al., (2023)), UV-C/PFA, UV-C/H ₂ O ₂ , and UV-C alone (this work).	203

Table IV. 2: Quantification of the contribution of each reactive species under UV-C/PFA (calculation based on Eq IV. 1 and Eq IV. 2).	210
Table IV. 3: Wastewater effluent quality from the Seine Valenton WWTP (value = mean \pm standard deviation (SD) over three samples).	216
Table IV. 4: Summary of the quality parameters of the nitrified wastewater effluent from Seine Centre WWTP (value = mean \pm standard deviation (SD) over three analysis).	218
Table V. 1: Summary of the physico-chemical quality parameters of treated wastewater effluents from Seine Valenton and nitrified wastewater effluents (from Seine Centre WWTP), both after being spiked by pharmaceuticals and before oxidation experiment.	249

Table V. 2: Average removal rates of the 28 pharmaceuticals by UV-C photolysis, PFA and UV-C/PFA (at 3 doses), H ₂ O ₂ and UV-C/H ₂ O ₂ (at 3 doses). Experimental conditions: $[Pharmaceutical]_0 = C_0 + 1 \mu g.L^{-1}$ spiked in nitrified wastewater effluent, with C_0 the initial concentration of the pharmaceutical in the WW effluent, hydraulic retention time = 11.38 min = \sim 12 min, initial pH = 6.91 ± 0.11 , and UV intensity = 110 W. The colors are based on the average removal rates of pharmaceuticals as evidenced by the legend below the table.	254
---	-----

Table V. 3: Average removal rates of each 28 pharmaceuticals by UV-C photolysis, ozone (5 doses), UV-C/ozone (5 doses), ozone/PFA (4 ozone doses), UV-C/ozone/PFA (4 ozone doses), H ₂ O ₂ and UV-C/H ₂ O ₂ (4 ozone doses). Experimental conditions: $[Pharmaceutical]_0 = C_0 + 1 \mu g.L^{-1}$ spiked in nitrified wastewater effluent, with C_0 the initial concentration of the compound in the WW effluent, $[PFA \text{ or } H_2O_2]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, hydraulic retention time = 11.38 min = \sim 12 min, initial pH = 6.91 ± 0.11 , and UV intensity = 110 W. The white	
--	--

boxes correspond to no values (NA = not available). The colors are based on the removal rates of pharmaceuticals as evidenced by the legend below the table. 258

Table V. 4: Transformation products investigated during the oxidation of pharmaceuticals spiked in WW by various oxidation processes..... 265

LISTE DES ANNEXES

Annexe-I. 1 : Constantes cinétiques de réaction entre l’ozone ou le radical OH [□] pour différents composés pharmaceutiques	307
Annexe-II. 1 : Courbes de calibration pour le dosage du PFA (à gauche pour le spectrophotomètre LEESU et à droite pour le spectrophotomètre du SIAAP).	318
Annexe-II. 2 : Courbes de calibration pour le dosage du PAA (LEESU).....	318
Annexe-II. 3 : Courbes de calibration pour le dosage du H ₂ O ₂ (à gauche pour le spectrophotomètre LEESU et à droite pour le spectrophotomètre du SIAAP).....	318
Annexe-II. 4 : Paramètres analytiques des étalons internes d’extraction et d’analyses pour la quantification des composés pharmaceutiques en UPLC-MS/MS. Les deux composés en gras sont les étalons d’extraction.	319
Annexe-II. 5 : Paramètres analytiques des réactions multiples (MRM) pour la quantification des composés pharmaceutiques en UPLC-MS/MS.	319
Annexe-III. 1: Species distribution of performic acid (A), lidocaine (B), diclofenac (C), carbonates (D) and phosphate (E) ions.	322
Annexe-III. 2: Reactions of PFA decomposition and rate constants used in kinetic modeling.	323
Annexe-III. 3: Tentative kinetic modeling (performed in COPASI software) of PFA autodecomposition in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at various initial pH levels. [PFA] ₀ = 1.8 ± 0.3 mg.L ⁻¹ (29 μM).	323
Annexe-III. 4: Stability of three model organic compounds over 1h, PBS at pH 7.0, 20 ± 1°C, [model compound] ₀ = 0.5; 1 and 5 μM.	324
Annexe-III. 5: Parameters regarding the identification of TPs as elucidated by UPLC-IMS-QTOF (level of confidence according to Schymanski et al.,(2015)). For the second level of confidence, the related reference in the literature is added in small letters. TP mean that the compound is an oxidation byproduct.	325
Annexe-III. 6: HRMS spectra of organic compounds and their observed oxidation byproducts obtained in HDMS ^E mode in low (first) and high (second) collision energy.	331
Annexe-IV. 1: Parameters regarding the identification of transformation products (TPs) as elucidated by UPLC-IMS-QTOF (level of confidence according to Schymanski et al., (2015)). For the second level of confidence, the related reference in the literature is added in small letters. Process = 1 is for PFA alone and 2 for UV-C/PFA.	349

Annexe-IV. 2: HRMS spectra of organic compounds and their observed oxidation byproducts obtained in HDMS^E mode in low (first) and high (second) collision energy. 354

Annexe-V. 1 : Average removal levels of each 28 pharmaceuticals as a function of (a) low PFA dose (mg.L^{-1}), (b) H_2O_2 dose, (c) ozone dose and (d) comparison between ozone/PFA and ozone/ H_2O_2 at $0.14 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$. The hatched histograms correspond to the results with UV-C photolysis. Experimental conditions: $[\text{Pharmaceutical}]_0 = C_0 + 1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ spiked in nitrified wastewater effluent, with C_0 the initial concentration of the compound in the WW effluent, hydraulic retention time = $11.38 \text{ min} = \sim 12 \text{ min}$, initial $\text{pH} = 6.91 \pm 0.11$, and UV intensity = 110 W . Error bars represent the standard deviation from at least duplicate samples. 380

LISTE DES ABREVIATIONS

STEU : Stations de traitement des eaux usées ou des eaux résiduaires urbaines

ERU : eaux résiduaires urbaines

PFA : Acide Performique

PAA : Acide Peracétique

AA : Acide Acétique

AF : Acide Formique

PPA : Acide Perpionique

OH• : Radical Hydroxyle

O₃ : Ozone

MPO : Micropolluant organique

DBPs : Sous-produits de désinfection, en anglais « Dinsenfion By-Products »

MES : Matières en Suspension

COD : Carbone Organique Dissous

MOD : Matière Organique Dissoute

MON : Matière Organique Naturelle

C×t : concentration en désinfectant *x* temps de contact

ROS : Espèces oxygénées réactives, en anglais « Reactive Oxygen Species »

M : Molarité ou mol.L⁻¹

E. Coli : *Escherichia Coli*

TBA : Ter-Butanol

EtOH : Ethanol

AOX : Produits Organohalogéné Adsorbable ou composés halogénés totaux

[X] : concentration d'un composé X

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications

- Christelle Nabintu Kajoka, Johnny Gasperi, Stephan Brosillon, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux, 2023. **Reactivity of performic acid with organic and inorganic compounds: from oxidation kinetic to reaction pathways**, ES&T water, DOI: 10.1021/acsestwater.3c00279.
- Christelle Nabintu Kajoka, Stephan Brosillon, Corine Reibel, Yacine Khadija Diop, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Marcos Oliveira, Johnny Gasperi, Julien Le Roux., 2023. **Removal of pharmaceuticals through UV/Performic Acid advanced oxidation: kinetics, and identification of reactive species**, soumis dans Chemical Engineering Journal.

Communications internationales

- Christelle Nabintu Kajoka, Stephan Brosillon, Johnny Gasperi, Yacine Khadija Diop, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux. **Unveiling the Potential of Performic Acid and UV Combination for Enhanced Elimination of pharmaceutical Micropollutants. Gordon Research Conference 2023, Jul 2023, Boston, USA.** (Poster)
- Christelle Nabintu Kajoka, Stephan Brosillon, Johnny Gasperi, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux. **Investigating the Reactivity of Performic Acid with Pharmaceutical Micropollutants: A Comprehensive Study of Oxidation Kinetics and Reaction Pathways. Gordon Research Seminar 2023, Jul 2023, Boston, USA.** (Poster)
- Christelle Nabintu Kajoka, Stephan Brosillon, Johnny Gasperi, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux. **Organic Micropollutants Removal through Performic Acid-UV Photolysis: kinetics and wastewater matrix influence. 26th International Ozone Association Conference 2023, Jul 2023, Milan, Italy.** (Communication orale)
- Christelle Nabintu Kajoka, Johnny Gasperi, Stephan Brosillon, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux. **Reactivity of performic acid with organic**

micropollutants and model compounds. 12th Micropol & Ecohazard Conference 2022, Jun 2022, Santiago de Compostela, Spain. (Communication orale)

- Christelle Nabintu Kajoka, Julien Le Roux, Stephan Brosillon, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Johnny Gasperi. **Réactivité de composés organiques et inorganiques avec l'acide performique. 14ème congrès international du GRUTTEE, Mar 2022, Toulouse, France.** (Communication orale)

Communications nationales

- Christelle Nabintu Kajoka, Maolida Nihemaiti, Nina Huynh, Johnny Gasperi, Stephan Brosillon, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux. **Désinfection des eaux usées traitées par l'acide performique et sa réactivité avec les composés organiques. Journées Information Eaux (JIE), Oct 2022, Poitiers, France.** (Communication orale)

INTRODUCTION GENERALE

La baignade en milieu aquatique, en particulier en rivière, associée au bon état des masses d'eau, regagne en popularité ces dernières années. Elle nécessite de prendre des précautions particulières pour garantir la sécurité des baigneurs d'une part tout en préservant l'intégrité des écosystèmes aquatiques d'autre part. Des évolutions réglementaires, associées à la mise en place de traitements innovants des rejets en eaux résiduaires urbaines sont alors nécessaires, ainsi qu'un suivi avancé de l'incidence de ces rejets de stations d'épuration (STEU) sur la qualité de l'eau. De plus, les écosystèmes aquatiques, tels que les zones côtières, les cours d'eau et les fleuves, sont particulièrement sensibles aux perturbations environnementales, exigeant une vigilance constante pour leur conservation.

I. Réglementation sur les eaux de baignade

Dans les zones de baignade, les rejets d'ERU sont soumis à une réglementation spécifique qui fixe les limites microbiologiques visant à préserver la santé des baigneurs. A cet effet, la directive européenne 2006/7/EC classe les eaux de baignade en fonction de leur qualité (Table 1), en utilisant les *Escherichia coli* (Hong et al., 2021) et les *entérocoques intestinaux* comme des indicateurs de contamination fécale. Chaque année, les états membres de l'Union Européenne (UE) mettent en place des mesures appropriées visant à améliorer la qualité des eaux de baignade, avec pour objectif d'atteindre le classement "excellent" ou "bon". La désinfection des ERU vise donc à garantir au moins une qualité « suffisante » aux ERU traitées et rejetées dans les zones de baignade.

Table 1 : Critères d'évaluation et classement de la qualité des eaux intérieures de baignade (Journal officiel de l'Union européenne).

Paramètre (UFC/100mL)	Excellente qualité	Bonne qualité	Qualité suffisante	
Entérocoques intestinaux	200 (*)	400 (*)	330 (**)	Évaluation au 95 ^e percentile (*) et au 90 ^e percentile (**)
<i>Escherichia coli</i>	500 (*)	1000 (*)	900 (**)	

Pour désinfecter les eaux issues de STEU et ainsi se conformer à la réglementation, l'ozonation est le procédé le plus utilisé depuis plusieurs décennies. Cependant, la formation possible de sous-produits de désinfection (en anglais, disinfection by-products, DBPs) tels que les bromates

et les N-nitrosamines (Kharel et al., 2020), qui sont à la fois reprotoxiques, mutagènes et cancérigènes, a motivé la recherche de solutions alternatives générant moins de DBPs. Parmi les procédés alternatifs, on retrouve l'irradiation aux ultraviolets (UV) ou l'utilisation de peracides (acides performique, PFA et peracétique, PAA). Cependant, l'irradiation aux UV présente des limitations d'efficacité essentiellement en raison des propriétés optiques de l'effluent, notamment la présence de matières en suspension (MES) et de matières organiques dissoutes (MOD) (Gehr et al., 2003; Domínguez Henao et al., 2018c).

La tenue des Jeux olympiques et paralympiques à Paris en 2024 et l'ouverture prévue de sites de baignade en Seine et Marne ajoutent une dimension cruciale à la problématique de baignade, notamment en ce qui concerne la désinfection des ERU traitées et rejetées en amont de ces sites. Les différentes technologies envisageables pour mettre en œuvre cette désinfection ont fait l'objet d'une étude de faisabilité au SIAAP (Service Public de l'Assainissement Francilien). Parmi les techniques étudiées, la désinfection chimique et en particulier l'utilisation de l'acide performique (PFA) est apparue comme la solution la plus acceptable sur le plan technique et économique. C'est ainsi que le SIAAP a mené des études sur la désinfection chimique des ERU traitées et rejetées dans la Seine de 2017 à 2019 en utilisant le PFA (Rocher and Azimi, 2021). Les résultats encourageants issus de ces expérimentations réalisées à l'échelle laboratoire et industrielle, ont permis de mettre en évidence les performances et les limites du PFA en tant que désinfectant pour les ERU en traitement tertiaire (avancé). Ces résultats sont en accord avec les études précédentes qui ont démontré l'efficacité du PFA et du PAA dans la désinfection des ERU notamment, pour l'élimination des indicateurs de contamination fécale contenus dans les eaux provenant de déversoirs d'orage (Chhetri et al., 2014), ainsi que du traitement primaire (Gehr et al., 2009), secondaire (Dell'Erba et al., 2007; Karpova et al., 2013) et tertiaire (Luukkonen et al., 2015).

La Figure 1 illustre l'utilisation du système DesinFix® (système de désinfection au PFA) pour la désinfection des ERU destinées à être rejetées dans une zone de baignade, pour les eaux de process, d'irrigation et pour l'élimination de biofilms en Europe (Italie, Finlande, Danemark, Allemagne).

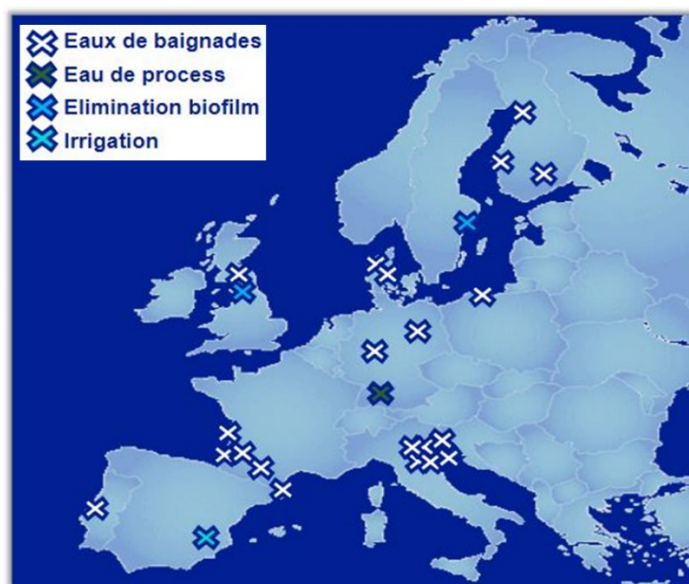


Figure 1 : Références européennes pour l'utilisation du système DesinFix® en désinfection des eaux résiduaires urbaines.

En France, dans le cadre de l'amélioration de la qualité des rejets des ERU destinées à la baignade, quatre sites sont équipés d'un procédé DesinFix® : Valenton (6.10^6 m³/j), Île d'Oléron (400 m³/J), Biarritz (2.10^4 - 6.10^4 m³/J) et Sainte-Marie-la-Mer (4000 m³/J) (Figure 2). Cependant, dans la littérature, il n'y a pas d'informations sur le nombre de STEU utilisant le PAA pour la désinfection des ERU.

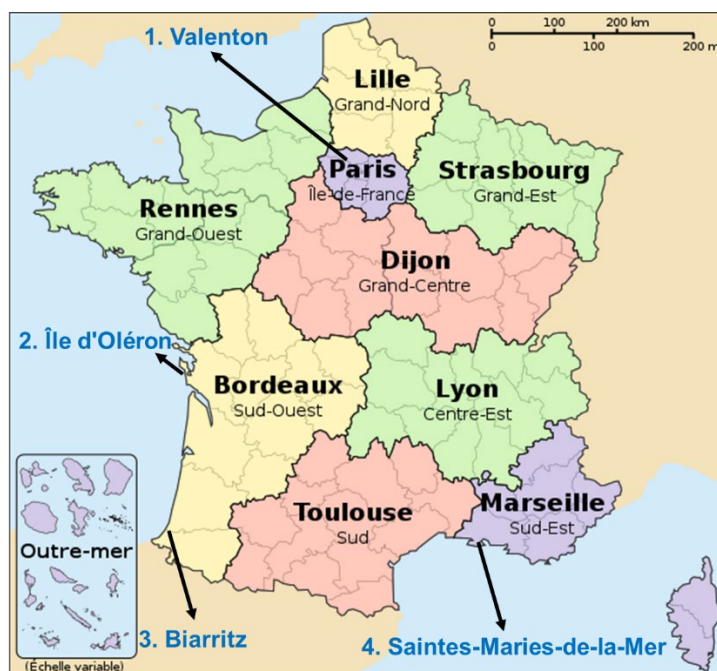


Figure 2 : Les STEU utilisant le système DesinFix® pour la désinfection des eaux résiduaires urbaines en France.

II. Réglementation sur les micropolluants organiques dans les eaux usées

En plus de la problématique microbiologique dans les cours d'eau, la pollution chimique génère également des inquiétudes. Près de 400 millions de tonnes de produits organiques de synthèse sont fabriquées chaque année dans le monde avec une consommation de 100 000 tonnes de médicaments dédiés à la santé humaine, ce qui équivaut à environ 15 g par personne et par an (Onema-Ineris, 2008). En 2012, la consommation moyenne de médicaments par personne en France était de 48 boîtes (Baures and Harpet, 2023). Une grande partie des résidus de ces médicaments se retrouve dans les ERU à travers les urines et les fèces, puis se propage dans les STEU par effet de cascade. Les STEU éliminent partiellement les résidus de médicaments présents dans les rejets domestiques et industriels, ce qui entraîne leur présence dans le milieu naturel. Depuis plusieurs années, la présence de micropolluants organiques (MPOs) et en particulier les résidus pharmaceutiques, dans les eaux de surface et les ERU demeure un enjeu majeur, suscitant de nombreuses recherches entre scientifiques et opérateurs de STEU afin de réduire l'apport des STEU en MPOs dans le milieu aquatique. Les risques sanitaires et écotoxicologiques des MPOs restent encore peu étudiés, et il est connu que même à de faibles concentrations (de l'ordre de ng.L^{-1} à $\mu\text{g.L}^{-1}$), certains MPOs peuvent avoir des effets néfastes sur certains organismes aquatiques sensibles. Ils peuvent être cancérigènes, mutagènes, reprotoxiques, et perturbateurs endocriniens, influençant notamment la croissance et la reproduction des poissons ou des amphibiens, contribuant à la féminisation de poissons mâles, endommageant le système nerveux des animaux aquatiques, ou entravant la photosynthèse des algues (Abegglen and Siegrist, 2012). C'est pourquoi, en plus de la qualité de baignade, les autorités imposent des règles de qualité ou de suivi de différentes molécules chimiques et des évolutions de cette réglementation sont en discussion au niveau européen face à l'augmentation de la présence de ces molécules dans le milieu naturel.

En réponse à l'augmentation de l'utilisation de molécules chimiques et à leur nombre croissant sur le marché européen, l'UE a adopté en 2000 la Directive-Cadre sur l'Eau (DCE : 2000/60/CE) dans le but de restaurer la qualité chimique, biologique et physique des rivières, des lacs, des eaux souterraines et du littoral. Cette directive définit 33 molécules prioritaires à surveiller dans les cours d'eau. En 2013, la directive 2013/39/UE a modifié la DCE, fixant comme objectifs la préservation et la restauration des masses d'eau superficielles et souterraines d'ici 2015 (CE, 2013) et ajoutant 12 nouvelles molécules prioritaires à la liste précédente des 33 molécules. La

Directive Cadre Européenne 2009/128/CE, relative à l'utilisation durable des produits phytosanitaires (pesticides), a permis d'établir un cadre juridique commun au niveau européen pour parvenir à une utilisation durable des pesticides, conduisant à la création du plan Ecophyto en France. Cette directive ne concerne que les produits phytosanitaires. La réglementation REACH vise quant à elle à réduire à la source la pollution des cours d'eau en mettant en place des restrictions ou des interdictions d'utilisation de certaines molécules chimiques (Barrault and Dumas, 2016). Jusqu'à présent, il n'existe pas en France de texte réglementaire spécifique à la terminologie "micropolluant" qui fixe des exigences quantitatives pour les rejets des ERU. Par micropolluant, on entend une variété de composés fortement concentrés (mg.L^{-1} dans l'eau), y compris les molécules pharmaceutiques, les perturbateurs endocriniens, les produits d'entretien, rejetées dans l'eau, dans le sol et dans l'air par des activités anthropiques et qui peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Ces composés diffèrent des « macropolluants » par leurs faibles concentrations dans les eaux, qui va du $\mu\text{g.L}^{-1}$ au pg.L^{-1} (Mulder et al., 2015). Cependant, le "plan national micropolluants" en France, élaboré pour la période 2016-2021, vise à répondre aux objectifs de bon état chimique des masses d'eau fixés par la DCE, en réduisant les émissions de polluants afin de préserver la qualité de l'eau et la biodiversité. Ce plan national micropolluants vise trois objectifs principaux : la réduction des émissions de micropolluants présents dans les eaux et les milieux aquatiques, la consolidation des connaissances sur la nature, l'origine et les impacts de la micropollution, et l'établissement de listes hiérarchisées de polluants sur lesquels agir. L'action de recherche et de réduction des rejets de molécules dangereuses dans l'eau (RSDE) par les installations classées, lancée en France en 2002, contribue également à une meilleure identification des molécules dangereuses, à leur réduction ou élimination dans les rejets d'eau. En Suisse, afin de limiter le transfert de micropolluants vers le milieu naturel, une réglementation (loi LEaux, RS 814.20) impose aux STEU un abattement moyen supérieur à 80% pour 6 molécules indicatrices parmi une liste de 12 molécules (Table 2) à surveiller.

Ces molécules comprennent des substances pharmaceutiques, des biocides et des agents anticorrosion (Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014). Cette réglementation vise à assurer l'élimination d'une large gamme de micropolluants organiques et à améliorer la qualité des effluents et donc du milieu naturel récepteur. Ces 12 molécules ont été sélectionnées en raison de leurs gammes de propriétés physico-chimiques spécifiques et de leur capacité à être éliminées efficacement par le traitement avancé, contrairement aux traitements conventionnels.

Table 2 : Liste des substances indicatrices suisse.

Molécule	Usage
Amisulpride	Pharmaceutique
Benzotriazole	Anticorrosif
Candésartan	Pharmaceutique
Carbamazépine	Pharmaceutique
Citalopram	Pharmaceutique
Clarithromycine	Pharmaceutique
Diclofénac	Pharmaceutique
Hydrochlorothiazide	Pharmaceutique
Irbésartan	Pharmaceutique
Mécoprop	Biocide
Métoprolol	Pharmaceutique
Venlafaxine	Pharmaceutique

A l'échelle européenne, une révision législative est en cours pour intégrer les micropolluants dans les objectifs de préservation de la masse d'eau (TORVALDS, 2023). Cette initiative prévoit l'établissement de nouvelles limites pour les micropolluants, en mettant particulièrement l'accent sur les produits pharmaceutiques et les produits de soins personnels, qui sont les principales sources de ces substances nocives. Conformément à cette législation, les ERU seront soumises à un traitement supplémentaire visant à éliminer un large spectre de micropolluants. Ce traitement devra être en place d'ici le 31 décembre 2035 pour toutes les stations d'épuration traitant plus de 100 000 équivalent-habitants (EH). Ce traitement quaternaire sera principalement axé sur les micropolluants organiques, qui constituent une part significative de la pollution et pour lesquels des technologies d'élimination existent déjà.

Bien qu'il existe de nombreux procédés, tels que l'ozonation, la photolyse et l'utilisation de charbon actif, pour éliminer les MPOs, leur utilisation pour le traitement des ERU reste limitée. Au-delà des DBPs formés en ozonation et la qualité de l'eau qui limitent l'utilisation de ces deux procédés, l'utilisation du charbon actif est aussi limitée à cause de sa faible capacité à éliminer les composés modérément sorbables (les composés légèrement hydrophobes ($2,5 < \log Kow < 4$) et hydrophiles ($\log Kow < 2,5$)) (Mailler, 2015). Par ailleurs, malgré la mise en place des unités de désinfection au PFA dans différentes STEU en Europe, très peu

d'études ont évalué leur potentielle contribution à l'élimination des MPOs (Maurício et al., 2020; Ragazzo et al., 2020).

III. Objectifs de la thèse et organisation du manuscrit

Dans cette perspective, des études ont été menées dans le cadre de cette thèse (2020-2023) afin d'évaluer le potentiel du PFA pour l'élimination des MPOs présents dans les ERU. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains en Ile-de-France), où le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) et le SIAAP, en partenariat avec l'Institut Européen des Membranes, le Laboratoire Eau et Environnement (LEE), étudient depuis 2008, le comportement et l'élimination des polluants prioritaires et d'autres substances émergentes par différents procédés (charbon actif et couplage charbon actif/ozonation) dans les STEU.

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier la chimie du PFA et comprendre sa réactivité avec différents composés organiques et inorganiques présents dans les ERU (Figure 3).

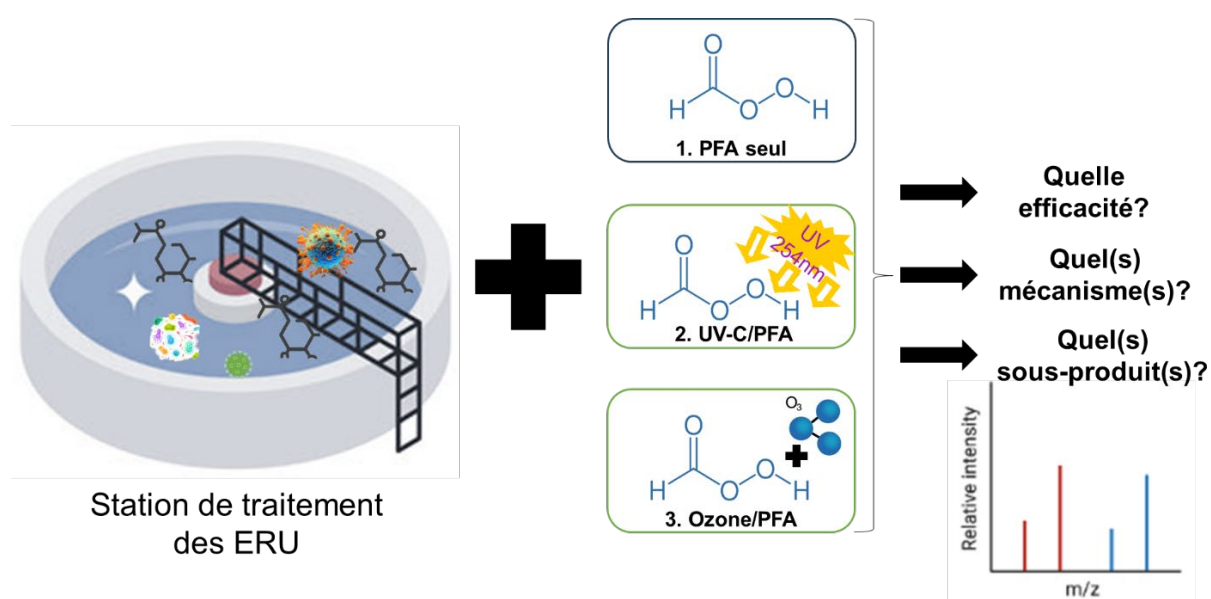


Figure 3 : Structuration scientifique de la mise en place des procédés d'oxydation (avancée) utilisant le PFA pour l'élimination des micropolluants pharmaceutiques dans les eaux résiduaires urbaines.

Par ailleurs, la solution de PFA contient toujours une quantité non négligeable de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Un objectif secondaire de cette étude est donc également d'évaluer comment valoriser au mieux ce résiduel d' H_2O_2 en tant qu'oxydant secondaire ou précurseur de

radicaux lors de différents procédés d'oxydation (avancée). Pour cela, ce manuscrit s'articule autour de six chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur la chimie des peracides, ainsi que de leurs réactivités avec les composés organiques et inorganiques, en mettant l'accent sur le PFA. Pour mieux comprendre les peracides, qui sont des oxydants peu connus, une section sur la chimie et la réactivité des procédés d'oxydation classiques est également présentée. Dans le cadre de l'étude sur les procédés d'oxydation avancée basés sur le PFA, ce dernier est couplé avec d'autres oxydants pour améliorer sa capacité à éliminer différents MPOs et pour la valorisation du H₂O₂ contenu dans les solutions de PFA sous forme des radicaux réactifs. La fin de ce chapitre s'attache à la formation de sous-produits d'oxydation, l'évaluation de l'écotoxicité de l'effluent traité par différents procédés d'oxydation, ainsi que l'étude de l'application des peracides et de l'ozone comme traitement tertiaire dans les STEU.
- Le deuxième chapitre décrit les matériels et méthodes utilisés pour la fabrication du PFA et le dosage de tous les oxydants étudiés. Il détaille également toutes les expérimentations mises en œuvre pour évaluer la stabilité des peracides, la cinétique de réaction des composés organiques par le PFA, ainsi que la consommation du PFA par différentes molécules organiques et inorganiques. Toutes les expérimentations de dégradation des micropolluants pharmaceutiques à l'échelle laboratoire et pilote (semi-industrielle) dans les ERU sont présentées, de même que toutes les méthodes d'analyse utilisées. Le fractionnement de la matière organique dissoute par différentes résines est également décrit, ainsi que toutes les expérimentations associées qui ont permis d'améliorer la compréhension des interactions entre la matière organique dissoute et le PFA.
- Le troisième chapitre décrit les résultats de la réactivité du PFA avec les composés organiques et inorganiques, ainsi que la détermination des constantes d'autodécomposition du PFA dans une matrice synthétique (eau ultrapure) et les constantes de réaction des composés organiques avec le PFA. Le rôle du pH sur la spéciation du PFA et sa réactivité avec les micropolluants pharmaceutiques est évalué, et certains mécanismes d'oxydation sont présentés. Nous avons également évalué les abattements de sept micropolluants pharmaceutiques dans les ERU.

- Le quatrième chapitre étudie l'impact de la photolyse UV-C sur la décomposition du PFA et son influence sur la dégradation des micropolluants pharmaceutiques qui sont peu réactifs avec le PFA seul. Les constantes cinétiques de réaction entre les composés pharmaceutiques et le PFA couplé à la photolyse UV-C sont présentées, et les abattements dans les ERU sont comparés aux résultats obtenus avec le PFA seul (chapitre 3). Le rôle du pH sur la spéciation du PFA et sa réactivité est à nouveau étudié lorsque le PFA est couplé à la photolyse UV-C. De plus, la contribution de différents radicaux sur l'oxydation des micropolluants pharmaceutiques est également explorée et quantifiée. Le rôle de l' H_2O_2 contenu dans la solution de PFA dans la production des radicaux est évalué ainsi que son impact sur l'élimination des composés pharmaceutiques par le couplage UV-C/PFA. Ce chapitre évalue enfin l'influence de la matière organique dissoute et ses différentes fractions sur l'oxydation des micropolluants pharmaceutiques par le PFA et lors du couplage UV-C/PFA.
- Le cinquième chapitre évalue à travers une double approche - continue à l'échelle pilote et en batch à l'échelle laboratoire - l'oxydation de 32 résidus (micropolluants) pharmaceutiques par le PFA seul, l'ozone, l' H_2O_2 et les combinaisons de ces différents procédés. Certains sous-produits d'oxydation formés ont été recherchés.
- Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit présente les principaux résultats de cette thèse, ainsi que les applications pratiques, les limites et les perspectives de recherche.

CHAPITRE I – ETAT DE L’ART

SOMMAIRE

CHAPITRE I – ETAT DE L’ART	39
INTRODUCTION.....	43
I. CHIMIE DES OXYDANTS	43
I.1 L’ozone et le radical hydroxyle	43
I.2 Les peracides : l’acide peracétique (PAA) et l’acide performique (PFA).....	47
I.3 Les procédés d’oxydation avancée basés sur la production des radicaux hydroxyles 51	
I.3.1 UV/H ₂ O ₂	52
I.3.2 Peroxone (ozone/H ₂ O ₂).....	54
I.3.3 UV/ozone	55
I.3.4 UV/Peracides (PAA).....	56
II. REACTIVITE DES OXYDANTS AVEC LES MICROPOLLUANTS DANS L’EAU ULTRA PURE	60
II.1 Dégradation des composés pharmaceutiques par l’ozone et le radical hydroxyle	60
II.2 Dégradation des composés pharmaceutiques par l’acide performique et l’acide peracétique	64
II.3 Dégradation des composés pharmaceutiques par les procédés d’oxydation avancée basés sur la production des radicaux hydroxyles	73
II.3.1 Les procédés d’oxydation avancée classiques : UV/H ₂ O ₂ , peroxone (ozone/H ₂ O ₂) et UV/ozone.....	73
II.3.2 UV/Peracides (PAA).....	75
III. REACTIVITE DES OXYDANTS AVEC LES CONSTITUANTS DE LA MATRICE AQUEUSE	81
III.1 Les matières en suspension (MES).....	81
III.2 La matière organique dissoute (MOD) et les composés inorganiques	82
IV. TRAITEMENT AVANCE DES MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX RESIDUAIRES URBAINES	87

IV.1	Oxydation de micropolluants organiques par l’ozone	88
IV.1.1	Elimination des micropolluants organiques par ozonation dans les eaux résiduaires urbaines à l’échelle laboratoire	88
IV.1.2	Mise en place du procédé d’ozonation à l’échelle industrielle	90
IV.2	Oxydation de micropolluants organiques par les procédés d’oxydation avancées basés sur la production du radical hydroxyle en traitement des eaux résiduaires urbaines	92
IV.3	Oxydation de micropolluants organiques par les peracides et leurs procédés d’oxydation avancée en traitement des eaux résiduaires urbaines	95
IV.3.1	Elimination des micropolluants organiques par les peracides dans les eaux résiduaires urbaines à l’échelle laboratoire	95
IV.3.2	Elimination des micropolluants organiques par les peracides dans les eaux résiduaires urbaines à l’échelle pilote	97
V.	FORMATION DE SOUS-PRODUITS ET ECOTOXICITE DE L’EFFLUENT TRAITE	
	100	
V.1	Les sous-produits d’oxydation par les peracides	100
V.2	Les sous-produits d’ozonation et des POA basés sur la production du radical hydroxyle	
	103	
VI.	CONCLUSION	106

INTRODUCTION

Afin de fournir l'ensemble des éléments scientifiques nécessaires à la compréhension de la capacité du PFA à réagir avec les MPOs, ce premier chapitre a pour objectif de clarifier le mécanisme de désinfection et/ou d'oxydation des divers oxydants étudiés. Il se structure autour de plusieurs aspects qui visent à mettre en évidence les limites et les avantages de l'utilisation du PFA en comparaison avec d'autres oxydants. Ce chapitre est subdivisé en six sous-chapitres, dont chaque message principal est résumé dans la Figure I. 1.

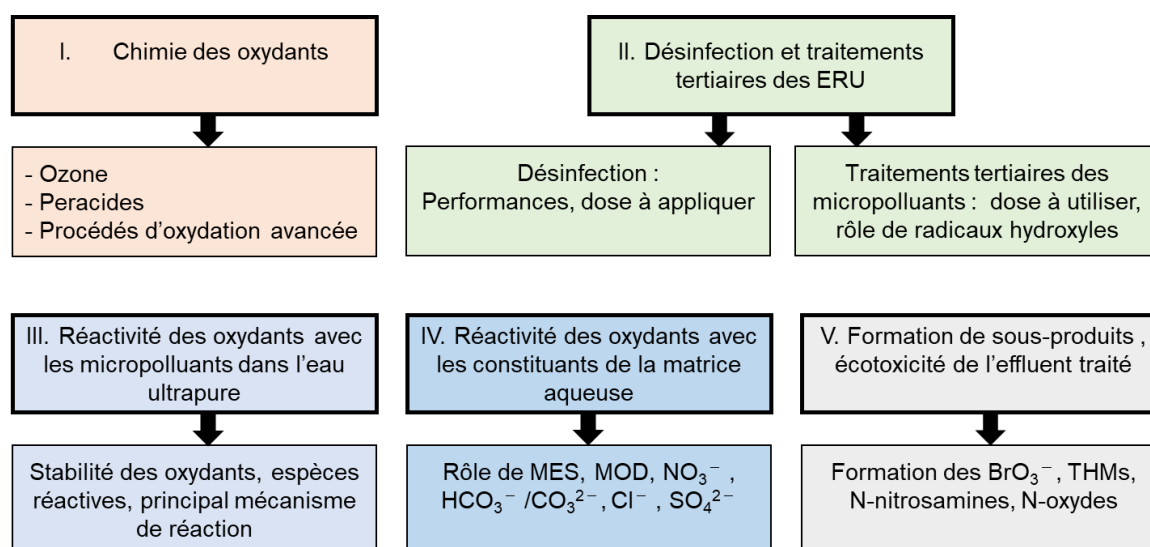


Figure I. 1: Objectifs abordés et structuration du chapitre état de l'art.

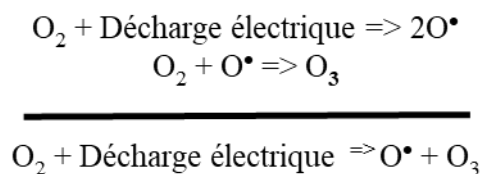
I. CHIMIE DES OXYDANTS

L'étude de la chimie de tous les oxydants abordés dans cette partie est cruciale pour comprendre comment ces réactifs se comportent, que ce soit dans de l'eau ultrapure (EUP) ou au sein d'une matrice d'ERU réelle. Cela permet d'identifier l'ensemble des espèces réactives présentes lors de l'utilisation d'un oxydant, et surtout de comprendre comment la production de ces espèces peut être optimisée.

I.1 L'ozone et le radical hydroxyle

L'ozone est une molécule composée de 3 atomes d'oxygène (O_3), un gaz très réactif qui possède une odeur caractéristique et une couleur bleu pâle. Il s'agit d'une molécule très instable et faiblement soluble dans l'eau (solubilité de 20 mg.L^{-1} à 25°C et pH 6) (Kasprzyk-Hordern et

al., 2004). En raison de son instabilité, l'ozone ne peut pas être stocké comme d'autres gaz et doit être produit lors de son application. Il peut être généré à partir de dioxygène (O₂) de l'air ambiant ou du dioxygène concentré provenant d'un concentrateur d'air ambiant ou de bouteilles sous pression. Ainsi, l'ozone peut être produit soit par photolyse (irradiations UV) soit par décharge électrique du dioxygène (Baig and Mouchet, 2010). La méthode la plus couramment utilisée pour la production d'ozone est la décharge électrique à partir de bouteilles de dioxygène pur (O₂) (Eq I. 1), surtout à l'échelle industrielle, car elle permet de produire de grandes quantités d'ozone de manière plus stable. Lors de cette méthode, un courant électrique est utilisé pour séparer les molécules de dioxygène en atomes d'oxygène (O) qui se recombinent ensuite avec d'autres molécules de dioxygène pour former de l'ozone.



Eq I. 1: Production de l'ozone sous décharge électrique.

Dans l'eau pure, à des pH neutres et basiques, l'ozone se décompose en radicaux hydroxyles (OH[•]) tout en libérant du O₂, dans une chaîne de réactions initiées par l'attaque de l'anion hydroxyde (OH⁻) (Hoigné and Bader, 1976; Guillosoy et al., 2020; Wang and Chen, 2020). Les radicaux OH[•] ainsi formés peuvent également réagir avec l'ozone dissous, catalysant ainsi la décomposition de l'ozone. La Figure I. 2 (cycle de Hoigné) montre que la vitesse de décomposition de l'ozone dans l'eau pure augmente avec le pH (Staelin and Hoigne, 1982) et la concentration en ozone, mais diminue en présence de pièges à radicaux OH[•]. La constante d'acidité (pK_a) du radical OH[•] (OH[•]/O^{•-}) est égale à 11,9 (Buxton et al., 1988), ce qui signifie que dans l'eau, cette entité radicalaire se présente majoritairement sous forme OH[•]. Dans l'eau pure (pH neutre), le temps de demi-vie de l'ozone est de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes et celui des radicaux OH[•] est estimé à moins de 70 nano secondes (Rivas et al., 2004).

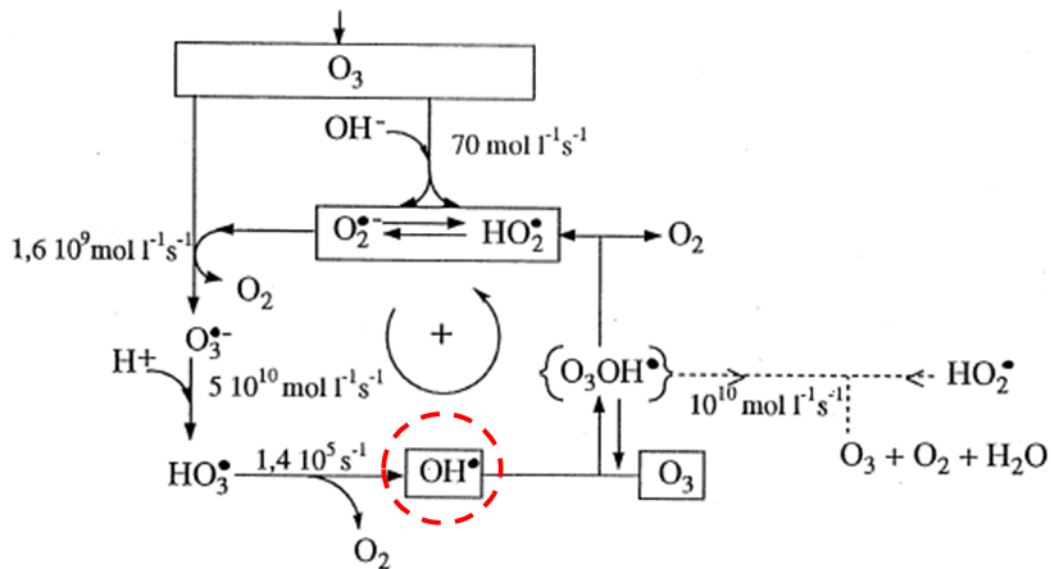


Figure I. 2 : Décomposition de l'ozone en solution aqueuse à un pH basique (Stahelin and Hoigne, 1982).

Le dosage de l'ozone dissous dans l'eau peut être réalisé soit par ampérométrie soit par des méthodes spectrophotométriques, la méthode colorimétrique au carmin d'indigo étant la plus couramment utilisée. En conditions acides, l'ozone provoque rapidement la décoloration du carmin d'indigo, et l'absorbance résultante mesurée est inversement proportionnelle à la concentration en ozone. Cette décoloration est due à la réaction entre l'ozone et la double liaison centrale du carmin d'indigo, entraînant la scission de la molécule en deux parties qui n'absorbent pas à 600 nm (Figure I. 3). La limite de détection de cette méthode se situe entre 2 et 10 $\mu\text{g d'ozone.L}^{-1}$ (0,04 et 0,21 μM), selon le spectrophotomètre utilisé.

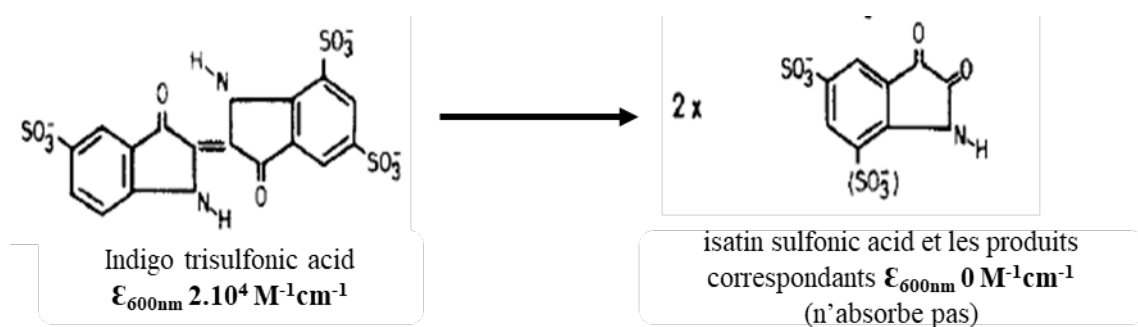


Figure I. 3 : Réaction de l'ozone sur le carmin d'indigo (Bader and Hoigné, 1981).

Pour doser le radical OH^\bullet , de très faibles quantités (0,2 à 1 μM) de la molécule sonde appelée acide para-chlorobenzoïque (pCBA) sont introduites dans la solution à analyser. Le pCBA réagit très rapidement avec le radical OH^\bullet (k de $5.10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et ne réagit pas avec l'ozone

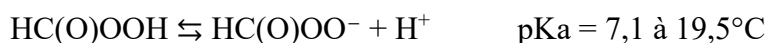
moléculaire ($k < 0,1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Rosenfeldt and Linden, 2007). En suivant la diminution de la concentration initiale de pCBA par chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur UV (à une longueur d'onde de 234 nm) ou à un spectromètre de masse, il est possible de calculer la quantité de radical OH^\bullet produite au cours du procédé. L'efficacité de l'ozone comme puissant désinfectant et oxydant envers les microorganismes et les micropolluants repose sur son potentiel (2,07 V/ESH, Table I. 1) d'oxydation très élevé ainsi que celui du radical OH^\bullet (2,7 V/ESH, (Paillard et al., 1988)) produit par autodécomposition de l'ozone.

Table I. 1 : Potentiels d'oxydo-réduction (ou potentiel rédox) de différents désinfectants (pH 7, 25°C et 1 atm) (C. Zhang et al., 2018).

Oxydant / Couple redox	Réaction d'oxydo-réduction	E° (V/ESH)
Ozone : O₃		
(O ₃ / O ₂)	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	1,721
(O ₃ / H ₂ O)	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	2,07 (Bak et al., 2013)
PFA : HCOOOH		
(HCO ₃ H+HCO ₃ ⁻ / 2HCO ₂ ⁻ +2H ₂ O)	$\text{HCO}_3\text{H} + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{HCO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,537
PAA : CH₃COOOH		
(CH ₃ CO ₃ ⁻ / CH ₃ CO ₂ ⁻)	$\text{CH}_3\text{CO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	1,385
(CH ₃ CO ₃ H/ CH ₃ CO ₂ H)	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	1,748 à pH 0
(CH ₃ CO ₃ ⁻ / CH ₃ CO ₂ ⁻)	$\text{CH}_3\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + 2\text{OH}^-$	1,005 à pH 14
Dichlore : Cl₂		
(½ Cl _{2(g)} / Cl ⁻)	$\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	1,361
H₂O₂		
(½ H ₂ O ₂ / H ₂ O)	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,349
Chlore libre		
HOCI / ClO ⁻	$\text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+$	
(HOCl / Cl ⁻)	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,288
(HOCl / Cl _{2(aq)})	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	1,180
Dioxyde de chlore : ClO₂		
(ClO ₂ / Cl ⁻)	$\text{ClO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,174
(ClO ₂ / HOCl)	$\text{ClO}_{2(\text{g})} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}$	1,088

I.2 Les peracides : l'acide peracétique (PAA) et l'acide performique (PFA)

Depuis quelques années, l'utilisation de peracides comme alternative aux désinfectants classiques à base de chlore est en augmentation dans le traitement des ERU. En effet, les désinfectants classiques sont responsables de la formation des sous-produits de désinfection (en anglais disinfection by-products : DBPs) toxiques. Les peracides sont des peroxydes avec une structure chimique représentée comme suit : $R-C(O)OOH$. En désinfection des ERU, les peracides les plus connus et utilisés sont le PAA et le PFA, qui sont des acides faibles avec des constantes de dissociation (pK_a) de 8,2 et 7,1, respectivement (Eq I. 2).



Eq I. 2 : Dissociation de l'acide peracétique (PAA) et de l'acide performique (PFA) (Everett and Minkoff, 1953).

Les peracides ont été synthétisés pour la première fois en 1900-1910 (Luukkonen and Pehkonen, 2017; Swern, 1949; Toennies, 1937) et leurs propriétés désinfectantes ont été découvertes ultérieurement. Le PFA et le PAA sont utilisés depuis plusieurs années comme agents désinfectants, et récemment, leur utilisation a été étendue au traitement des ERU. En 2013, seulement 17% (soit 29,01 kt/an) de l'utilisation totale du PAA étaient lié au traitement des eaux (Figure I. 4).

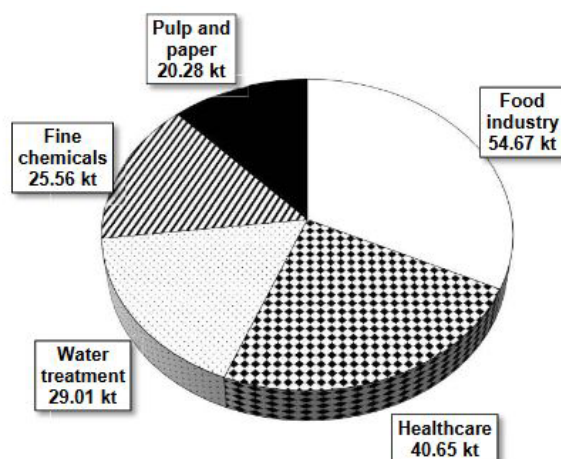
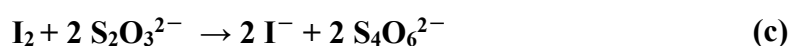
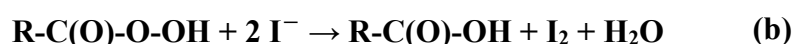
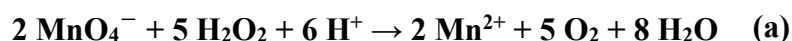


Figure I. 4 : Utilisation de l'acide peracétique (PAA) à l'échelle mondiale en 2013 (Luukkonen and Pehkonen, 2017).

De nombreux auteurs ont travaillé sur les différents procédés de fabrication de peracides. En général, les peracides sont préparés par réaction entre un acide carboxylique (acide acétique

pour le PAA et acide formique pour le PFA) et l' H_2O_2 , une réaction souvent catalysée par l'ajout d'un acide (le plus souvent, l'acide sulfurique, H_2SO_4). La solution commerciale de PAA existe sous forme d'un équilibre quaternaire entre le PAA (5 – 40%), l'acide acétique (AA), l' H_2O_2 et l'eau. En revanche, la solution de PFA est instable et doit être préparée *in situ* avant chaque utilisation. L'augmentation du rapport molaire acide carboxylique sur H_2O_2 , ou l'utilisation d'une solution de H_2O_2 plus concentrée, permet d'obtenir une solution concentrée en peracide (Klenk et al., 2000). Pour augmenter le rendement de production du PFA, certains auteurs (Gehr et al., 2009; Janković and Sinadinović-Fišer, 2005; Uhl et al., 2018) recommandent une fabrication à basse température ($< 20\text{ }^\circ\text{C}$), tandis que d'autres recommandent le contraire (Sun et al., 2011). À l'échelle industrielle, la désinfection des ERU par le PFA est réalisée grâce au système de production de PFA breveté, DesinFix®, développé par Kemira. Cette unité permet de produire sur site une solution de PFA en utilisant de l'acide formique et du peroxyde d'hydrogène.

Pour déterminer la concentration en peracides dans une solution, la méthode iodométrique par oxydoréduction est l'une des méthodes les plus anciennes et les plus utilisées. Il s'agit d'un dosage en deux étapes qui permet de titrer des solutions concentrées : tout d'abord, l' H_2O_2 est titré par le permanganate de potassium (KMnO_4) (Eq I. 3a), ensuite, le peracide est dosé par le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) en présence d'un excès d'iodure de potassium (KI) (Eq I. 3 b et c, (d'Ans and Frey, 2006)). Il est recommandé de stocker les solutions de peracides à des températures inférieures à 30 et 20 $^\circ\text{C}$ respectivement pour le PAA et le PFA afin d'éviter leur décomposition, et de réaliser le dosage à basse température ($< 10\text{ }^\circ\text{C}$), pour éviter de modifier la composition de la solution à doser en raison de conditions extrêmes de pH (pH très acide pendant le dosage) (Luukkonen and Pehkonen, 2017). La méthode iodométrique permet de bien distinguer le peracide de l' H_2O_2 , mais elle n'est pas appropriée pour les solutions faiblement concentrées (quelques $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).



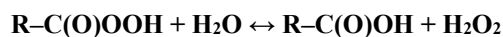
Eq I. 3 : Réactions réalisées lors du dosage du peracide par la méthode colorimétrique.

Deux méthodes d'analyse colorimétriques ont souvent été rapportées dans la littérature pour le dosage de solutions de peracides faiblement concentrées (0,1 - 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et sont utiles pour

doser les résiduels de peracides lors de la désinfection. Il s'agit d'une réaction d'oxydation entre le peracide et l'acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique) (ABTS) ou le sulfate anhydre de N, N-diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD). Dans la première méthode proposée par Pinkernell et al., (1997), dans un mélange tamponné à pH 3,5; l'ABTS est oxydé par le peracide (PAA ou PFA) pour former un complexe cationique de couleur verte. L'absorbance du complexe est mesurée par colorimétrie à une longueur d'onde de 405 nm après 10 et 20 min de réaction respectivement pour le PAA et le PFA. La concentration est calculée soit en utilisant le coefficient d'extinction (ϵ) de l'ABTS oxydé rapporté dans la littérature (8,55 et 6,74 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement pour le PAA et le PFA) (Chhetri et al., 2014), soit en établissant une courbe de calibration. La principale limite de cette méthode est cependant l'impossibilité de distinguer les deux espèces (peracide et H_2O_2), car elle fournit une quantification totale en oxydants (les peroxydes) (Domínguez-Henao et al., 2018). Par ailleurs, la DPD est une molécule utilisée pour doser les oxydants tels que le chlore libre et le chlore total dans l'eau. Le dosage du chlore total, basé sur la mesure de l'absorbance de la DPD oxydée (coloration rose) dans un spectrophotomètre, a été adaptée pour le dosage de peracides. Par ajout de KI dans une solution tamponnée à pH compris entre 6,2 et 6,5 et contenant le PAA ou le PFA, le peracide oxyde l'ion iodure (I^-) en iode (I_2), qui à son tour oxyde la DPD pour former un composé rose qui absorbe dans le visible à une longueur d'onde comprise entre 530 et 550 nm. Pour éviter les interférences dues à la présence de l' H_2O_2 , il est crucial que la mesure de l'absorbance soit réalisée environ 60 secondes après l'ajout de la DPD (car après ce temps, l' H_2O_2 commence aussi à réagir avec la DPD) (Domínguez-Henao et al., 2018). Une autre méthode couramment utilisée pour doser le chlore par spectrophotométrie et adaptée au dosage de peracides (PAA et PFA) consiste à ajouter un excès de KI ($3,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) à une solution contenant le peracide. L'ion iodure (I^-) réagit préférentiellement avec le peracide plutôt qu'avec l' H_2O_2 pour former l'ion triiodure (I_3^-), dont l'absorbance est mesurée à 352 nm toutes les secondes pendant 5 secondes (Davies and Deary, 1988). D'autres méthodes de dosage existent, mais leur utilisation reste limitée pour diverses raisons telles que la non-sélectivité entre l' H_2O_2 et le peracide, la complexité de la procédure, l'utilisation d'appareils onéreux, de réactifs coûteux et toxiques (certains présentant des effets cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques), ainsi que le temps de réactivité souvent trop long.

Comme mentionné précédemment, en solution aqueuse, les peracides existent sous forme d'un équilibre quaternaire en se décomposant en leur acides générateurs (formique pour le PFA et acétique pour le PAA), ainsi qu'en H_2O_2 et H_2O (Eq I. 4). L'acide formique et l'acide acétique

générés par autodécomposition du PAA et du PFA sont biodégradables et non toxiques pour la faune. De plus, l'acide acétique produit par le PAA se décompose en CO_2 et l' H_2O_2 en O_2 et H_2O (Chhetri et al., 2019, 2014), et le PFA subit généralement une autodécomposition en acide formique, en eau et en produits simples (Gehr et al., 2009).



Eq I. 4 : Équilibre quaternaire des peracides (Luukkonen et al., 2015).

La décomposition des peracides (15 mg.L^{-1}) dans différentes matrices à un pH neutre (7,4) a été étudiée. Les résultats indiquent que le PFA, qui possède une chaîne carbonée plus courte et un fort potentiel rédox (1,357 V/ESH), se décompose plus rapidement que le PAA (Figure I. 5). La cinétique de décomposition du PFA et du PAA est plus rapide dans l'ERU que dans l'eau potable (aspect discuté dans la partie III). Par ailleurs, la cinétique de décomposition du PFA est bien décrite par une cinétique de premier ordre, tandis que celle du PAA peut être décrite aussi bien par une cinétique d'ordre zéro que par une cinétique d'ordre un mais en tenant compte de la demande instantanée en oxydant comme le montre les valeurs de constantes cinétiques répertoriées dans la Table I. 2 (Luukkonen et al., 2015).

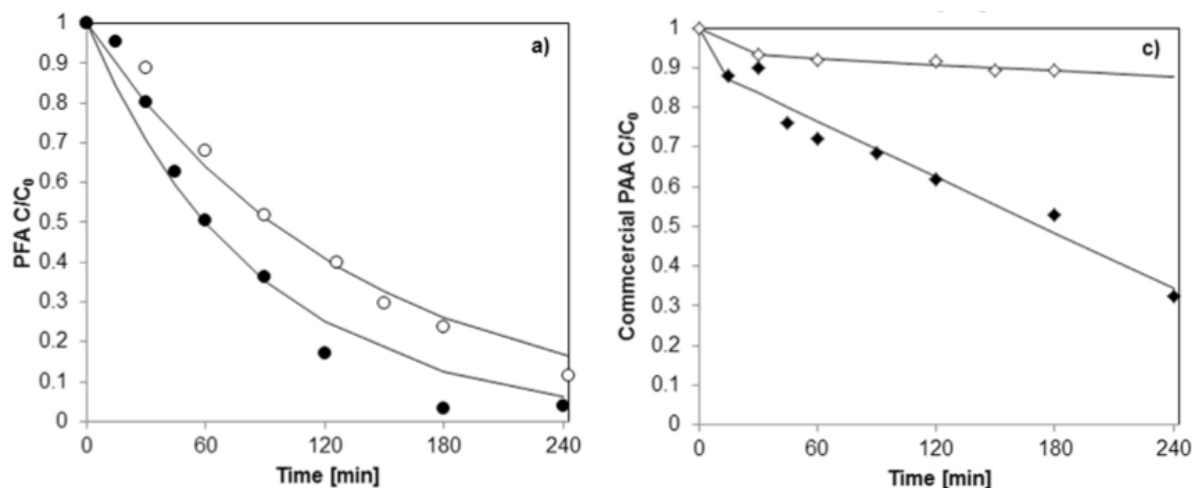


Figure I. 5 : Décomposition du PFA (à gauche) et du PAA dans l'eau potable à 0,28 NTU (points ouverts) et dans l'eau résiduaire urbaine issue d'un traitement tertiaire (après traitement biologique et filtration) à 5,49 NTU (points remplis) (Luukkonen et al., 2015).

Table I. 2 : Constantes cinétiques (k) et temps de demi-vie ($t_{1/2}$) de décomposition du PFA et du PAA. k en $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour l'ordre zéro et min^{-1} pour le 1^{er} ordre (Luukkonen et al., 2015).

Peracide	Matrice	Ordre	k	Demande instantanée en peracide (mg.L^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
PFA	Eau potable	1	0,007	0	93
	Effluent tertiaire	1	0,012	0	60
PAA	Eau potable	0	0,036	1,42	189
	Effluent tertiaire	0	0,010	0,81	710

La décomposition du PAA et du PFA a également été étudiée à différents pH dans des eaux simulées de déversoir d'orage avec 5% d'ERU dopé dans de l'EUP. Les résultats montrent que la décomposition du PAA est faible dans des conditions neutres et basiques, tandis que le PFA est stable en milieu acide et s'accélère en milieu basique (Chhetri et al., 2014).

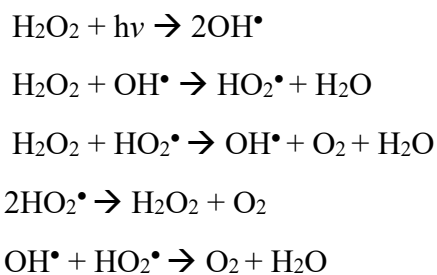
I.3 Les procédés d'oxydation avancée basés sur la production des radicaux hydroxyles

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés qui combinent deux ou plusieurs procédés d'oxydation simples. Ils reposent sur une forte production de radicaux tels que les radicaux OH^\bullet ou les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), connus pour être non ou moins sélectifs et très réactifs. Il existe plusieurs combinaisons d'oxydants. Contrairement aux procédés d'oxydation classiques tels que l'ozone ou le chlore, qui jouent un double rôle de désinfection et de décontamination (élimination des MPOs), les POA sont principalement utilisés pour améliorer l'élimination des MPOs, réfractaires aux procédés d'oxydation simples, en les transformant en composés plus petits et potentiellement moins toxiques. Cependant, le couplage entre le H_2O_2 et l'ozone peut également être utilisé pour limiter la formation de bromates lors de l'ozonation en désinfection (von Sonntag and von Gunten, 2012). Dans ce travail de doctorat nous nous intéresserons uniquement aux POA basés sur la production de radicaux OH^\bullet , étant donné que nous allons chercher à optimiser la présence de H_2O_2 résiduel contenu dans la solution de PFA, notamment le couplage de l'ozone avec l' H_2O_2 , appelé peroxone, le couplage entre l' H_2O_2 et la photolyse UV, ainsi que les POA basés sur les peracides (UV/PAA).

I.3.1 UV/H₂O₂

L'irradiation par les rayons ultraviolets (UV) est un procédé de désinfection couramment utilisé pour l'inactivation des microorganismes tels que les bactéries entériques, *Cryptosporidium*, *Giardia* et les virus dans les ERU (Lau et al., 2020). Son utilisation s'est largement développée en raison de sa capacité bactéricide à large spectre et contrairement à la chloration et à l'ozonation, elle ne produit pas de DBPs toxiques (Cheng et al., 2020). Les rayons UV ont une longueur d'onde comprise entre 10 et 400 nm, et les lampes les plus utilisées sont les lampes UV-C monochromatique qui émettent à 254 nm. Le principal mécanisme de désinfection par les UV consiste à détruire et à modifier les structures du matériel génétique microbien (ADN ou ARN) par irradiation, bloquant ainsi la réplication et interrompant la reproduction pour parvenir à l'inactivation (Li and Li, 2021).

Le couplage UV/H₂O₂ consiste à générer des radicaux OH• en exposant le H₂O₂ au rayonnement UV de longueurs d'onde entre 200 et 300 nm, comme le montre la suite de réactions décrites ci-dessous (Eq I. 5). Bien que l'H₂O₂ absorbe moins le rayonnement UV avec un coefficient d'absorption molaire de 19,2 M⁻¹.cm⁻¹ à 254 nm (Stefan, 2017), en présence de la photolyse UV, il se décompose pour générer des radicaux OH• à partir de la rupture de la liaison peroxyde -O-O- (Lopez et al., 2003). Le rendement quantique du procédé est de 1 mol de OH• par Einstein absorbé par mol de H₂O₂ (Rosenfeldt et al., 2006).



Eq I. 5 : chaîne de réactions de la photolyse du peroxyde d'hydrogène qui conduit à la production des radicaux hydroxyles (Cédât et al., 2016).

La dose optimale de H₂O₂ dans le POA (UV/H₂O₂) est spécifique à l'application et dépend de plusieurs facteurs, notamment la qualité de l'eau, le type et la puissance de la lampe, la conception du réacteur, la réactivité du contaminant vis-à-vis des radicaux OH•, le niveau de traitement du contaminant et la contribution de la photolyse directe au traitement global (Stefan, 2017). Étant donné la faible absorption de la lumière par l'H₂O₂, si des lampes à basse pression émettant à 254 nm sont utilisées (UV-C), des concentrations élevées de H₂O₂ doivent être

utilisées pour générer suffisamment de radicaux OH^\bullet , ce qui nécessite une étape supplémentaire pour éliminer le H_2O_2 résiduel. Cependant, à des concentrations très élevées, ce dernier peut aussi réagir avec ces radicaux OH^\bullet formés pour produire des radicaux moins oxydants comme l' HO_2^\bullet , ce qui diminue le rendement d'élimination des MPOs (Cédât et al., 2016).

Une étude a modélisé la concentration optimale théorique de H_2O_2 à appliquer en traitement des eaux pour produire le maximum de radicaux OH^\bullet dans différents types d'eau (eau du robinet, eau de lac et ERU (Meng et al., 2021)). Comme illustré sur la Figure I. 6, la relation entre la concentration des radicaux OH^\bullet et la concentration de H_2O_2 présente un comportement en forme de cloche. À faible concentration de H_2O_2 , la Figure I. 6 montre les conditions optimales pour lesquelles les radicaux OH^\bullet générés par la photolyse du H_2O_2 réagissent efficacement avec la matrice d'eau. À des concentrations plus élevées de H_2O_2 , un effet de piégeage des radicaux OH^\bullet domine, ce qui entraîne une diminution de leur concentration (Meng et al., 2021). Ainsi pour l'ERU, les résultats ont prouvé que la concentration optimale d' H_2O_2 est comprise entre ~ 4 et 8 mM, résultats en accord avec la modélisation.

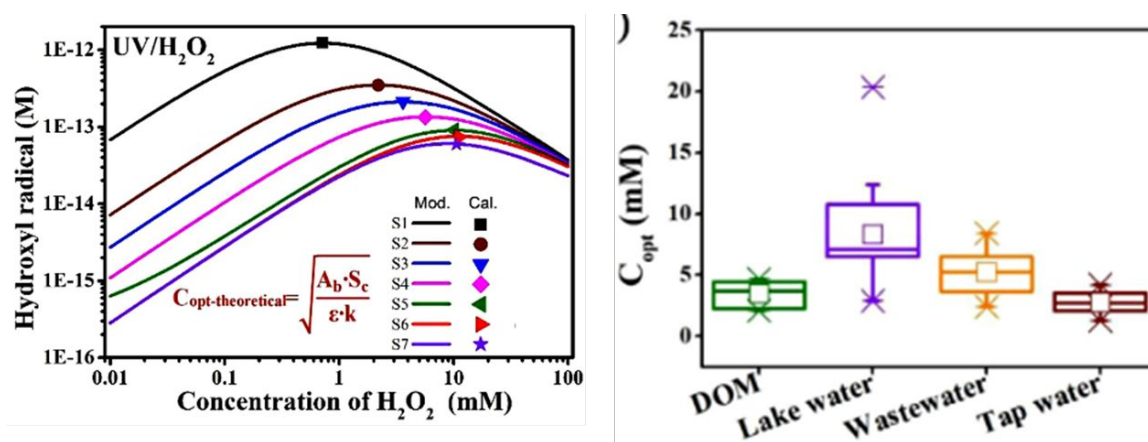
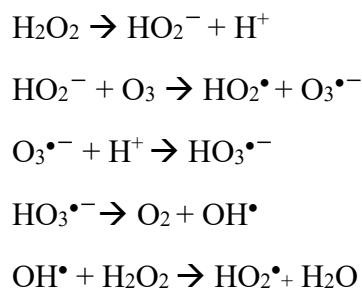


Figure I. 6 : La concentration optimale théorique à appliquer dans le procédé UV/ H_2O_2 pour produire le maximum des radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Modèle validé sur sept échantillons (S1-S7) d'eau de référence, eau potable, eau de surface et eaux résiduaires urbaines. Avec A_b qui est le coefficient d'absorption du solvant (cm^{-1} , ici l'échantillon d'eau), ϵ est le coefficient d'extinction molaire de H_2O_2 ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), S_c est la capacité de piégeage intrinsèque de l'eau et k est la constante cinétique de réaction entre le radical OH^\bullet et l'oxydant. La puissance moyenne de la lampe est de $1,0 \times 10^7 \text{ Einstein} \times \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Meng et al., 2021).

I.3.2 Peroxone (ozone/H₂O₂)

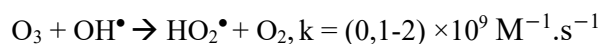
En ozonation, pour augmenter la production des radicaux OH•, qui sont très réactifs et moins sélectifs que l'ozone, l'ozone peut être couplé avec l'H₂O₂, ce qui accélère sa décomposition en radicaux OH•, à la suite de l'attaque de l'ozone par l'ion hydroperoxyde (HO₂⁻) (Eq I. 6, Rekhate and Srivastava, (2020)). Cela peut conduire à une diminution du temps de dégradation des MPOs (Acero and Von Gunten, 2001).



Eq I. 6 : chaîne de réactions entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone pour la production des radicaux hydroxyles (Rekhate and Srivastava, 2020).

La réaction entre l'ozone et l'H₂O₂ est très lente ($k < 0,01 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), mais elle est très rapide avec l'anion de l'H₂O₂, HO₂⁻ ($5,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui rend la réaction fortement dépendante du pH (Stefan, 2017), avec un pKa de l'H₂O₂ de 11,8.

Le procédé peroxone (ozone/H₂O₂) peut produire des radicaux OH• avec un rendement de 50% (0,5 mol de OH• produit par mole d'ozone consommé), ce qui est largement supérieur au rendement obtenu par l'autodécomposition de l'ozone (Stefan, 2017). Il existe un seuil de dose d'ozone en dessous duquel l'ajout de H₂O₂ n'entraîne pas d'augmentation notable du taux de production des radicaux OH•. Il a été observé que, indépendamment de l'ajout de H₂O₂, l'ozonation a peu d'impact sur la production des radicaux OH• jusqu'à ce que des doses supérieures aux doses seuils d'ozone soient appliquées (Barry et al., 2014). Théoriquement, le ratio molaire optimal [ozone/H₂O₂] pour produire le maximum de radicaux OH• est de 0,5. Un excès d'ozone ou d'H₂O₂ consomme le radical OH• et conduit à la formation de radicaux moins réactifs tels que HO₂• selon les réactions ci-dessous (Eq I. 7, Wang et al., (2021)):

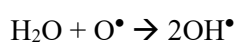
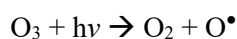


Eq I. 7 : chaîne de réactions entre le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone et les radicaux hydroxyles (L. Wang et al., 2021).

Une étude économique comparative des deux procédés d'oxydation avancée, UV/H₂O₂ et ozone/H₂O₂, a montré que dans les conditions optimales, l'énergie nécessaire pour produire une mole de radicaux OH[•] par le procédé UV/H₂O₂ était de 0,54 kWh, contre 1,05 kWh par le procédé ozone/H₂O₂. Cela suggère que le procédé peroxone serait moins économique. Cependant, il convient de noter que l'efficacité comparative dépend de l'absorbance UV de l'eau à traiter, et dans les eaux à forte absorbance UV, le procédé UV/H₂O₂ peut devenir plus énergivore que le procédé ozone/H₂O₂ (Bolton and Cater, 1994). Ces résultats corroborent la conclusion d'une autre étude qui a démontré que le procédé peroxone était plus économique en termes de consommation d'énergie que le procédé UV/H₂O₂ pour le traitement des eaux de lac et d'une eau souterraine simulée, et que l'ajout d'H₂O₂ en proportion équimolaire augmenterait la consommation énergétique d'environ 35% par rapport à l'ozonation seule (Rosenfeldt et al., 2006).

I.3.3 UV/ozone

L'ozone peut également être couplé à la photolyse UV pour générer des radicaux OH[•], comme décrit par les réactions ci-dessous (Eq I. 8). Cependant, les facteurs qui peuvent avoir un impact économique sur l'efficacité de ce procédé incluent le contrôle du ratio optimal d'ozone et l'intensité de l'irradiation UV (Rekhate and Srivastava, 2020). Bien que le coefficient d'absorption de l'ozone ($\epsilon = 3300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, (Stefan, 2017)) soit supérieur à celui de l'H₂O₂ ($\epsilon = 19,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, (Stefan, 2017)), le procédé UV/ozone reste moins exploité et moins étudié. Cependant, certaines études ont montré qu'il peut être moins énergivore et plus efficace que le procédé UV/H₂O₂ (Lee et al., 2016; Stefan, 2017).

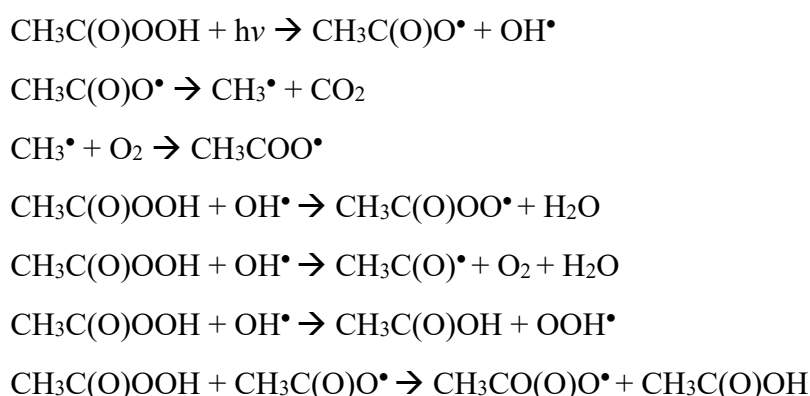


Eq I. 8 : Chaîne de réactions de la photolyse de l'ozone qui conduit à la production des radicaux hydroxyles (Stefan, 2017).

I.3.4 UV/Peracides (PAA)

Bien que les radicaux OH^\bullet soient généralement reconnus pour leur efficacité à dégrader la plupart des substances organiques, il est important de noter que leur capacité d'oxydation non sélective peut avoir pour conséquence de ne pas dégrader les MPOs présents à de faibles concentrations (de l'ordre du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$) avant que les composés organiques plus abondants et réactifs ne soient oxydés. Cela peut entraîner des temps de réaction excessivement longs et nécessiter des doses élevées d'oxydant pour dégrader efficacement les composés faiblement concentrés (Hollman et al., 2020).

Ainsi, d'autres POA émergents existent et consistent à produire divers radicaux en couplant la photolyse UV ou divers catalyseurs métalliques avec des peracides, en particulier le PAA. Le POA UV/PAA est utilisé en raison de la faible réactivité du PAA pour l'élimination des MPOs. La liaison $-\text{O}-\text{O}-$ du PAA est plus longue que celle de l' H_2O_2 , ce qui entraîne une énergie de liaison plus faible (159 kJ/mol) par rapport à celle de l' H_2O_2 (213 kJ/mol). Cela indique que le PAA peut être plus facilement activé car la liaison peut être plus facilement rompue par rapport à celle de l' H_2O_2 (Chen et al., 2019). Le processus de décomposition du PAA par la photolyse UV (Eq I. 9) conduit initialement à la formation de radicaux acétoxy ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$) et OH^\bullet qui sont instables et subissent d'autres réactions. Dans le système UV/PAA, la production des radicaux OH^\bullet et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ est significativement influencée par le ratio PAA/ H_2O_2 /acide acétique ainsi que par l'intensité de la lampe UV utilisée.



Eq I. 9 : chaîne de réactions de la photolyse de l'acide peracétique qui conduit à la production des radicaux hydroxyles et peroxydes (Cai et al., 2017).

Parmi les radicaux produits par UV/PAA, les radicaux $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ et CH_3^\bullet n'apparaissent pas en théorie lors de la photolyse du PFA (UV/PFA), mais il est possible que d'autres radicaux soient produits par l'UV/PFA. Néanmoins, lors du procédé UV/PAA, la quantité du radical CH_3^\bullet est

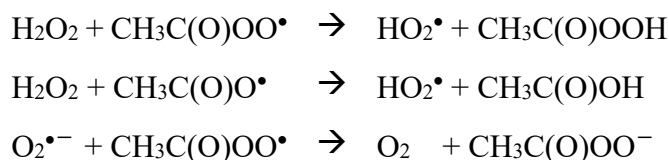
limitée due à sa forte réactivité avec le dioxygène. Les radicaux organiques ont un temps de demi-vie plus long que le radical OH^\bullet , ce qui permet de dire qu'ils sont potentiellement beaucoup plus impliqués dans la désinfection et l'oxydation que le radical OH^\bullet (Shi and Li, 2007; Luukkonen and Pehkonen, 2017).

Comme l' H_2O_2 et le PAA co-existent, on peut dire qu'en réalité il s'agit du procédé UV/PAA/ H_2O_2 (mais noté ultérieurement UV/PAA pour plus de simplicité). Comme avantage par rapport au procédé UV/ H_2O_2 , le POA UV/PAA présente donc la capacité de générer non seulement les radicaux OH^\bullet , mais également d'autres radicaux organiques sélectifs pour l'élimination supplémentaire et/ou additionnelle de certains composés. Par ailleurs, une étude a démontré que le procédé UV/PAA était plus efficace que le procédé UV/ H_2O_2 pour la dégradation de quatre composés pharmaceutiques (venlafaxine, carbamazépine, fluoxétine et sulfaméthoxazole) (Hollman et al., 2020). Les avantages du procédé UV/PAA incluent aussi l'effet irréversible de la destruction des microorganismes, avec un effet synergique sur la désinfection qui a conduit à une augmentation de 2 log (Koivunen and Heinonen-Tanski, 2005) par rapport à la somme des éliminations des bactéries entériques pour chaque procédé individuel, une faible dépendance à l'égard de la qualité de la matrice (grâce à une forte quantité de OH^\bullet) par rapport à l'UV seul, ainsi qu'une faible dose de PAA et un temps de contact réduit. Le Tableau ci-dessous (Table I. 3) reprend les constantes cinétiques de réactivité ainsi que les potentiels redox des radicaux produits lors du couplages UV/PAA et la Table I. 4 récapitule les avantages et les inconvénients de tous les POA présentés dans cette étude.

Table I. 3 : Potentiels redox et constantes cinétiques de réactivité de radicaux sous les POA avec les composés organiques (Zhang and Huang, 2020).

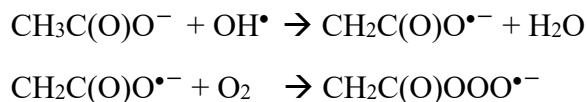
Radical	Constante cinétique avec les composés organiques ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	E° (V/ESH)
$\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$	$0 - 10^8$	0,33
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$	$10^8 - 10^9$	1,60
$\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$	4.1×10^9	
OH^\bullet	$10^9 - 10^{10}$	2,7

La composition de la solution de PAA peut également influencer la nature et la quantité des radicaux produits, car la présence de H₂O₂ peut inhiber les radicaux peroxyles en réagissant avec eux pour former le radical HO₂•, qui est un oxydant faible (Kim et al., 2020), comme illustré dans la Eq I. 10.



Eq I. 10 : Consommation de radicaux acetyl(per)oxyl par le H₂O₂ en procédés d'oxydation avancée (Kim et al., 2020).

Une étude a montré que l'augmentation de la concentration de H₂O₂ dans le système UV/PAA diminue l'effet d'inhibition des radicaux acetyl(per)oxyl, tandis qu'elle augmente la production de radicaux OH• lorsque le ratio [H₂O₂]₀/[PAA]₀ dépasse 5 (Zhang and Huang, 2020). L'influence de l'acide acétique dans la solution de PAA a été peu étudiée, mais une étude suggère que les ions acétates réduisent la concentration de radicaux OH•, comme illustré par l'Eq I. 11 (Zhang and Huang, 2020).



Eq I. 11 : Consommation des radicaux OH• par les ions acétates (Zhang and Huang, 2020).

Table I. 4 : Synthèse sur les avantages et les inconvénients des procédés d'oxydation étudiés

Procédés d'oxydation avancée	Radicaux formés	Avantages	Limites
UV/ozone	OH•	Oxydant puissant non sélectif, production simple de radicaux libres, fort coefficient d'absorption UV de l'ozone, formation de H ₂ O ₂ ce qui permet d'assurer un effet rémanent lors de la désinfection des eaux.	Traitement onéreux, réaction limitée par le transfert de masse, efficacité et durée de vie des lampes UV limitées, minéralisation souvent incomplète, sous-produits inconnus.
Ozone/H ₂ O ₂	OH•, HO ₂ •	Oxydant puissant non sélectif, production simple de radicaux libres, limite la formation des bromates par l'ozone.	Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ , faible coefficient d'absorption de H ₂ O ₂ , production de sous-produits inconnus.
UV/H ₂ O ₂	OH•	Oxydant puissant non sélectif, source importante et directe de radicaux hydroxyles.	Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ , efficacité et durée de vie des lampes UV limitée, faible coefficient d'absorption de H ₂ O ₂ , production de sous-produits inconnus.
UV/PAA	OH•, CH ₃ C(O)OO•, CH ₃ C(O)O•, CH ₃ •	Oxydants puissants sélectif (radicaux organiques) et non sélectif (OH•), production simple de radicaux libres, contient toujours le procédé UV/H ₂ O ₂ .	Transport, stockage et manipulation de PAA, réactivité et sous-produits moins connus.

II. REACTIVITE DES OXYDANTS AVEC LES MICROPOLLUANTS DANS L'EAU ULTRA PURE

II.1 Dégradation des composés pharmaceutiques par l'ozone et le radical hydroxyle

L'ozonation est un procédé d'oxydation qui repose sur la forte réactivité de la molécule d'ozone et des radicaux OH^\bullet produits lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau. Dans le traitement des eaux, l'ozone et le radical OH^\bullet sont tous deux responsables de l'oxydation des molécules (Elovitz and Gunten, 1999; Fu et al., 2019), tandis que seul l'ozone prédomine dans le processus de désinfection (Von Gunten, 2003a).

L'ozone réagit de manière sélective avec les composés contenant des groupements riches en électrons (oxydation directe), avec des constantes cinétiques parfois très élevées (k_{O_3} allant de $< 0,1 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à $7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$, Annexe-I. 1), notamment en milieu neutre et basique (Bertagna Silva et al., 2019). L'oxydation de composés en solution aqueuse par l'ozone se fait de deux manières : par voie moléculaire (par la molécule d'ozone) pour les composés avec une constante cinétique d'ozone (k_{O_3}) supérieure à $10^3 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (ex. le diclofénac, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole) et par voie radicalaire (par le radical OH^\bullet) pour les composés avec une k_{O_3} inférieure à $10^2 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (von Gunten and Laplanche, 2000). L'oxydation de composés organiques en solution aqueuse par l'ozone est décrite dans la Figure I. 7. En général, plusieurs réactions sont mises en œuvre :

- ***Oxydation par la molécule d'ozone via quatre mécanismes*** (Wang and Chen, 2020) :

- Réaction d'oxydo-réduction : l'ozone, en tant qu'oxydant très fort ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ en milieu basique), réagit avec différents polluants par transfert d'électrons.
- Réaction de cycloaddition entre l'ozone et les substances oléfiniques.
- Réaction de substitution oléfinique : l'ozone, en tant qu'agent électrophile peut attaquer la position nucléophile des substances organiques et remplacer une partie de la molécule organique.
- Réaction nucléophile : grâce à une structure de résonance, l'ozone présente une propriété nucléophile et peut réagir avec des composés contenant des liaisons carbonyles. Cette réaction est possible dans les milieux non aqueux.

L'ozone réagit préférentiellement avec certains composés organiques, tels que ceux contenant une double liaison carbone (oléfines), des cycles aromatiques activés et des composés organosoufrés (Sgroi et al., 2020). En revanche, il ne réagit pas avec de nombreuses classes de composés organiques, tels que les alcools, les acides, les aldéhydes, les cétones aliphatiques et les composés aromatiques qui ne possèdent pas de groupements -OH ou -NH₂.

Oxydation par le radical OH[•] : les radicaux OH[•] sont moins sélectifs envers les composés organiques et réagissent à des constantes cinétiques élevées (10^9 à $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (von Sonntag and von Gunten, 2012) par le biais des réactions suivantes : transfert d'électrons, oxydation de composés organiques, ajout de groupes hydroxyles, abstraction d'un hydroxyle, abstraction d'un atome d'hydrogène ou initiation d'une réaction radicalaire (Kim et al., 2009). Les constantes cinétiques de réactivité entre l'ozone ou le radical OH[•] et certaines molécules (principalement des composés pharmaceutiques) sont répertoriées en annexe (Annexe-I. 1).

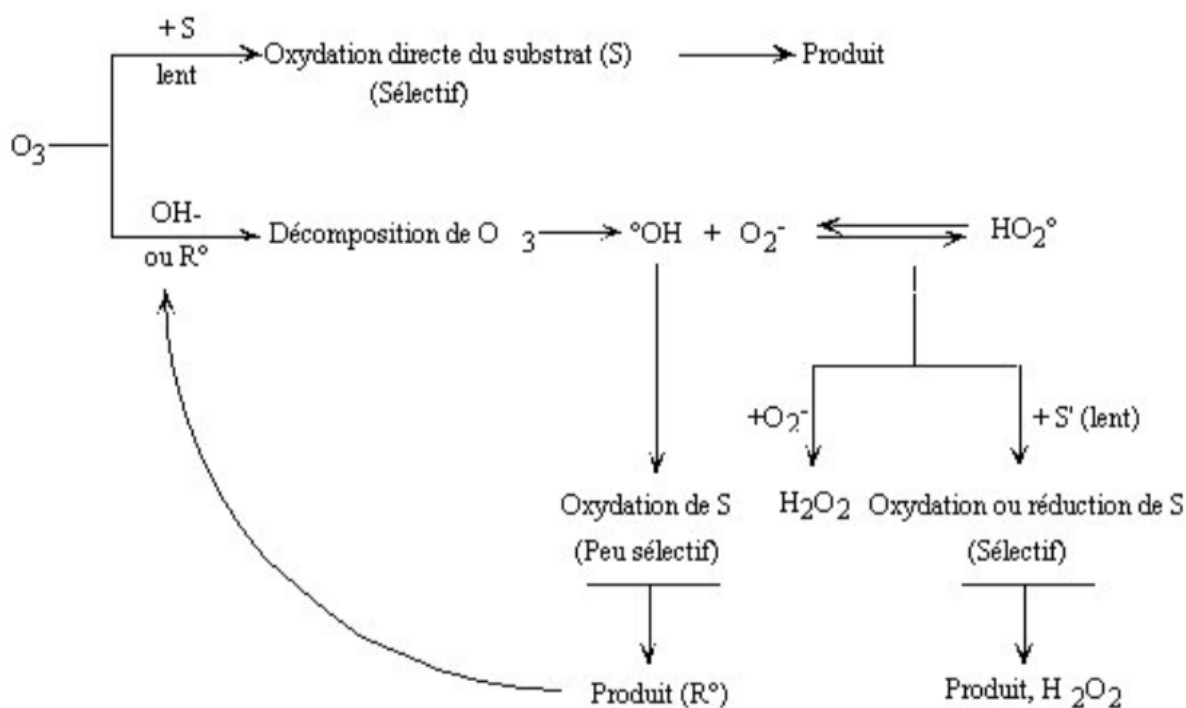


Figure I. 7 : Oxydation des composés dissous dans l'eau par voies moléculaire et radicalaire en ozonation (Hoigné and Bader, 1976; Sens et al., 2005).

La réactivité de l'ozone est limitée par rapport à celle du radical OH[•], qui reste moins sélectif en réagissant avec presque tous les composés. Les réactions d'oxydation suivent généralement une cinétique de second ordre (Eq I. 12) avec une vitesse de réaction proportionnelle aux concentrations d'ozone et de la molécule à oxyder (Von Gunten, 2003a). Les molécules résistantes à l'ozone sont souvent éliminées par le radical OH[•]. Dans le processus d'ozonation,

le rendement d'élimination dépend donc de la réactivité de l'ozone ou du radical OH• avec la molécule à oxyder, ainsi que de la dose d'ozone et de l'autodécomposition de ces oxydants dans une matrice donnée (Lee and von Gunten, 2016).

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{O_3} \times [O_3] \times [C] \text{ et } \frac{d[C]}{dt} = k_{OH^\bullet} \times [OH^\bullet] \times [C]$$

Eq I. 12 : Cinétiques d'oxydation d'un composé par l'ozone et le radical OH•.

Avec k_{O_3} et k_{OH^\bullet} les constantes cinétiques de réaction entre l'oxydant et la molécule à oxyder, $[O_3]$, $[OH^\bullet]$, $[C]$ respectivement les concentrations de l'ozone, du radical OH• et du composé à oxyder.

Dans le processus d'ozonation, le pH exerce une influence importante sur la voie d'oxydation (moléculaire ou radicalaire). L'augmentation du pH favorise la production du radical OH•, réduisant ainsi la durée de vie de l'ozone. La voie indirecte devient alors la principale voie d'oxydation, ce qui entraîne une compétition entre l'oxydation des MPOs et de la MOD (composés très réactifs avec le radical OH•, partie III.2). En revanche, la diminution du pH augmente la stabilité de l'ozone en solution aqueuse, favorisant ainsi la voie moléculaire. Cela limite en partie la compétition de l'oxydation des composés dissous dans l'effluent, car l'ozone est plus sélectif. La température a également un effet non négligeable sur l'ozonation. Son augmentation entraîne une augmentation des constantes de vitesse de réaction moléculaire et radicalaire (loi d'Arrhenius), mais diminue la solubilité de l'ozone en solution (Hoigné, 1998).

L'élimination de huit composés filtres UV (composés qui absorbent les radiations ultraviolettes et qui sont souvent utilisés dans des produits cosmétiques) par l'ozone et l'UV/H₂O₂ dans de l'EUP a été étudiée (Seo et al., 2019). Pour trois composés phénoliques (ethylhexyl salicylate, homosalate, benzophénone-3), la constante cinétique a été calculée pour les formes protonée et déprotonée. Le k_{O_3} apparent augmente considérablement avec l'augmentation du pH. Les espèces phénoliques déprotonées contrôlaient la réactivité globale de ces composés filtres UV vis-à-vis de l'ozone dans des conditions de pH presque neutres. Pour les alcènes (4-methylbenzylidène camphor, benzyl cinnamate, 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate), leur k_{O_3} est indépendant du pH et leur forte réactivité avec l'ozone est due à la présence de doubles liaisons qui sont facilement attaquées par l'ozone. Tous ces composés filtres ultraviolets réagissent également fortement avec le radical OH•, avec des constantes cinétiques allant de 7×10^9 à $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figure I. 8).

UV filters	k_{O_3} , $M^{-1} s^{-1}$ ^a	k_{OH^\bullet} , $M^{-1} s^{-1}$ ^b	k_{UV} , $cm^2 mJ^{-1}$ ^c
Phenolic UV filters			
 <chem>CCCCCOC(=O)c1cc(O)ccc1</chem> ethylhexyl salicylate (EHS) $pK_a = 9.7$	3.0×10^3 (phenol)/ 3.3×10^8 (phenolate) 6.6×10^5 (pH 7)	$1.0(\pm 0.1) \times 10^{10}$	$2.6(\pm 0.5) \times 10^{-4}$ (DI) $2.1(\pm 0.2) \times 10^{-4}$ (DW) $1.3(\pm 0.3) \times 10^{-4}$ (WW)
 <chem>CC(C)C(C)OC(=O)c1cc(O)ccc1</chem> homosalate (HS) $pK_a = 9.7$	2.9×10^3 (phenol)/ 2.5×10^8 (phenolate) 5.5×10^5 (pH 7)	$9.6(\pm 0.4) \times 10^9$	$2.5(\pm 0.3) \times 10^{-4}$ (DI) $2.1(\pm 0.2) \times 10^{-4}$ (DW) $1.3(\pm 0.3) \times 10^{-4}$ (WW)
 <chem>COc1ccc(cc1)C(=O)c2ccccc2</chem> benzophenone-3 (BP-3) $pK_a = 7.1$	3.9×10^3 (phenol)/ 1.9×10^8 (phenolate) 8.4×10^7 (pH 7)	$9.3(\pm 0.4) \times 10^9$	$1.3(\pm 0.2) \times 10^{-4}$ (DI) $2.3(\pm 0.3) \times 10^{-4}$ (DW) $1.4(\pm 0.3) \times 10^{-4}$ (WW)
Olefinic UV filters			
 <chem>CC1=C(C)C2=C(C1)C(=O)C3=CC=C(C=C3)C=C2</chem> 4-methylbenzylidene camphor (4-MBC)	81 (benzene)/ 1.3×10^5 (olefin) 1.3×10^5 (pH 7)	$7.0(\pm 0.01) \times 10^9$	$1.4(\pm 0.2) \times 10^{-4}$ (DW) $3.9(\pm 2.2) \times 10^{-5}$ (WW)
 <chem>CC1=CC=CC=C1C(=O)C=Cc2ccccc2</chem> benzyl cinnamate (BZC)	15 (benzene)/ 7.8×10^4 (olefin) 7.8×10^4 (pH 7)	$8.5(\pm 0.1) \times 10^9$	$2.1(\pm 0.3) \times 10^{-4}$ (DW) $1.2(\pm 0.4) \times 10^{-4}$ (WW)
 <chem>CCCCCOC(=O)C=Cc1ccc(OC)cc1</chem> 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate (EHMC)	1.0×10^3 (benzene)/ 8.6×10^4 (olefin) 8.7×10^4 (pH 7)	$\sim 10^{10}$	$2.3(\pm 0.4) \times 10^{-4}$ (DW)
UV filters without electron-rich moieties			
 <chem>CC(C)C(C)OC(=O)c1ccccc1</chem> isoamyl benzoate (IBZ)	0.8 (benzene)	$6.2(\pm 0.1) \times 10^9$	$2.9(\pm 0.5) \times 10^{-4}$ (DI) $1.9(\pm 0.1) \times 10^{-4}$ (DW) $1.6(\pm 0.3) \times 10^{-4}$ (WW)
 <chem>O=C(c1ccccc1)c2ccccc2</chem> benzophenone (BP)	1.2 (benzene)	$9.4(\pm 0.1) \times 10^9$	$9.4(\pm 3.2) \times 10^{-5}$ (DI) $3.5(\pm 2.0) \times 10^{-5}$ (DW) $1.9(\pm 0.5) \times 10^{-4}$ (WW)

Figure I. 8 : Constantes cinétiques pour l'élimination de composés organiques filtres UV en ozonation d'après Seo et al., (2019). DI = eau ultrapure, DW = eau potable et WW = eau résiduaire urbaine.

Une autre étude a évalué l'apport des radicaux OH^\bullet sur l'oxydation des MPOs. Pour évaluer la contribution du radical OH^\bullet à la dégradation du bisphénol A (BPA), du terbutanol (TBA) et de l'éthanol (EtOH), appelés inhibiteurs ou quencher des radicaux OH^\bullet , ont été ajoutés aux solutions de BPA à traiter. La Figure I. 9 montre que dans un milieu acide (pH 3 et 5), l'ajout de TBA réduit le rendement d'oxydation. Cet effet est également visible mais moins prononcé dans un milieu basique (pH 9 et 11). Cela indique une participation mais limitée du radical OH^\bullet à l'élimination du BPA dans un milieu acide. L'ajout d'éthanol (EtOH) dans un milieu basique entraîne une diminution du rendement d'oxydation par rapport à l'ajout de TBA, ce qui suggère

une différence de réactivité entre ces inhibiteurs et suggère que l'EtOH peut être considéré comme un meilleur inhibiteur que le TBA. Cela est en accord avec les constantes cinétiques de réactivité de ces molécules avec le radical OH^\bullet : k_{OH^\bullet} de $8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le TBA et de $1,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'EtOH (L. Wang et al., 2021).

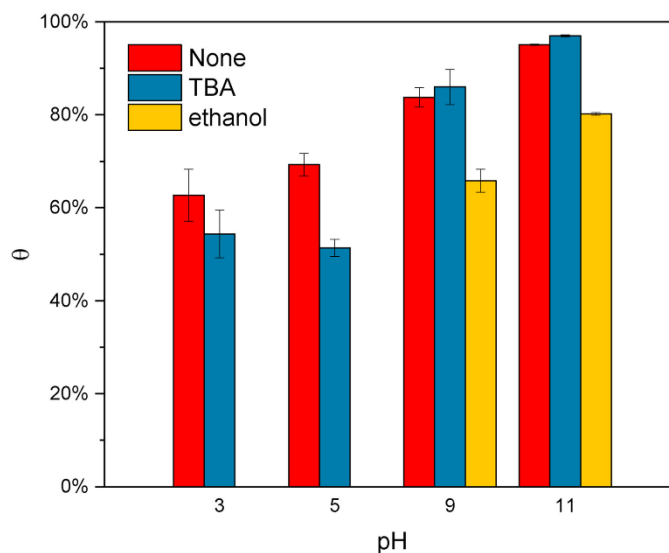


Figure I. 9 : Apport du radical OH^\bullet sur le rendement (ϑ) d'oxydation du bisphénol A à différents pH (L. Wang et al., 2021).

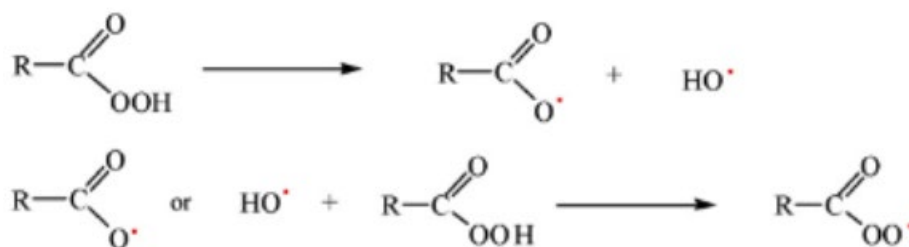
II.2 Dégradation des composés pharmaceutiques par l'acide performique et l'acide peracétique

Peu de données existent pour l'élimination de micropolluants par le PAA et le PFA. Pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels induits par ce type d'oxydant, on peut regarder les réactions mis en jeu lors de la désinfection. Ainsi, certaines études suggèrent que la désinfection repose sur la molécule de peracide elle-même, ainsi que sur la production d'oxygène actif (Gehr et al., 2009; Heinonen-Tanski and Miettinen, 2010) ou d'autres études propose un mécanisme de désinfection par réaction indirecte avec les espèces oxygénées actives (en anglais reactive oxygen species, ROS) produites par l'autodécomposition du peracide (Ding et al., 2023; Karpova et al., 2013). Ces ROS produites contiennent les radicaux OH^\bullet , qui sont moins sélectifs et ont une durée de vie très courte, ainsi que d'autres radicaux organiques tels que $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , les radicaux acyles et peracyles, qui ont une durée de vie plus longue que les radicaux OH^\bullet et par conséquent peuvent être plus efficaces que les radicaux OH^\bullet (Shi and Li, 2007; Karpova et al., 2013; Luukkonen and Pehkonen, 2017). Une étude a montré que la contribution de la molécule de PFA à l'inactivation d'*E. coli* était de 73 %, contre 20 % pour les radicaux OH^\bullet et 6 % pour les autres radicaux (peroxydes) (Ding et al., 2023), bien que la décomposition du PFA

ne soit pas propice à la formation des radicaux OH^\bullet (Bach et al., 1996) à cause de sa forte énergie d'activation, qui rendrait difficile la production des radicaux OH^\bullet par autodécomposition. Pour inactiver les microorganismes, les peracides pénètrent les parois et les membranes des cellules microbiennes en causant des dommages aux protéines fonctionnelles, puis s'accumulent intracellulairement sans provoquer la lyse des cellules (Ding et al., 2023; J. Wang et al., 2023). En revanche, les radicaux libres produits par autodecomposition des peracides, sont moins nombreux et moins sélectifs. Ils dégradent d'abord les membranes cellulaires avant d'attaquer les groupes fonctionnels à l'intérieur des cellules. Par conséquent, en désinfection, la molécule de peracide, et en particulier le PFA, s'avère plus efficace que les radicaux libres. Toutefois, bien qu'ils ne représentent que près de 20 % de l'inactivation, l'effet des radicaux OH^\bullet ne doit pas être négligé, car ils endommagent l'extérieur de la cellule tout en oxydant efficacement son intérieur (Ding et al., 2023). En résumé, les peracides inactivent principalement les microorganismes par oxydation de la cystéine et de la méthionine (à travers le groupement thiol et thioéther), tandis que leur réactivité avec d'autres biomolécules (les ribonucléotides) est limitée (J. Wang et al., 2023).

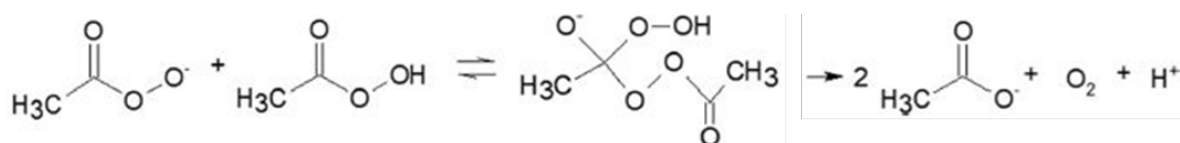
Si des radicaux sont produits par l'autodécomposition des peracides, ils peuvent potentiellement interagir avec les MPOs. Les radicaux acyles (RCO^\bullet) sont obtenus en enlevant un groupement hydroxyle (OH^-) d'un acide carboxylique (RC(O)OH), tandis que les radicaux peracyles (RC(O)OO^\bullet) correspondent aux produits de la soustraction d'un atome d'hydrogène d'un peracide (RC(O)OOH). Par ailleurs, les peracides sont des oxydants qui contiennent également 25,8% d'oxygène actif (Karpova et al., 2013).

Une étude basée sur la simulation théorique a montré qu'en solution aqueuse, un mécanisme radicalaire est à la base de l'oxydation des alcanes par le peracide (PAA ou PFA, par exemple) : tout d'abord, la rupture homolytique de la liaison O-O se produit (avec une faible énergie de dissociation, soit 48 kcal/mol pour PAA et PFA) pour former les radicaux RC(O)O^\bullet et OH^\bullet (Eq I. 13). Ces derniers attaquent ensuite le peracide pour former le radical RC(O)OO^\bullet (Shi and Li, 2007).



Eq I. 13 : Formation de radicaux hydroxyles (OH^\bullet), acyloxy ($\text{RC}(\text{O})\text{O}^\bullet$) et acylperoxy ou peracyle ($\text{RC}(\text{O})\text{OO}^\bullet$) par rupture homolytique de la liaison O-O du peracide (Shi and Li, 2007).

Une autre étude a montré que les radicaux peuvent également être produits par le PAA par un autre mécanisme (da Silva et al., 2020). À des pH compris entre 5,5 et 10,2, la forme déprotonée du PAA (PAA^-) attaque la forme protonée (PAA° , prédominante à $\text{pH} < 8,2$) pour former des espèces intermédiaires actives, qui se transforment ensuite en anion acétique (acétate), l'O_2 et le proton H^+ selon l'Eq I. 14.



Eq I. 14 : Réaction entre la forme protonée et déprotonée du PAA (da Silva et al., 2020).

Malgré la prétendue formation de radicaux lors de l'autodécomposition des peracides, de nombreuses études montrent que l'oxydation des MPOs par les peracides, en particulier le PAA, est sélective et implique le transfert d'un atome d'oxygène du PAA vers les sites riches en électrons de la molécule à oxyder. Il a été démontré que la réaction d'oxydation directe des MPOs par le PAA suit une cinétique de second ordre (Eq I. 15), avec une vitesse de réaction proportionnelle aux concentrations de PAA et de la molécule à oxyder.

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{\text{PAA}} \times [\text{PAA}] \times [C]$$

Eq I. 15 : Cinétique d'oxydation d'un composé par l'acide peracétique (PAA).

Avec k_{PAA} , la constante cinétique de réaction entre le PAA et la molécule à oxyder, $[\text{PAA}]$, $[C]$ respectivement les concentrations de PAA et du composé à oxyder.

De nombreuses études ont évalué la dégradation des MPOs par les peracides (en particulier par le PAA), et les résultats fluctuent fortement d'une étude à une autre.

En ce qui concerne la dégradation des antibiotiques bêtalactamines (cefadroxil, céphalexine, ampicilline, amoxicilline, céphalophiné, cefapirin, pénicilline), une étude a examiné l'oxydation de 10 μM de chaque antibiotique par 131 μM de PAA, donnant des constantes cinétiques apparentes comprises entre 19 et 45 $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Zhang et al., 2017). Ces constantes cinétiques sont beaucoup plus faibles que celles observées en ozonation (Dodd et al., 2006), mais l'ordre de réactivité était similaire. Par exemple, la céphalexine ($k_{\text{O}_3} = 8,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) était plus réactive que la pénicilline ($k_{\text{O}_3} = 4,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$), en accord avec l'ordre observé pour le PAA (k_{O_3} cefadroxil \sim céphalexine $>$ ampicilline \sim amoxicilline $>$ céphalophiné \sim cefapirin \sim pénicilline). Le PAA a réagi avec tous les antibiotiques étudiés en raison de leur nucléophilicité (présence de groupements phénylglycinyl amino qui augmente la densité électronique et donc la réactivité avec le PAA). L'oxydation a lieu par un mécanisme d'attaque électrophile, et la différence de réactivité entre les antibiotiques est due à la présence de différents sites réactifs dans ces molécules. Une autre étude a également examiné la dégradation de 9 acides aminés (arginine, histidine, acide aspartique, glycine, cystéine, proline, méthionine, tyrosine et acide glutamique) à 10 μM par le PAA (131 μM) (Du et al., 2018). Les résultats ont montré que seules l'histidine, la méthionine et la cystéine étaient réactives au PAA, avec des abattements de 28,2% à 100% dans l'EUP tamponné à pH 7,0. Les constantes cinétiques apparentes étaient respectivement de 1,8 ; 4,6 et $> 5,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Le PAA a réagi avec les trois acides aminés par un mécanisme d'addition de l'atome d'oxygène sur les différents sites réactifs (thiol, thioéther et imidazole). La forte réactivité de la cystéine était due à son groupement thiol, qui était facilement oxydable par le PAA sous sa forme disulfide. Cependant, tout comme pour les antibiotiques, la réactivité de ces acides aminés était nettement inférieure à celle observée en ozonation, avec des constantes cinétiques apparentes respectivement de $5,3 \times 10^6$, $4,0 \times 10^6$ et $4,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Pryor et al., 2002). Ces deux études mettent en évidence la forte réactivité de certains groupements soufrés (thiols, thioéther), comme observé en désinfection (J. Wang et al., 2023).

Par ailleurs, il a également été démontré que le PAA présente une forte réactivité envers les composés soufrés lors de l'oxydation du thiophène contenu dans les charbons subbitumineux, aboutissant ainsi à la formation d'ions sulfate ou de composés sulfone (Kato et al., 2022). De plus, la réactivité de certains acides aminés (tryptophane, méthionine, tyrosine, histidine et

lysine) par le PAA a également été étudiée lors de l'oxydation des caséines et protéines du lactosérum (Kerkaert et al., 2011). Cette étude a montré la forte réactivité et la dégradation du tryptophane et de la méthionine (même à faible concentration de PAA), qui augmentent avec la concentration en PAA, tandis que la tyrosine et l'histidine ont montré une faible dégradation à forte concentration, et la lysine était récalcitrante au PAA. La cystéine (analysée sous forme de thiols totaux en raison de contraintes analytiques) s'est avérée également très réactive avec le PAA. Une autre étude a évalué la dégradation de trois composés perturbateurs endocriniens, le 17 α -éthynylestradiol, le 17 β -estradiol et le BPA, dopés respectivement à 0,03 ; 0,02 ; et 0,09 μ M dans l'EUP (Block et al., 2015) en utilisant le PAA (13, 66 et 131 μ M) avec des temps de réaction de 10 et 20 min. Quelles que soient les conditions testées, un abattement $>$ à 79% a été observé pour le 17 α -éthynylestradiol et le 17 β -estradiol, même s'il n'y avait pas forcément de relation évidente entre l'abattement et la dose de PAA appliquée, ou même le temps de réaction. Concernant le BPA, un abattement $>$ à 39% a été observé pour toutes les conditions, sauf avec 66 μ M de PAA et 10 min de réaction, où un abattement moindre (21%) a été observé.

Cependant, des réactivités très faibles ont été observées pour ces mêmes composés dans d'autres études et dans certaines conditions. Par exemple, dans le cas du BPA (60 mM dans l'EUP), une étude a évalué l'effet de différentes concentrations d'H₂O₂ (25 et 50 mg.L⁻¹) et de différents peracides (PFA, PAA, acide perpionique (PPA) à une concentration de 20 mg.L⁻¹, sans ajustement de pH (Luukkonen et al., 2015). Après 60 min de réaction, aucun des oxydants étudiés n'a entraîné la dégradation du BPA. Une autre étude a étudié la dégradation du sulfaméthoxazole (5 μ M, pH 7,0 ; 25°C) par le PAA (0,4 M), une élimination de seulement 30% a été obtenue après 30 min de réaction (S. Wang et al., 2020). Une autre étude a évalué la dégradation de composés pharmaceutiques (tels que le BPA, le naproxène, le sulfaméthoxazole et la carbamazépine à 15 μ M de chaque composé) par le PAA (0,1 mM) (Kim et al., 2020), et a constaté des abattements très faibles. De même, la dégradation de 5 μ M du diclofénac par le PAA (0,55 mM, pH 7,4) (Deng et al., 2022) ou 1 μ M de diclofénac par 0,1 mM de PAA à pH 3,0 (Li Zhang et al., 2021) pendant 30 à 40 min de réaction a conduit à un abattement ne dépassant pas 10%. De même, la dégradation du naproxène (4 μ M) par le PAA (0,26 mM, 15 min de réaction, pH 7,0) a abouti à un abattement maximum de 5% (Chen et al., 2019). De plus, une autre étude a évalué la dégradation de la norfloxacin (6 μ M), et a montré que ce composé ne pouvait pas être dégradé par le PAA (131 μ M, pH 7,0), car un abattement de moins de 5% a été observé après 50 min de réaction (Xiuwei Ao et al., 2021). De même, un abattement moyen inférieur à 10% a été observé pour la dégradation de l'acétaminophène par le PAA après 30 min

de réaction (Ghanbari et al., 2021). Enfin, une autre étude a montré que le PAA (131 μM) ne pouvait pas oxyder la tétracycline (2 μM , pH 6,5) (Yao et al., 2023).

À ce jour, peu de données existent sur la réactivité des MPOs avec le PFA. Cependant, étant donné la similarité chimique entre le PFA et le PAA, nous pouvons faire l'hypothèse que la réactivité du PFA est similaire à celle du PAA. Une étude a mis en évidence la forte réactivité du PFA avec deux acides aminés (méthionine et cystéine) contenant des groupements thiols et thioéther (J. Wang et al., 2023), comme précédemment observé pour le PAA (Du et al., 2018) et une autre étude a mis en évidence la forte réactivité du PFA avec les amines tertiaires neutres et déprotonées pour former des N-oxydes et a montré que l' H_2O_2 contenu dans la solution de PFA, n'avait pas d'impact sur la dégradation de ces composés (Nihemaiti et al., 2022).

Par ailleurs, de nombreux paramètres peuvent influencer la réactivité des composés organiques par les peracides, tels que le pH et la dose d'oxydant. L'influence du pH sur la dégradation des acides aminés (Du et al., 2018) et des antibiotiques β -lactamines (Zhang et al., 2017) a été étudiée à trois pH différents : 5, 7 et 9. Pour tous les composés étudiés, les constantes cinétiques étaient similaires entre les pH 5 et 7 et ont considérablement diminué à pH 9. Cette différence de réactivité entre les composés de la même famille est due à la forme déprotonée du PAA à $\text{pH} > 8,2$, qui est la forme la moins réactive (forme protonée étant la forme biocide, (Gehr et al., 2003; Cai et al., 2017)) et prédominante à pH 9. Cette différence de réactivité n'est pas liée à la spéciation de la molécule elle-même, car le groupement soufré réactif dans les composés étudiés n'est pas affecté par cette spéciation dans la plage de pH étudiée. Cependant, lors de la dégradation de la norfloxacine par le PAA (Xiuwei Ao et al., 2021), la dégradation a augmenté avec le pH, passant de moins de 6% à pH 5 et 7 à 23% à pH 9. Cette augmentation de la dégradation avec le pH montre que la spéciation de la molécule peut également avoir un impact, au-delà de la spéciation du PAA, car ici la molécule possède deux pK_a (6,34 et 8,75). L'augmentation du pH entraîne donc une augmentation de la déprotonation de la structure pipérazine (forme réactive de la molécule), ce qui peut favoriser l'attaque de la molécule par de nombreux oxydants.

Pour le PFA, le rôle de la concentration en oxydant et du pH a également été étudié pour l'oxydation des amines tertiaires, en particulier la lidocaïne (Nihemaiti et al., 2022). Les résultats montrent que la constante cinétique augmente avec le pH (2,8 et 7,54 $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivement à pH 7 et 8). Cette augmentation de la réactivité à pH 8, est due à la déprotonation du PFA, qui a un pK_a de 7,1, ainsi qu'à la déprotonation de la lidocaïne dont le

pKa est de 7,75. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration initiale en PFA s'accompagne d'une augmentation de la constante cinétique apparente, ce qui montre le rôle crucial de la concentration de l'oxydant mais également que lors de l'oxydation de la lidocaïne par le PFA, la réaction est de pseudo-premier ordre si la concentration du PFA est en excès.

Le rôle de l'H₂O₂ contenu dans les solutions des peracides a été étudié par différents auteurs. En désinfection, certaines études ont évalué le rôle de l'H₂O₂ et/ou de l'acide carboxylique contenu dans les solutions de peracides lors de la désinfection, et des résultats contradictoires en ont découlé. Une étude a avancé que l'H₂O₂ exerce un effet synergique sur la désinfection, car il participe à la formation de radicaux OH• générés par autodécomposition des peracides (Luukkonen and Pehkonen, 2017). En revanche, une autre étude a indiqué que la contribution de l'H₂O₂ et de l'acide carboxylique contenus dans les solutions de peracides n'a qu'un effet très limité sur la désinfection (J. Wang et al., 2023).

En oxydation, trois études ont investigué le rôle de l'H₂O₂ contenu dans la solution de PAA (Du et al., 2018; Zhang et al., 2017). Pour l'oxydation des antibiotiques, une concentration de 33 µM d'H₂O₂ (équivalente à la quantité contenue dans la solution de PAA) a entraîné une réduction de moins de 10% à pH 5 et 7 (Zhang et al., 2017) au bout de 60 min de réaction. Ces résultats sont en accord avec une autre étude qui montre que l'apport d'H₂O₂ sur ne conduit pas à la dégradation de la norfloxacine après 50 min de réaction (Xiuwei Ao et al., 2021). Pour des concentrations initiales comparables en H₂O₂ et PAA, les constantes cinétiques de réaction d'acides aminés (méthionine et cystéine) étaient plus de 100 fois inférieures avec l'H₂O₂ qu'avec le PAA, avec des constantes cinétiques apparentes respectivement de $8,9 \times 10^{-2}$ et $5,7 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Du et al., 2018). Ces études montrent donc que l'H₂O₂ contenu dans le PAA a une faible capacité d'oxydation des composés organiques étudiés par rapport au PAA et que la dégradation des composés observés est dûe majoritairement à ce peracide.

La Table I. 5 reprend une synthèse des études disponibles dans la littérature sur l'oxydation des micropolluants pharmaceutiques par le PAA et le PFA dans l'EUP.

Ces faibles réactivités observées pour de nombreux composés organiques avec les peracides, montrent l'importance d'activer les peracides pour augmenter leurs capacités d'oxydation vis à vis des MPOs. Il a été démontré que le PAA réagit fortement avec des composés nucléophiles. L'ordre de réactivité entre le PAA et les différentes structures moléculaires a été décrit comme suit : composés soufrés > composés phénoliques > composés azotés > alcènes > molécules avec des groupements aromatiques et une fonction alcène > aldéhydes.

Table I. 5 : Synthèse des études sur l'oxydation des micropolluants organiques par les peracides (PFA et PAA) dans l'eau ultra pure.

Micropolluants	Peracide	Résultats	Référence
Acides aminés : cystéine, tryptophane, méthionine, tyrosine, histidine et lysine	PAA, pH 8,0, 10 min de réaction	Forte dégradation de la cystéine, du tryptophane, de la méthionine, dégradation modérée de la tyrosine et de l'histidine	(Kerkaert et al., 2011)
Acides aminés : arginine, histidine, acide aspartique, glycine, cystéine, proline, méthionine, tyrosine et acide glutamique	PAA (10 mg.L ⁻¹ = 0,13 mM), pH 7,0, 60 min de réaction	Dégradation de la cystéine (100%), méthionine (64,7%) et histidine (28,2%)	(Du et al., 2018)
Antibiotiques bêtalactamines : céphalexine, céfadroxil, céfapirine, céphalophine, ampicilline, amoxicilline, pénicilline	PAA (10 mg.L ⁻¹ = 0,13 mM), pH 7,0, 60 min de réaction	Dégradation de ces composés grâce à leur groupements soufrés (thiol et thioéther)	(Zhang et al., 2017)
Amines tertiaires : amisulpride, clarithromycine, lidocaïne, tramadol	PFA (5-30mg.L ⁻¹ = 0,08 - 0,48 mM), 30 min de réaction	Dégradation des formes déprotonées des amines tertiaires, forte dégradation de la lidocaïne à pH 8 qu'à pH 7	(Nihemaiti et al., 2022)
Bisphénol A	PFA et PAA (20 mg.L ⁻¹ = 0,32 et 0,26 mM), pH 7,46, 60 min de réaction	Pas de dégradation	(Luukkonen et al., 2015)

Bisphénol A, naproxène, sulfaméthoxazole et carbamazépine	PAA (0,1 mM), pH 3,0 à 8,2, 60 min de réaction	Abattement très faible	(Kim et al., 2020)
Naproxène	PAA (0,26 mM), pH 7,0 ; 15 min de réaction	Abattement : < 5%	(Chen et al., 2019).
Sulfaméthoxazole	PAA (0,4 M), pH 7,0, 30 min de réaction	30% d'abattement	(S. Wang et al., 2020)
Diclofénac	PAA (0,55 mM), pH 7,4, 30 à 40 min PAA (0,1 mM), pH 3,0, 30 à 40 min	Abattement : < 10% Abattement : < 10%	(Deng et al., 2022) (Li Zhang et al., 2021)
Norfloxacine	PAA (10 mg.L ⁻¹ = 0,13 mM), pH 7,0, 50 min de réaction	Abattement : < 5%	(Xiuwei Ao et al., 2021).
Acétaminophène	PAA, pH non indiqué 30 min de réaction	Abattement : < 10%	(Ghanbari et al., 2021).
Tétracycline	PAA (10 mg.L ⁻¹ = 0,13 mM), pH 6,5 Temps de réaction non mentionné	Abattement presque nul	(Yao et al., 2023).
17α-éthynylestradiol, 17β-estradiol et bisphénol A	PAA (1, 5 et 10 mg.L ⁻¹ = 0,013, 0,066 et 0,13 mM), pH non mentionné, 10 et 20 min de réaction	Abattement > à 79% pour 17 α -éthynylestradiol et le 17 β -estradiol, abattement 21 – 39% pour bisphénol A	(Block et al., 2015)

II.3 Dégradation des composés pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée basés sur la production des radicaux hydroxyles

II.3.1 Les procédés d'oxydation avancée classiques : UV/H₂O₂, perozone (ozone/H₂O₂) et UV/ozone

La littérature sur l'élimination de MPOs par ce type de procédé est abondante, mais l'objectif de cette partie est de réaliser un état de l'art à la fois pour les molécules qui seront ciblées dans la suite de ce travail, et de décrire les études permettant de bien comprendre les mécanismes réactionnels impliquant ces polluants.

Le procédé perozone est couramment utilisé pour accélérer la décomposition de l'ozone en radicaux OH• en raison de l'efficacité supérieure de l'H₂O₂ dans cette réaction. L'ion HO₂⁻, issu de la dissociation de l'H₂O₂, a une plus grande capacité que les ions OH⁻ pour initier la décomposition de l'ozone (Chen and Wang, 2021).

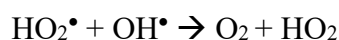
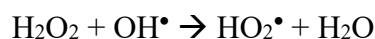
Dans une étude portant sur l'oxydation de quatre composés pharmaceutiques (diclofénac, sulfaméthoxazole, carbamazépine et triméthoprime) à 5 mg.L⁻¹ chacun (~19 µM) par l'UV-C (λ = 254 nm, 1,04 W/cm²) et l'UV-C/H₂O₂, il a été constaté que le diclofénac et le sulfaméthoxazole étaient éliminés à plus de 90% en 3 min de réaction par l'UV-C, et une élimination totale était atteinte en 8 min (Alharbi et al., 2017). L'ajout d'H₂O₂ n'a donc pas eu d'impact significatif sur leur dégradation. Cependant, la carbamazépine et dans une moindre mesure le triméthoprime étaient réfractaires à la photolyse. Pour la carbamazépine, une dégradation de 25% a été observée par l'UV-C en 60 min. L'ajout d'H₂O₂ a conduit à l'augmentation de l'abattement qui augmentait avec la concentration d'H₂O₂ (0,01 à 0,2 g.L⁻¹ = 0,29 à ~ 5,88 mM), atteignant ainsi une élimination d'environ 95% en 30 min avec 5,88 mM d'H₂O₂. Pour le triméthoprime, une élimination de 71% a été obtenue en 90 min par l'UV-C, et l'ajout d'H₂O₂ a permis d'éliminer près de 97% de ce composé en 60 min. Tout comme pour la carbamazépine, ce composé était sensible à la dose d'UV-C ainsi qu'à la concentration initiale de H₂O₂. Par ailleurs, l'élimination du tramadol (0,02 µM, pH = 7,0) a été étudiée en utilisant l'H₂O₂ (29 µM) couplé à l'UV-C (I₀ = 1,04 × 10⁻⁶ Einstein.L⁻¹.s⁻¹) (Cobo-Golpe et al., 2022). Il a été constaté que l'H₂O₂ seul n'était pas capable de dégrader le tramadol en 30 min de réaction. Cependant, l'UV-C seul a montré une constante cinétique apparente plus faible (0,0475 min⁻¹) par rapport à l'UV-C/H₂O₂ (0,201 min⁻¹), entraînant ainsi une réduction du temps de demi-vie de 14,4 à 3,52 min. Une autre étude portant sur l'oxydation de quatre

composés pharmaceutiques (atrazine, carbamazépine, sulfaméthoxazole et diclofénac) par l'UV-C et l'UV-C/H₂O₂ a été réalisée (Lekkerkerker-Teunissen et al., 2012). Pour cette étude deux lampes ont été utilisées, à savoir une lampe à moyenne pression émettant à 360 nm (UV-A, 1,7 W/cm²) et une lampe à basse pression émettant à 254 nm (UV-C, 0,8 W/cm²). Les résultats ont montré que le diclofénac et le sulfaméthoxazole étaient photosensibles, avec des abattements compris entre 80 et 90% avec une légère différence observée entre les deux types de lampes. Encore une fois, pour ces deux molécules, l'ajout d'H₂O₂ n'a pas eu d'effet significatif sur l'abattement de ces composés. L'atrazine était légèrement photosensible, avec un abattement d'environ 20% pour les deux types de lampes. Pour l'UV-A, la dose de l'UV (300 à 700 mJ/cm²), a permis de doubler l'abattement et l'ajout de l'H₂O₂ n'avait aucun impact tandis que pour l'UV-C, l'ajout d'H₂O₂ (0,15 et 0,29 mM) a augmenté l'abattement du composé passant par de ~15 à ~40%, et la dose d'UV n'avait pas d'impact. Cependant, contrairement à ce qui est observé dans d'autres études, la carbamazépine n'a montré aucune dégradation dans toutes les conditions de cette étude. Une autre étude a évalué la dégradation de la carbamazépine (20 µM, pH 5) par l'H₂O₂ (5 mM) couplé à l'UV-C ($I_0 = 2,7 \times 10^{-6}$ Einstein.L⁻¹.s⁻¹) (Vogna et al., 2004). Ce POA a permis d'augmenter l'abattement de la carbamazépine de 5 (UV-C) à ~90% et cette dégradation n'était pas affecté par le pH lorsque celui-ci a varié entre 2 et 8. Une autre étude a également montré que le procédé UV-C/H₂O₂ (500 µM) pouvait également augmenter la dégradation de l'amoxicilline (20µM, pH 7,0) comparé à l'UV-C (Zhang et al., 2019) avec une constante cinétique apparente passant de < 0,1 à 0,73 min⁻¹, la concentration initiale en H₂O₂ pouvant de plus augmenter la dégradation de l'amoxicilline.

Une étude a évalué la dégradation de neuf polychloro-1,3-butadiènes par l'ozone, l'UV-C/ozone ($\lambda = 254$ nm) et l'UV-C/H₂O₂ (Lee et al., 2017). Il est important de noter que les k_{O_3} de ces composés étaient toutes inférieures à 10³ M⁻¹.s⁻¹, tandis que leurs k_{OH^\bullet} étaient supérieures à 0,9×10⁹ M⁻¹.s⁻¹, ce qui suggère une augmentation de leur élimination par les POA par rapport à l'ozone seul ou à la photolyse seule. Cependant, à pH 6,7, l'ofloxacin, qui est un composé très réactif avec l'ozone ($k_{O_3} = 2,0 \times 10^6$ M⁻¹.s⁻¹), n'a pas vu son abattement augmenté en présence de 0,59 et 1,18 mM de H₂O₂ ($k_{OH^\bullet} = 4,2 \times 10^9$ M⁻¹.s⁻¹) par rapport à l'ozonation seule (0,31 mM). La dégradation de l'ofloxacin a légèrement diminué avec l'ajout de 0,59 mM de H₂O₂ (100% de dégradation en ozonation contre ~85% pour ozone/H₂O₂), malgré une augmentation de la production de radicaux OH[•] (Chen and Wang, 2021). Cette absence

d'augmentation de l'abatement de la molécule par le procédé peroxone est due à un rendement initial faible des radicaux OH• à l'instant initial.

Pour le procédé peroxone, les concentrations initiales d'ozone et d'H₂O₂ ont toutes deux une influence sur la production des radicaux OH• et donc sur l'efficacité du procédé. Une grande quantité de H₂O₂ accélère la décomposition de l'ozone, cependant, une quantité excessive peut piéger les radicaux OH• comme illustré dans la Eq I. 16 (Chen and Wang, 2021). Il en va de même pour l'augmentation de la concentration initiale d'ozone, qui conduit à une augmentation de la minéralisation de MPOs grâce à une production importante de radicaux OH• entre 0,21 et 0,31 mM, tandis qu'une augmentation de 0,31 à 0,42 mM d'ozone n'a pas d'incidence significative sur la minéralisation. Cela souligne la nécessité de déterminer le rapport optimal entre ces deux réactifs.



Eq I. 16 : Consommation de radicaux hydroxyles par l'H₂O₂ dans les procédés d'oxydation avancée (Chen and Wang, 2021).

Par ailleurs, Derco et al., (2015) ont étudié l'élimination de 5 pesticides (hexachlorobutadiène, pentachlorobenzène, hexachlorobenzène, lindane, heptachlore) par l'ozone couplé à l'UV-C. Les auteurs ont démontré que ce couplage permet d'augmenter la dégradation de tous les composés par rapport à l'ozone seul, à l'exception de l'hexachlorobutadiène.

L'augmentation de l'abatement observée lors des procédés ozone/H₂O₂, UV/H₂O₂ ou UV/ozone par rapport aux procédés individuels est attribuable à la production de radicaux OH• résultant de la photolyse de l'H₂O₂ ou de la décomposition de l'ozone.

II.3.2 UV/Peracides (PAA)

La faible dégradation des MPOs par les peracides a conduit à la mise en place de différentes stratégies d'activation du PAA. Ces stratégies incluent l'utilisation de catalyseurs métalliques tels que le cobalt (Kim et al., 2020) et le fer (Kim et al., 2019; S. Wang et al., 2020), d'ions phosphates (Deng et al., 2022), d'ultrasons (Yao et al., 2023) et de radiations UV (Lubello et al., 2002; Cai et al., 2017; Zhang et al., 2020; Zhang and Huang, 2020; Yan et al., 2021; Xiuwei Ao et al., 2021; Du et al., 2023). Tous ces couplages sont basés sur la production de radicaux moins sélectifs que le PAA. En effet, compte tenu de la faible dégradation des composés organiques par le PAA seul, l'hypothèse suggérée dans la littérature selon laquelle

l'autodecomposition du PAA conduit à une génération des radicaux réactifs comme le radical OH^\bullet , semble incorrecte. Parmi les radicaux générés par le procédé UV/PAA, les radicaux OH^\bullet , RC(O)OO^\bullet et CH_3^\bullet (dans une moindre mesure) sont les plus puissants (Shi and Li, 2007; Luukkonen and Pehkonen, 2017).

Les radicaux peroxy ($\text{CH}_3\text{C(O)O}^\bullet$ et $\text{CH}_3\text{C(O)OO}^\bullet$) produit par UV/PAA réagissent avec les composés organiques de la même manière que les radicaux OH^\bullet . Le radical $\text{CH}_3\text{C(O)OO}^\bullet$ est un oxydant puissant qui réagit avec les composés organiques avec des constantes cinétiques variant entre 10^8 et $10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Xiu-wei Ao et al., 2021). Cependant, en raison de leurs potentiels redox différents, les radicaux peroxy et les radicaux OH^\bullet manifestent une réactivité différente envers les composés organiques. Les radicaux OH^\bullet sont non sélectifs et extrêmement réactifs envers tous les composés organiques, tandis que les radicaux peroxy ($\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$ et $\text{CH}_3\text{COOO}^\bullet$) présentent une réactivité sélective envers les composés riches en électrons par transfert d'électrons (Xiu-wei Ao et al., 2021).

À pH 7,0, l'activation du PAA ($131 \mu\text{M}$) par la photolyse UV ($\lambda = 200\text{-}300 \text{ nm}$) a permis d'augmenter la dégradation du norfloxacine ($3 \mu\text{M}$) de 6% à plus de 96% en 50 min de réaction (500 mJ/cm^2). La dégradation par la photolyse seule ou par UV-C/ H_2O_2 ($0,29 \text{ mM}$) était légèrement inférieure au POA UV-C/PAA (Xiuwei Ao et al., 2021). De même, pour le naproxène ($4 \mu\text{M}$), la dégradation à pH 7,0 est passée de 5% à 100% en 15 min de réaction lorsque le PAA ($262 \mu\text{M}$ contenant $0,41 \text{ mM}$ d' H_2O_2) a été couplé à la photolyse UV ($I_0 = 9,0 \times 10^{-8} \text{ E.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) (Chen et al., 2019). Une autre étude a évalué l'effet de deux types de lampes UV, à savoir une lampe à moyenne pression émettant à 360 nm (UV-A) et une lampe à basse pression émettant à 254 nm (UV-C), sur la dégradation de quatre composés pharmaceutiques par le PAA ($262 \mu\text{M}$) : la venlafaxine, la carbamazépine, la fluoxétine et le sulfaméthoxazole (Hollman et al., 2020). Pour le sulfaméthoxazole, l'abattement a augmenté de 9% à 34% lors de l'exposition à l'UV-A ($3,6 \text{ kW/m}^3$ et 30 min de réaction) comparativement aux UV-C. Cependant, l'UV-A n'a pas permis de dégrader les autres composés étudiés, car le PAA n'absorbe pas efficacement à 360 nm . En revanche, lorsque le PAA ($0,07\text{-}1,32 \text{ mM}$) a été couplé à l'UV-C ($3,5 \text{ kW/m}^3$ et moins de 10 min de réaction), tous les composés étudiés ont été complètement dégradés. L'ordre de réactivité observé était le suivant : sulfaméthoxazole > fluoxétine > venlafaxine > carbamazépine. Ces composés ont également été oxydés par UV-C/ H_2O_2 , même si l'oxydation par l' H_2O_2 seul était aussi inefficace avec un ordre de réactivité légèrement différent : sulfaméthoxazole > fluoxétine > carbamazépine > venlafaxine. Ainsi, il

a été constaté que l'UV-C/PAA était moins efficace que l'UV-C/H₂O₂ pour la dégradation de ces quatre composés dans des concentrations d'oxydant comprises entre 0,14 et 1,32 mM.

Comparé au PAA seul, le couplage du PAA (50 µM) avec l'UV-C (2,1 mW/cm²) a conduit à une augmentation de l'abattement du diclofénac (1 µM) de 0% à plus de 80% en 15 min de réaction (Zhang et al., 2020). De même, pour l'acétaminophène (0,13 mM), l'abattement est passé d'environ 10% à ~40% en 30 min de réaction lors du couplage du PAA (4 mM) avec l'UV-LED (1 W, 254-258 nm) (Ghanbari et al., 2021). Il convient de noter que cette molécule est réfractaire à la photolyse seule. L'abattement de l'oxytétracycline (0,01 mM) a également augmenté grâce au couplage du PAA (0,07 mM) avec l'UV-C (0,062 mW/cm²) à pH 7,1 (Yan et al., 2021).

Une autre étude a examiné la dégradation de sept composés pharmaceutiques (carbamazépine, ibuprofène, naproxène, bézafibrate, acide clofibrique, diclofénac, kétoprofène) par l'UV-C/PAA à pH neutre (7,1). À une concentration de 13,1 µM de PAA, le couplage a considérablement augmenté l'abattement de ces molécules (1 µM pour chaque molécule) de 0% (PAA seul) à plus de 90% en 30 min pour tous les composés, et en 120 min pour le bézafibrate. L'impact de l'H₂O₂ (3,23 µM) contenu dans la solution de PAA a également été étudié, et cette étude a montré que ce dernier était le principal oxydant à l'origine de la dégradation du bézafibrate et du diclofénac, mais dans une moindre mesure pour l'acide clofibrique (Cai et al., 2017). Toutes ces études qui couplent le PAA avec l'UV-C ou l'UV-A ont mis en évidence la forte contribution de différents radicaux produits par l'UV-C/PAA, responsables de l'augmentation de la dégradation des composés étudiés, ainsi que de la photolyse directe, qui peut participer à la dégradation des composés lorsqu'ils sont photosensibles.

Ainsi, l'augmentation de l'élimination des MPOs par les POA basés sur le PAA provient de la production intensive de ROS (avec les radicaux OH• et CH₃C(O)OO• comme principaux oxydants), qui ont été mis en évidence par des analyses par résonance paramagnétique électronique (electron paramagnetic resonance, EPR) et qui présentent une grande affinité avec les composés riches en électrons (Xiu-wei Ao et al., 2021). Les radicaux organiques produits sont sélectifs et spécifiques à certaines molécules, tandis que les radicaux OH• restent moins sélectifs et sont responsables de la dégradation de la majorité des composés étudiés. Pour certains composés organiques, un abattement supérieur peut être observé avec l'UV-C/H₂O₂ comparé à l'UV/PAA mais la raison reste inconnue.

La Table I. 6 synthétise les abattements observés dans la littérature pour la dégradation des composés pharmaceutiques par l'UV/PAA dans l'EUP.

Comme pour le PAA seul, le rôle de différents paramètres tels que le pH et la concentration initiale de l'oxydant a été étudié pour évaluer l'efficacité du procédé UV-C/PAA. De manière générale, une augmentation de la dose d'oxydant permet d'augmenter le rendement d'élimination des MPOs. Cela a été démontré dans une étude portant sur la dégradation de quatre composés pharmaceutiques (venlafaxine, fluoxétine, carbamazépine et sulfaméthoxazole) dopés dans une EUP à pH 7, en utilisant différentes concentrations de PAA (5 à 100 mg.L⁻¹ = 66 à 1315 µM) (Hollman et al., 2020). Comme cela a été observé pour le PFA seul (Nihemaiti et al., 2022), une relation linéaire a été observée entre la dose de PAA et les constantes cinétiques des MPOs étudiées sous UV/PAA. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation de la concentration de certains radicaux formés (CH₃COO• et CH₃COOO•) qui augmente avec la concentration en PAA (40 à 500 µM) (Zhang and Huang, 2020), lorsque ce dernier est couplé à la photolyse UV. Actuellement les doses utilisées dans le POA UV/PAA varient de 10 à 300 mW/cm² d'UV et 6,58 à ~ 200 µM (0,5 à 15 mg.L⁻¹) de PAA (Luukkonen and Pehkonen, 2017).

L'investigation du rôle du pH a révélé son importance cruciale dans l'oxydation par le procédé UV-C/PAA. En effet, pour certains composés tels que la norfloxacine, l'augmentation du pH entraîne une augmentation du degré de déprotonation de l'anneau pipérazine, favorisant ainsi l'attaque électrophile par les radicaux produits (CH₃COO• et CH₃COOO•) et soulignant ainsi l'importance du pH dans la réactivité des radicaux organiques (Xiu-wei Ao et al., 2021). Une autre étude réalisée par analyse EPR a également révélé une augmentation du signal des radicaux OH• avec l'augmentation du pH de 5 à 7, suivie d'une diminution drastique à pH 9. Cette augmentation initiale est due à une production accrue de ROS à pH élevé, tandis que la diminution à pH 9 peut être attribuée à une réaction significative entre le radical OH• et la forme basique du PAA (PAA⁻), car la réactivité entre OH• et PAA⁻ est environ 10 fois plus élevée qu'avec la forme acide (PAA⁰) (Xiuwei Ao et al., 2021; Cai et al., 2017). Étant donné que le PAA⁻ a un coefficient d'extinction plus élevé que PAA⁰ à 254 nm, il se décompose rapidement sous l'irradiation UV par rapport au PAA⁰. Cela suggère qu'en présence d'UV et de PAA, de nombreux radicaux réactifs sont formés en milieu basique, mais des pH trop basiques peuvent avoir des effets néfastes en raison de la diminution du potentiel redox des radicaux réactifs et de la compétition entre OH⁻ et les MPOs à éliminer (Cai et al., 2017; Zhang and Huang, 2020).

Certaines études ont également démontré que le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ est l'espèce la plus réactive pour la dégradation des molécules, avec un mécanisme de transfert d'électrons de la molécule à oxyder vers le radical acétyl(per)oxyl (Kim et al., 2020). Ces résultats sont cohérents avec d'autres études qui ont identifié les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ et OH^\bullet comme des espèces réactives produites dans le procédé UV-C/PAA (Chen et al., 2019), suggérant que $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$ et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ pourraient être plus importants que OH^\bullet dans la dégradation du naproxène (Cai et al., 2017).

Table I. 6 : Synthèse des études sur l'oxydation des résidus pharmaceutiques par UV/PAA dans l'eau ultra pure.

Micropolluant	Peracide	Abattement	Référence
Norfloxacine (1 mg.L ⁻¹ = 3 µM)	PAA (10 mg.L ⁻¹), UV-A (λ = 200-300 nm, 500 mJ/cm ²), pH 7,0, 50 min de réaction	> 96%	(Xiuwei Ao et al., 2021)
Naproxène (4 µM)	PAA (20 mg.L ⁻¹), UV-C (λ = 254nm, 9,0×10 ⁻⁸ E.L ⁻¹ .s ⁻¹), pH 7,0, 15 min de réaction	100%	(Chen et al., 2019)
Venlafaxine, fluoxétine, carbamazépine, et sulfaméthoxazole	PAA (20mg.L ⁻¹), UV-A (λ = 360 nm, 3,6 kW/m ³), pH 7,0, 30 min de réaction PAA (5-100mg.L ⁻¹), UV-C (λ = 254nm, 3,5 kW/m ³), pH 7,0, 10 min de réaction	UV-A : 34% pour le sulfaméthoxazole et 0 % pour les autres. UV-C : 100% pour tous les composés.	(Hollman et al., 2020)
Diclofénac (1 µM)	PAA (50µM), UV-C (λ = 254nm, 2,1 mW/cm ²), pH non mentionné, 15 min de réaction	> 80%	(Zhang et al., 2020)
Acétaminophène (20 mg.L ⁻¹ = 0,13 mM)	PAA (4mM), UV-LED (λ = 254-258nm, 1 W), 30 min de réaction	~ 40%	(Ghanbari et al., 2021)
Oxytetracycline (5 mg.L⁻¹ = 11 µM)	PAA (5 mg.L ⁻¹), UV-C (λ = 254nm, 0,062 mW/cm ²), pH 7,1, ~35min de réaction	100%	(Yan et al., 2021)
Carbamazépine, ibuprofène, acide clofibrique, naproxène, bézafibrate, diclofénac, kétoprofène (1 µM)	PAA (1 mg.L ⁻¹ = 13,1 µM), UV-C (λ = 254nm, 2,12×10 ⁻⁶ E.L ⁻¹ .s ⁻¹), pH 7,1, 30 min de réaction sauf bézafibrate avec 120 min	> 90%	(Cai et al., 2017)

III. REACTIVITE DES OXYDANTS AVEC LES CONSTITUANTS DE LA MATRICE AQUEUSE

L'étude de la réactivité des oxydants avec les composants de la matrice aqueuse est cruciale lors de la désinfection ou de l'élimination de MPOs dans les ERU. Cela permet de quantifier la quantité d'oxydants réellement disponible pour la désinfection ou la décontamination, et de comprendre l'impact des composés présents dans l'ERU sur la réactivité des oxydants. En identifiant les composés consommateurs d'oxydants, il devient possible d'extrapoler les résultats des expériences réalisées en conditions contrôlées vers les conditions réelles (échelle industrielle par exemple). Ainsi, cette partie vise à identifier les composés présents dans les ERU qui peuvent avoir un effet positif ou négatif sur l'élimination des MPOs.

Comme pour l'ozonation, la désinfection et l'oxydation des MPOs par les peracides sont également impactées par la présence de constituants de la matrice. Cependant, par rapport à l'ozonation qui est un procédé mis en œuvre et étudié depuis plusieurs années, l'oxydation des MPOs par les peracides est un domaine plus récent avec moins d'études disponibles.

III.1 Les matières en suspension (MES)

La charge en MES peut varier dans les effluents traités de STEU, surtout si le traitement amont est détérioré. L'efficacité des oxydants peut être affectée par la variation du taux de MES car les MES peuvent être un support de colonisation de bactéries. Cependant, la manière dont les MES affectent les performances d'ozonation des MPOs reste peu connue. L'ozone peut provoquer la désorption de la MOD de la surface de MES, la déstabilisation et la coagulation des particules ou la division simultanée de grandes particules en plus petites (Jekel, 1994; Yan et al., 2007).

Une étude a évalué l'impact des MES (< 50 μm) sur l'élimination de MPOs par l'ozonation dans un effluent d'une STEU. L'élimination des MPOs réactifs et réfractaires à l'ozone a été améliorée par une filtration progressive de l'effluent (11 μm puis 0,45 μm). L'impact des MES s'explique par le fait que la réaction des MES avec l'ozone réduit la quantité d'ozone et de radicaux OH^\bullet disponibles (Zucker et al., 2015). La filtration de MES a ainsi réduit la demande instantanée en ozone et augmenté l'absorption UV à 254 nm (UV_{254}), confirmant que l'ozone réagit avec les MES. Ces auteurs ont également démontré que l'ozone était capable de réagir avec les particules pendant les premières secondes du processus, tout comme certaines fractions

de la MOD très réactives (les fractions protéiniques). Une autre étude a révélé une corrélation négative entre l'élimination du COD et la concentration en MES (S. Zhang et al., 2018).

Par ailleurs, les MES inhibent l'inactivation des microorganismes par les peracides, jouant un rôle de protection des bactéries et favorisant leur agrégation. Par exemple, une étude a montré que lors de la désinfection des ERU par le PFA, la concentration en MES a un impact sur l'efficacité du procédé, notamment lorsque la concentration en MES dépasse 20 mg.L^{-1} (Rocher and Azimi, 2021). Cette étude a même proposé de réguler la dose de PFA en fonction de la concentration en MES si celle-ci dépasse les 20 mg.L^{-1} . Ces résultats sont en accord avec une autre étude qui a montré que dans les ERU issues de boues activées de deux STEU en Italie, une concentration de 40 et 60 mg.L^{-1} de MES a entraîné une réduction de 0,33 et 0,48 log dans l'inactivation d'*E. coli* lors d'une exposition à une dose de $5 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ de PAA. Cette réduction est d'autant plus importante que la dose de PAA est élevée, atteignant 1,37 et 1,67 log respectivement à une dose de $20 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ de PAA (Domínguez Henao et al., 2018a).

III.2 La matière organique dissoute (MOD) et les composés inorganiques

Les radicaux OH^\bullet sont des oxydants puissants, mais leur effet peut être réduit par la présence des constituants des ERU, seule une petite partie des radicaux OH^\bullet pouvant alors atteindre les micropolluants ciblés (Katsoyiannis et al., 2011). Une étude a examiné la consommation des radicaux OH^\bullet par différents constituants de l'ERU par ozonation et a démontré que la MOD ($2,5 \times 10^4 \text{ mgC}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et les ions bicarbonate (HCO_3^- , $8,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et carbonate (CO_3^{2-} , $3,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) sont les principaux consommateurs des radicaux OH^\bullet (Katsoyiannis et al., 2011). Une autre étude a révélé que dans les ERU, la MOD seule contribue à hauteur de 60% au piégeage des radicaux OH^\bullet (Liu et al., 2020), et une autre étude a évoqué 80% lorsque seule la MOD et les ions bicarbonates sont considérés comme inhibiteurs de l'oxydation par l'ozonation (Lee et al., 2013). Cette consommation par la MOD se produit par un mécanisme impliquant la soustraction d'un atome d'hydrogène d'une liaison C-H et l'addition du radical OH^\bullet à une double liaison C=C (Sun et al., 2020).

Toutes ces observations ont été validées à l'échelle industrielle ou pilote lors d'études de désinfection et/ou d'oxydation des MPOs dans les ERU. L'influence de l'ozonation sur le prétraitement de la MOD a été étudiée (Sun et al., 2020). Les résultats illustrés sur la Figure I. 10, montrent une diminution de l'absorbance de la MOD après ozonation sur un large spectre de longueurs d'onde de 200 à 600 nm (7 à 40% de diminution à 254 nm selon la dose d'ozone)

pour des doses d'ozone allant de 0,1 à 1 gO₃/gCOD, à pH 7 et une concentration initiale en MOD de 6 mg.L⁻¹. La diminution de la fluorescence (résultat non présenté) correspondant aux matières humiques, confirme la forte réactivité de la MOD avec l'ozone. Une autre étude a également montré que la MOD diminue le rendement d'élimination des MPOs en consommant une proportion importante d'oxydants, car sa concentration (5 – 30 mg.L⁻¹ dans un effluent secondaire) est élevée dans les ERU par rapport à celle des MPOs (quelques µg.L⁻¹) (Kharel et al., 2020).

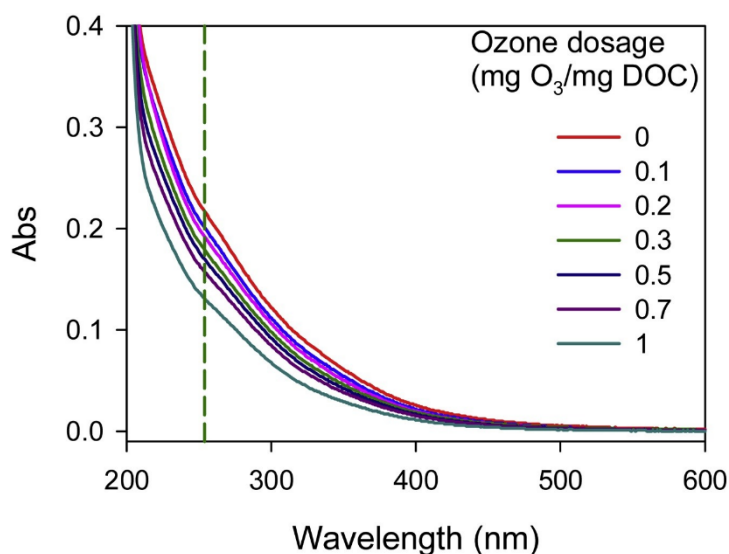


Figure I. 10 : Diminution de l'absorbance de la MOD traitée par différentes doses d'ozone d'après Sun et al., (2020).

En ce qui concerne les peracides, certaines études ont démontré que la MOD accélère la décomposition du PAA (Liu et al., 2014; Pedersen et al., 2013). Une étude a montré que la salinité accélère la décomposition du PAA, tandis que les ions HCO₃⁻ n'entraînent aucun effet (Liu et al., 2014). Une autre étude (Chen et al., 2019) a également montré que la MOD (acide humique : 0-5 mg.L⁻¹) influence l'oxydation du naproxène par l'UV/H₂O₂ et le UV/PAA. L'acide humique agit de deux manières : tout d'abord, il peut entrer en compétition avec les oxydants pour l'absorption des photons et affecter la photolyse des oxydants. Deuxièmement, il peut piéger les radicaux et réduire leur concentration en équilibre dans le système. Des expériences de piégeage des radicaux ont confirmé la réactivité des radicaux organiques (R-O[•]) produits par le UV/PAA avec l'acide humique (constante cinétique = 5,76×10⁴ L.mg.s). La Figure I. 11 synthétise les réactions impliquées lors de l'oxydation du naproxène par l'UV/PAA en présence de différents constituants de la matrice d'ERU. En outre, une autre étude a montré

l'inhibition de l'abatement du diclofénac sous UV/PAA en présence de MOD (Zhang et al., 2020).

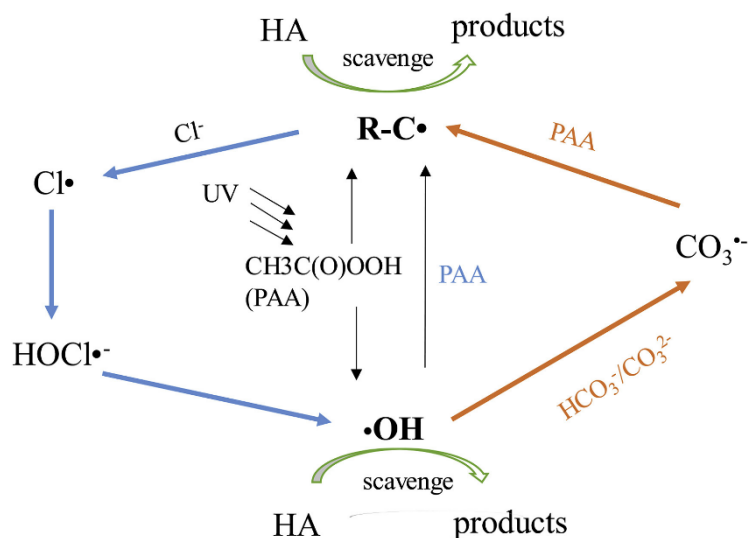
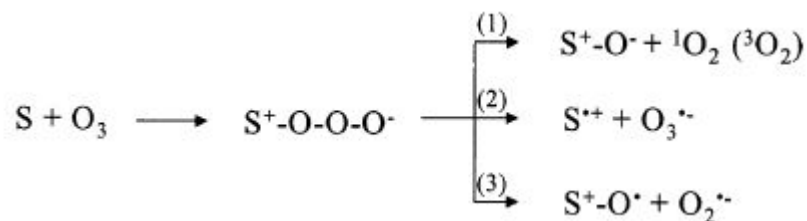


Figure I. 11 : Effets des constituants de la matrice d'eau résiduaire urbaine sur l'oxydation du naproxène par l'UV/PAA d'après Chen et al., (2019).

Une autre étude a montré que les ions $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ n'influent pas sur la performance de dégradation du naproxène par le procédé UV/PAA, mais réduisent considérablement sa décomposition par l'UV/ H_2O_2 (la constante cinétique diminue de $0,127$ à $0,071 \text{ min}^{-1}$ en présence d'ions $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) (Chen et al., 2019). Ces résultats indiquent que les ions $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ réagissent avec les radicaux $\text{OH}\cdot$ produits par UV/ H_2O_2 , phénomène bien connu dans la littérature, mais ils ne semblent pas réagir avec les autres radicaux organiques ($\text{R-O}\cdot$) produits par UV/PAA.

Par ailleurs, les ions nitrites ($1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, (Coddington et al., 1999)) peuvent également consommer les radicaux $\text{OH}\cdot$, mais ce n'est généralement le cas que dans les ERU faiblement nitrifiées/dénitrifiées (donc susceptibles de contenir des concentrations élevées en NO_2^-) (Katsoyiannis et al., 2011). Pour réagir avec un composé inorganique (NO_2^- , Br^- , I^-), le mécanisme de transfert apparent d'un atome d'oxygène de l'ozone au composé inorganique se produit comme illustré par la réaction 1 de l'Eq I. 17 (Von Gunten, 2003a). Les ions NO_2^- réagissent donc avec l'ozone pour former des ions NO_3^- avec une constante de réaction de $3,7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Seo et al., 2019).



Eq I. 17 : Réaction primaire de l'ozone avec un composé S. réaction (1) : transfert d'atomes d'oxygène à des espèces anioniques, non chargées et cationiques ; réaction (2) : transfert d'électrons (2) ; réaction (3) : formation d'un radical oxyde. Mécanisme de réactivité de l'ozone avec les composés inorganiques d'après Von Gunten, (2003a).

Les autres procédés d'oxydation avancée basés sur la production de radicaux OH^\bullet (ozone/ H_2O_2 , UV/ H_2O_2 ou UV/ozone) sont donc également impactés par les constituants de la matrice d'ERU. Une étude a investigué l'impact des ions Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} et de la MOD (acide humique) sur l'oxydation du sulfaquinoxaline par UV-C / H_2O_2 et a montré que seul l'acide humique a conduit à une diminution de l'abattement de ce MPO (Liao et al., 2016). Par ailleurs, une autre étude a investigué l'influence des ions HCO_3^- , phosphates (PO_4^{3-}), Cl^- et NO_3^- sur la dégradation de l'ofloxacin (28 μM) par H_2O_2 (1,18 mM) couplé à ozone (0,31 mM), tous ces ions étant à une concentration de 1 mM (Chen and Wang, 2021). L'ajout des ions HCO_3^- et PO_4^{3-} a contribué à l'augmentation du pH de la solution, ce qui conduit à une accélération de la décomposition de l'ozone pour produire les radicaux OH^\bullet , entraînant ainsi une diminution plus importante du COT. En revanche, les ions Cl^- et NO_3^- ont consommé l'ozone ainsi que le radical OH^\bullet , ce qui a conduit à un taux de minéralisation plus faible (diminution moins importante du COT). Il est donc important de signaler que cet effet inhibiteur des constituants de la matrice peut entraîner des répercussions différentes sur le processus d'oxydation, que ce soit en influant sur d'autres paramètres tels que le pH ou en consommant les réactifs.

D'autres auteurs ont étudié l'oxydation des MPOs par l'UV/PAA (Zhang et al., 2020). Ils ont observé une augmentation de l'élimination du diclofénac sous UV/PAA en présence d'ions NO_3^- . Cela s'explique par le fait que, dans le système UV/PAA, les ions NO_3^- peuvent jouer un double rôle : ils peuvent absorber les photons et réduire la photolyse des MPOs, mais ils peuvent également être photolysés et contribuer à la production de radicaux OH^\bullet . Des effets similaires ont été observés pour la MOD dans cette même étude, tandis que les ions SO_4^{2-} et Cl^- n'avaient pas d'impact sur la consommation de PAA (Figure I. 12).

L'augmentation de la concentration en ions Cl^- (de 0 à 200 mM) a un faible impact sur la dégradation du naproxène par l'UV/PAA, mais a un impact important avec l'UV/ H_2O_2 (diminution de la constante cinétique de 0,05 à 0,0185 min^{-1}) (Chen et al., 2019). Cela indique que les radicaux organiques (R-O^\bullet) sont transformés en radicaux OH^\bullet en présence d'ions Cl^- , ce qui limite l'impact négatif de ces ions sur l'oxydation par UV/PAA. Pour le naproxène par exemple, les radicaux organiques sont les principaux oxydants, contribuant à hauteur de 58-69%, contre 31-42% pour les radicaux OH^\bullet .

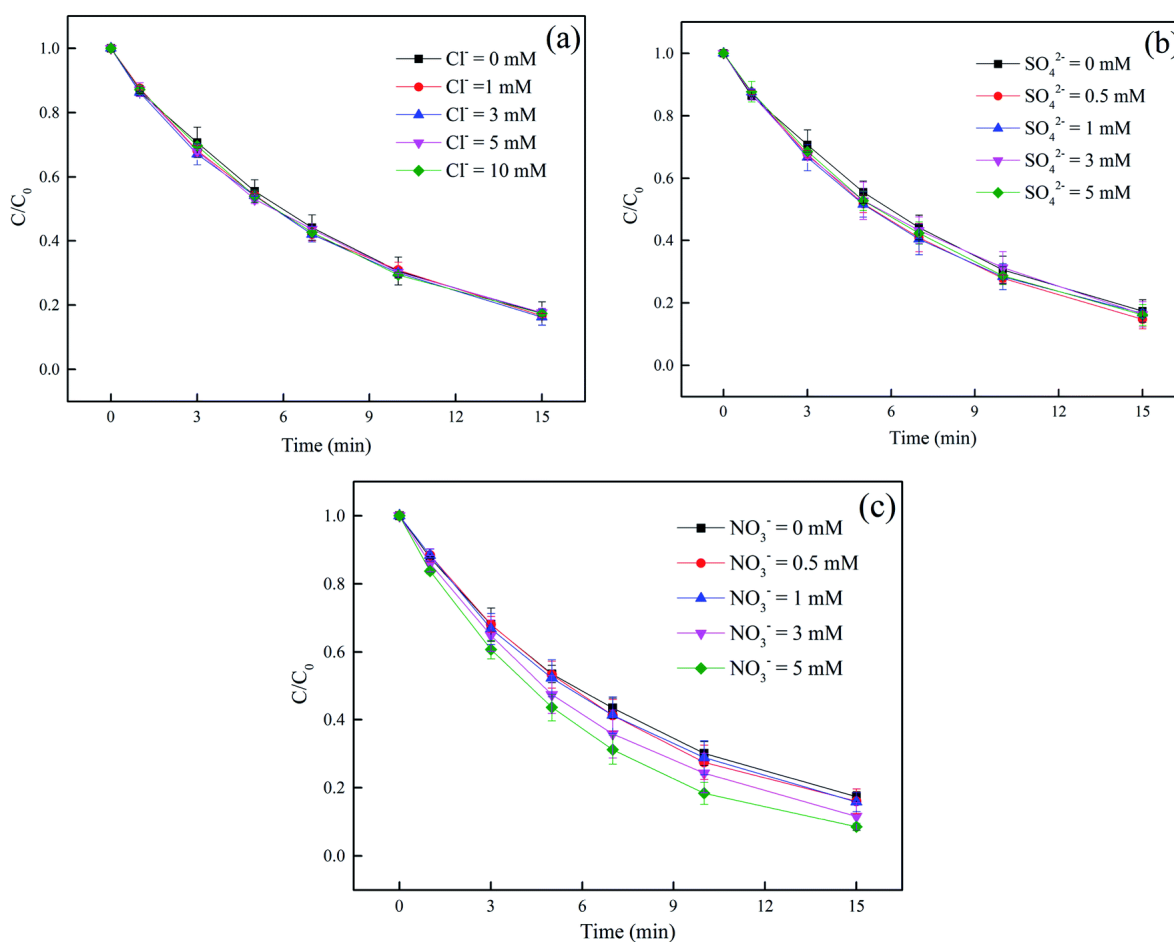


Figure I. 12 : Impact des ions Cl^- (a), SO_4^{2-} (b) et NO_3^- (c) sur l'oxydation du diclofénac ($1\mu\text{M}$) par l'UV/PAA, $[\text{PAA}]_0 = 501\mu\text{M}$, $\text{pH} 7,0$, d'après Zhang et al., (2020).

IV. TRAITEMENT AVANCE DES MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX RESIDUAIRES URBAINES

Les traitements conventionnels d'épuration parviennent à éliminer jusqu'à 50 % de certains composés pharmaceutiques, tels que le propranolol, l'amitriptyline et la fluoxétine (Mathon, 2016). Le traitement primaire (coagulation-floculation-décantation) élimine en moyenne 30% des MPOs (Alexander et al., 2012), et les procédés biologiques apportent une élimination supplémentaire de 30% en moyenne par rapport au traitement primaire (Choubert et al., 2011). Le traitement biologique (boues activées, bioréacteurs à membrane, biofiltres) élimine les MPOs par différents mécanismes, notamment la biodégradation, la sorption et la volatilisation (Margot et al., 2015; Pomiès et al., 2013), la biodégradation étant reconnue comme le principal mécanisme d'élimination (Besnault et al., 2013). Guillosoy et al., (2019) ont constaté que le traitement primaire n'affecte pas significativement l'élimination des MPOs (abattement < 20%), tandis que le traitement biologique permet d'éliminer certaines molécules, soit par adsorption sur les boues et/ou par biodégradation avec des abattements moyens > 60%. Par ailleurs, ces auteurs ont également montré une élimination avec un abattement moyen > 80% pour 6 résidus pharmaceutiques (acétaminophène, érythromycine, estrone, ibuprofène, kétoprofène et naproxène). Cependant, sans traitement avancé, la STEU étudiée ne permet pas de respecter la législation suisse sur les micropolluants, avec abattements nettement inférieurs aux 80% requis (< 50%) pour 5 substances indicatrices (carbamazépine, citalopram, diclofénac, hydrochlorothiazide et irbésartan) de la liste suisse.

Lors du traitement des ERU, les abattements varient d'une molécule à l'autre et d'un procédé à l'autre, certaines molécules n'étant pas affectées par le traitement biologique (par exemple, le diurone, le diclofénac), tandis que d'autres sont éliminées à plus de 99% (par exemple, l'acétaminophène, l'ibuprofène) (Martin Ruel et al., 2012). L'élimination des MPOs semble dépendre de leur hydrophobicité, avec des abattements élevés observés pour les molécules hydrophobes ($\log K_{ow} > 4,5$), éliminées par coagulation-floculation lors de leur sorption sur les colloïdes qui sont ensuite éliminés par décantation, et des abattements plus faibles pour les molécules hydrophiles ($\log K_{ow} < 3,5$) (Gasperi et al., 2010, 2012). Des études telles que celle de Mailler et al. (2014) ont montré que les MPOs hydrophobes, biodégradables ou volatils sont bien éliminés (abattement > 60%), tandis que les MPOs hydrophiles sont moins bien éliminés (< 30%). Cependant, de nombreux autres micropolluants sont peu ou pas affectés par ces traitements. Baures & Harpet (2023) ont démontré que pour affiner le traitement conventionnel

et atteindre 80% d'élimination des MPOs, conformément au cadre réglementaire suisse, il serait nécessaire d'intégrer une étape de traitement complémentaire telle que la filtration sur charbon actif, l'ozonation ou les procédés d'oxydation avancée. Parmi les procédés envisagés pour éliminer ces composés pharmaceutiques, les procédés d'oxydation classiques (tels que l'ozonation) sont de plus en plus utilisés en raison de leur efficacité. Cependant, dans certaines conditions d'utilisation, ils peuvent produire des sous-produits toxiques pour la faune aquatique et la santé humaine.

IV.1 Oxydation de micropolluants organiques par l'ozone

IV.1.1 Elimination des micropolluants organiques par ozonation dans les eaux résiduaires urbaines à l'échelle laboratoire

L'efficacité et la dose d'ozone requise pour éliminer les MPOs dépendent fortement de leur réactivité avec l'ozone et de la qualité de l'effluent (Deng, 2020). Altmann et al., (2014) ont étudié l'élimination de plusieurs MPOs dans les ERU (carbamazépine, primidone, sulfaméthoxazole, diclofénac, iomeprol, etc.) par ozonation. Une dose de 0,47 gO₃/gCOD était suffisante pour diminuer la concentration de la plupart des micropolluants d'au moins 90%, mais l'iomeprole a été abattu à moins de 50%.

La dégradation de trois molécules (dichlorvos, acétamipride et atrazine) dans les ERU par ozonation a également été étudiée (Malvestiti et al., 2019). Comparé à l'acétamipride et à l'atrazine (k_{O_3} de 0,25 et 6 M⁻¹s⁻¹, respectivement), le dichlorvos (k_{O_3} de 590 M⁻¹s⁻¹) était facilement dégradé par l'ozone, même s'il était présent à une concentration deux fois plus élevée que l'acétamipride et quatre fois plus élevée que l'atrazine. Les trois molécules ont une grande réactivité avec le radical OH[•] ($k_{OH^{\bullet}} > 2.10^9$ M⁻¹s⁻¹). L'ozonation de la carbamazépine et du kétoprofène dans des concentrats d'osmose inverse d'ERU enrichies avec 10 mg.L⁻¹ de MPOs a été étudiée (Deng, 2020). Il a été observé une dégradation complète de la carbamazépine (principalement due à la molécule d'ozone) et une élimination satisfaisante du kétoprofène. Plus de 1,58 gO₃/gCOD était requis pour dégrader le kétoprofène en dessous de la limite de détection (LD), et environ 1,2 gO₃/gCOD pour éliminer 90% du kétoprofène. Comme illustré sur la Figure I. 13, l'ozone réagit plus rapidement avec la carbamazépine ($k_{O_3} 3 \times 10^5$ M⁻¹s⁻¹) qu'avec le kétoprofène ($k_{O_3} 0,4$ M⁻¹s⁻¹), ce qui est cohérent avec leurs constantes de réaction.

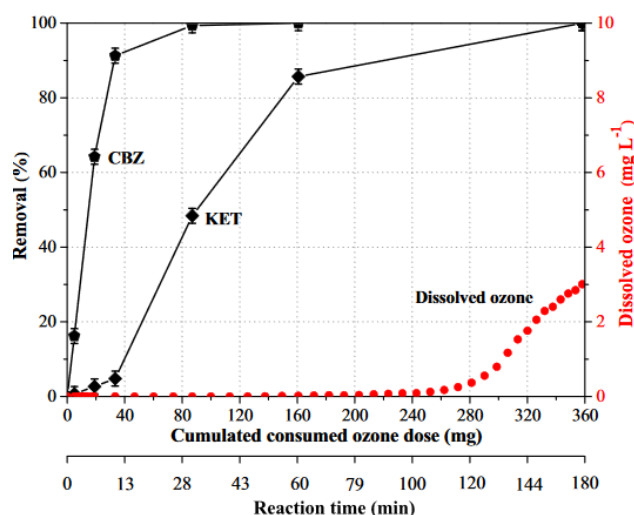


Figure I. 13 : Rendement d'élimination de la carbamazépine et du kétoprofène en fonction de la dose cumulée d'ozone dans le concentrats issus de l'osmose inverse d'ERU à pH 8,2 d'après Deng., (2020).

Une étude a évalué la dégradation de trois composés pharmaceutiques (acétaminophène, carbamazépine et aténolol) dopés à 750 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un effluent issu du traitement secondaire puis filtré par nanofiltration à l'aide de bioréacteurs à membranes pour obtenir des concentrats contenant 2,5 à $\sim 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ces composés pharmaceutiques (Azaïs et al., 2017). Ce concentrat a été traité par ozonation avec des doses d'ozone transférées comprises entre 0,6 et 1,4 gO_3/gCOD . En moins de 10 min, une forte dégradation de l'acétaminophène ($> 95\%$) a été observée, principalement par un mécanisme moléculaire dû à la forte réactivité de son groupement phénolique avec l'ozone ($k_{\text{O}_3} > 10^6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) par une attaque électrophilique. La carbamazépine a été totalement dégradée en 15 min grâce à la forte réactivité de la double liaison carbone et l'ozone ($k_{\text{O}_3} > 10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), et la dégradation totale de l'aténolol a pris plus de 30 min et était régit par les deux mécanismes d'ozonation : oxydation moléculaire et radicalaire, ciblant respectivement sa fonction amine secondaire et son groupement aromatique. Le temps de dégradation prolongé de l'aténolol est ainsi dû à la réactivité de son amine secondaire qui est dépendante du pH. Au pH du concentrat étudié (7,9), l'amine est protonée et sa réactivité avec l'ozone est faible ($k_{\text{O}_3} \sim 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), ce qui implique que cette molécule serait principalement dégradée par le mécanisme radicalaire et donc en compétition avec tous les constituants de la matrice (MOD, nitrites, carbonates, etc.). Iakovides et al. (2019) ont étudié l'ozonation d'une ERU enrichie par un mélange à 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de huit antibiotiques (ampicilline, azithromycine, érythromycine, clarithromycine, ofloxacine, sulfaméthoxazole, triméthoprime et tétracycline), à des doses spécifiques d'ozone allant de 0,13 à 0,75 gO_3/gCOD et un temps de

séjour hydraulique (TRH) de 10 à 60 min. Les résultats ont montré que pour toutes les doses testées, l'élimination du mélange d'antibiotiques par ozonation était supérieure à 99 % en appliquant un TRH de 40 et 60 min. À une dose de 0,13 gO₃/gCOD et un TRH de 10 et 20 min, seuls le sulfaméthoxazole, l'ofloxacine et la tétracycline étaient dégradés en dessous de la LD, tandis que l'élimination de l'ampicilline, de l'azithromycine, de l'érythromycine, de la clarithromycine et du triméthoprimé était comprise entre 70 % et 96 %. Cette dégradation des MPOs est principalement due au radical OH[•], car le pH de l'effluent est relativement basique (pH de 7,2 à 7,8). Le TRH de 40 min peut alors être considéré comme optimal, car il permet même à des faibles doses spécifiques de réaliser une décontamination rapide et efficace par l'ozone.

IV.1.2 Mise en place du procédé d'ozonation à l'échelle industrielle

Des études sur la désinfection ou l'oxydation des MPOs par l'ozone sont réalisées afin d'étudier la faisabilité de l'installation de l'ozonation sur les STEU ou dans le but d'optimiser le procédé déjà existant. A l'échelle industrielle, de nombreuses STEU utilisent des procédés d'oxydation (avancée) pour désinfecter les ERU destinées à des zones de baignade, des zones avec des activités récréatives ou à des fins de réutilisation agricole. En Amérique, la chloration ainsi que l'ozonation sont autorisées pour la désinfection des ERU, tandis qu'en Europe, la chloration est restreinte à la potabilisation au profit de l'ozonation en traitement des ERU.

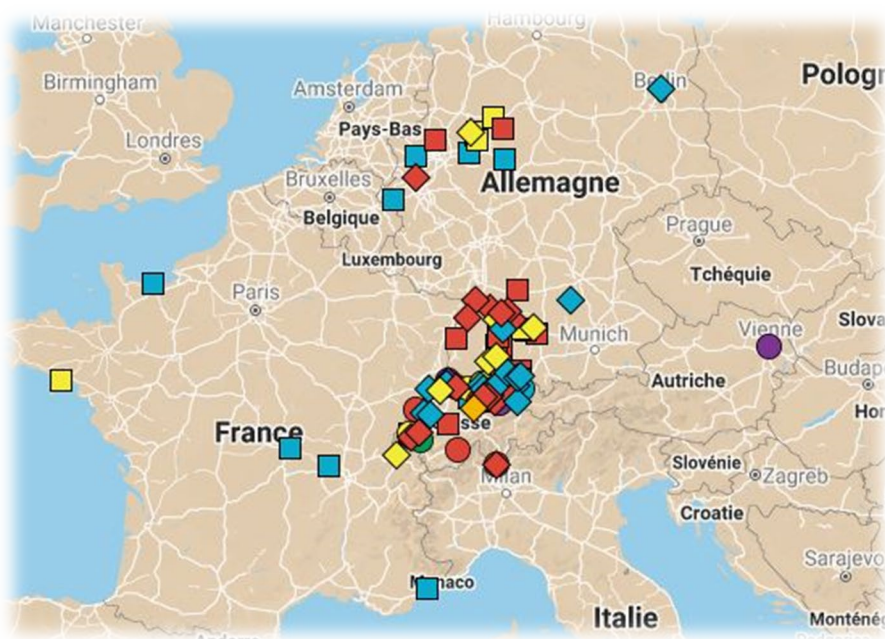


Figure I. 14 : Nombre de STEU utilisant l'ozonation pour la désinfection des ERU en Europe (consulté en octobre 2020), Source : Micropoll.ch.

La Figure I. 14 montre le nombre de STEU en Europe ayant mis en place une étape de désinfection des ERU par ozonation (points en bleu). En France, seulement 4 STEU, soit 14% du nombre total en Europe, utilisent l'ozonation comme étape de désinfection.

En Suisse, Hollender et al., (2009), Margot et al., (2011) et Bourgin et al., (2018) ont étudié l'impact de l'ozonation sur des STEU équipées d'un traitement primaire par clarifloculation, d'un traitement biologique par boues activées, et d'un traitement avancé par ozonation (~ 0,6 gO₃/gCOD). Ils ont détecté entre 37 et 156 MPOs et un abattement moyen supérieur à 80% a été obtenu pour la plupart des composés détectés, avec une contribution de l'ozonation à plus de 50% de cet abattement. Plusieurs études menées en France et en Suisse sur des STEU (Besnault et al., 2013; Margot et al., 2011) montrent que les rendements d'élimination atteignent des valeurs supérieures à 80% pour de nombreuses substances. Pour une dose d'ozone d'environ 0,12 gO₃/g COD et un temps de contact d'environ 3 min, les résultats de Besnault et al., (2013) ont montré que l'ozone seul permettait d'éliminer à plus de 90% quatre bêtabloquants (sotalol, propranolol, aténolol et métoprolol), trois antibiotiques (sulfadiazine, triméthoprime et sulfaméthoxazole), ainsi que d'autres substances pharmaceutiques telles que la carbamazépine et le diclofénac (connus comme réfractaires au traitement conventionnel). Margot et al., (2013) ont étudié l'élimination de 120 micropolluants (perturbateurs endocriniens, pesticides, produits pharmaceutiques, métabolites, pesticides et autres composés chimiques) sur une STEU équipée d'une installation d'ozonation suivie d'un filtre à sable pour le traitement des sous-produits d'oxydation. Les micropolluants ont été éliminés en moyenne à plus de 80% par rapport aux ERU brutes, avec une dose moyenne d'ozone de 0,8 gO₃/g COD.

En France, Choubert et al. (2018) ont étudié l'ajout d'une étape d'ozonation (0,39-1,58 gO₃/gCOD) en tant que procédé de traitement tertiaire sur une STEU équipée d'un traitement primaire par décantation lamellaire et d'un traitement biologique par biofiltration. L'apport de la biofiltration sur l'élimination des MPOs était supérieur à 50%, mais l'ozonation a permis de diminuer les concentrations résiduelles des micropolluants. Choubert et al. (2017) ont montré que certains médicaments, dont plusieurs antibiotiques et des bêtabloquants, ont été très bien éliminés (> 90%) par ozonation. Cependant, d'autres micropolluants n'étaient que partiellement éliminés par l'ozonation en raison notamment d'une réactivité plus lente avec l'ozone. Ils ont montré que le diazépam, la roxithromycine et l'érythromycine n'étaient pas complètement éliminés par l'ozonation (rendement d'élimination entre 70 et 90%). Par la suite, ils ont classé les micropolluants en fonction de leur constante cinétique avec l'ozone en trois groupes : groupe A (réaction rapide), groupe B (réaction intermédiaire) et groupe C (réaction lente). Les molécules du groupe A présentent une forte réactivité à l'ozone en raison de la présence de groupements

fonctionnels tels que l'éther oxyde et le phénol, qui sont sensibles à l'oxydation par l'ozone. Les molécules du groupe B présentent une réactivité réduite à l'ozone en raison de la présence de la fonction cétone et parfois de l'absence de noyau aromatique. Les molécules du groupe C possèdent des liaisons N-C-N et l'acide carboxylique, et sont réfractaires à l'oxydation par l'ozone. Une autre étude a évalué l'élimination de 28 micropolluants sur une STEU de l'agglomération parisienne et a montré que pour un abattement supérieur à 80%, une dose spécifique de 0,6 gO₃/gCOD était requise (Guillossou et al., 2020).

Pour une élimination optimisée des MPOs et en tenant compte du coût opérationnel, une dose spécifique de 0,55 gO₃/gCOD a été proposée par Bourgin et al., (2018) et 0,61 gO₃/gCOD par Zhang et al., (2021). Cependant, une forte dose d'ozone peut entraîner une augmentation du nombre de précurseurs et des sous-produits d'ozonation (B. Zhang et al., 2021).

IV.2 Oxydation de micropolluants organiques par les procédés d'oxydation avancées basés sur la production du radical hydroxyle en traitement des eaux résiduaires urbaines

Comme décrit précédemment, l'H₂O₂ peut être couplé à l'ozone ou à la photolyse UV pour générer un POA et ainsi augmenter la dégradation des molécules réfractaires à ces procédés individuellement.

L'élimination de huit composés filtres ultraviolets (3 composés phénoliques : éthylhexyl salicylate, homosalate, 3-benzophénone; 2 composés oléfiniques : 4-méthylbenzylidène camphor, benzyl cinnamate, 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate, et 2 composés sans un groupement donneur d'électrons : isoamyl benzoate, benzophénone, Figure I. 8) dopés à 1 µg.L⁻¹ chacun dans les ERU (pH ajusté à 7,0) issues du traitement secondaire a été étudiée par l'ozonation (0,125-1 gO₃/gCOD) et par UV-C/H₂O₂ (λ = 254 nm, ~2 mW/cm²) (Seo et al., 2019). On observe une augmentation de la dégradation de tous les composés étudiés lorsque la concentration d'ozone augmente. L'élimination de ces composés par la photolyse seule était faible (0 à 38%), mais elle était plus importante avec l'ajout d'H₂O₂ (10 mg.L⁻¹ = 0,29 mM). L'élimination de ces composés varie entre 18 et 90% pour une dose d'UV-C allant de 250 à 1500 mJ/cm², et elle est presque uniforme pour tous les composés car le principal mécanisme de dégradation est le mécanisme radicalaire, due à leur réactivité similaire avec les radicaux OH• (Figure I. 8). Par ailleurs, une autre étude (Beretsou et al., 2020) a évalué la dégradation de sept antibiotiques (ampicilline, érythromycine, clarithromycine, ofloxacine, sulfaméthoxazole, triméthoprim et tétracycline) dopés à 100 µg.L⁻¹ chacun dans des ERU (pH

7,92) issues d'un traitement secondaire (deuxième clarificateur) par UV-C/H₂O₂ ($\lambda = 254$ nm, lampe de 9W). Le sulfaméthoxazole et la tétracycline étaient complètement dégradés par la photolyse UV-C pour une dose d'UV de 2,6 et 4,7 J/cm², respectivement, et les autres composés (ampicilline, clarithromycine, érythromycine, ofloxacine) avaient un abattement partiel compris entre 71 et 95%, et seulement 50% pour le triméthoprime pour une dose de 18,9 J/cm². L'ajout de H₂O₂ a conduit à une augmentation de la dégradation de ces composés, sauf le sulfaméthoxazole qui était déjà complètement dégradé par la photolyse UV seule. L'augmentation de la concentration de H₂O₂ (0 à 1,47 mM) a conduit à une augmentation graduelle de l'abattement de cinq antibiotiques jusqu'à 100% : tétracycline, ampicilline, ofloxacine, clarithromycine, érythromycine, et triméthoprime. La clarithromycine, l'érythromycine, l'ofloxacine et le triméthoprime étaient plus résistants que les autres composés en raison de la stabilité de l'anneau quinolone de l'ofloxacine ou de la structure très complexe des macrolides (clarithromycine, érythromycine), due à l'absence de liaisons carbonées non saturées qui sont réactives avec les radicaux OH[•] par attaque électrophilique. Une dose de 1,18 mM (40 mg.L⁻¹) de H₂O₂ a été choisie comme optimale car elle permettait d'aboutir à une dégradation totale pour tous les composés (et une minéralisation de 38%) à une dose d'UV de 18,9 J/cm². A une dose supérieure de 50 mg.L⁻¹, l'excès d'H₂O₂ a conduit à une inhibition de la dégradation de quatre composés : clarithromycine, érythromycine, ofloxacine, et triméthoprime.

Une autre étude a évalué à l'échelle pilote l'élimination de 41 composés pharmaceutiques (10 analgésiques, 4 agents antiarythmiques, 12 antibiotiques et 15 autres) dans une ERU issue d'un traitement tertiaire (filtration sur sable), par UV-C/H₂O₂ ($\lambda = 254$ nm, lampe de 21,8W et 1,025 mW/cm²) à l'aide de trois réacteurs placés en série (Kim et al., 2009). Pour la photolyse UV seule, à une dose de 2768 mJ/cm² (pour 15 min de réaction), 12 composés pharmaceutiques (antipyrine, chlorotétracycline, acide clofibrique, norfloxacin, diclofénac, caféine, dipyridamole, diltiazem, sulfaméthoxazole, disopyramide, kétoprofène, acide nalidixique) ont montré une bonne élimination (> 90% dans le premier réacteur). En revanche, trois composés avaient un abattement compris entre 50 et 85% (sulfadiméthoxine, isopropylantipyrine et ifenprodil) et 26 autres composés avaient une élimination inférieure à 50% (théophylline, indométacine, l'intermédiaire de carbadox, crotamiton, cyclophosphamide, fenoprofen, bézafibrate, aténolol, lévofloxacin, propanolol, métoprolol, naproxène, lycomycine, tétracycline, sulpiride, carbamazépine, acide méfénamique, pirenzépine, éthenzamide, triméthoprime, N,N-diethyl-m-toluamide, érythromycine, clarithromycine, primidone,

azithromycine et acétaminophène). Pour les composés ayant un abattement inférieur à 80% dans le premier réacteur, une augmentation de leur dégradation a été observée dans les autres réacteurs due à l'augmentation du temps de réaction, jusqu'à atteindre environ 80% d'élimination pour 10 d'entre eux. De plus, l'ajout de H₂O₂ (0,23 mM = 7,8 mg.L⁻¹) a permis de dégrader 39 composés pharmaceutiques jusqu'à un abattement de plus de 90% dans le premier réacteur (5 min de réaction), et des abattements plus faibles pour les deux molécules restantes : norfloxacin (69%) et caféine (67%). Cette faible élimination est due à leur faible concentration initiale dans l'échantillon non oxydé (5 et 21 ng.L⁻¹, respectivement), car à la fin de l'oxydation, les concentrations de ces composés étaient en dessous de la limite de quantification (abattement ~100%). Cette grande élimination de composés pharmaceutiques par UV-C/H₂O₂ comparé à la photolyse UV seule, s'est accompagnée d'une élimination importante de l'UV₂₅₄ et du COD dans les trois réacteurs. Dans le premier réacteur, on observe une élimination du COD de 5% et 21% respectivement pour l'UV et l'UV-C/H₂O₂, et dans le même ordre, une élimination de 31% et 74% de l'UV₂₅₄, ce qui induit une forte minéralisation lors du traitement par UV/H₂O₂. À la fin de l'oxydation, 0,10 mM (3,5 mg.L⁻¹) de H₂O₂ étaient encore présents à la sortie du troisième réacteur, ce qui induit la nécessité de déterminer la dose optimale pour limiter la consommation en oxydant. Par ailleurs, l'étude de la dégradation de trois hormones (estrone, β-estradiol et 17α-éthynylestradiol) dopées à une concentration d'environ 1,3 à 1,5 mg.L⁻¹ dans une ERU (COD = 9,23 mg.L⁻¹, transmittance = 70%, pH = 7,7) issue du traitement secondaire a été réalisée (Cédat et al., 2016). Dans l'ERU, les trois hormones étaient faiblement éliminées par la photolyse UV seule, avec un abattement d'environ 60% pour l'estrone, ≤ 10% pour le β-estradiol et le 17α-éthynylestradiol. Cette faible élimination de ces deux dernières hormones est due à leur plus faible coefficient d'extinction molaire, exprimé par leurs constantes cinétiques de dégradation environ ~10 fois plus faible (0,06 et 0,14 × 10⁻³ cm²/mJ, respectivement pour β-estradiol et le 17α-éthynylestradiol) que celle de l'estrone (0,92 × 10⁻³ cm²/mJ) dans l'ERU traitée. Cependant, l'ajout d'H₂O₂ a considérablement augmenté les abattements de ces hormones, atteignant ~ 90% dès 1,18 mM (40 mg.L⁻¹) à 1000 mJ/cm², avec un abattement qui augmente progressivement avec la concentration en H₂O₂ jusqu'à 2,65 mM (90 mg.L⁻¹), où l'abattement maximal est obtenu. L'augmentation de la dose de H₂O₂ de 1,18 à 2,65 mM (10 à 40 mg.L⁻¹) a permis de réduire approximativement la dose d'UV par 4 pour obtenir une élimination de 80% du bêta-estradiol et du 17α-éthynylestradiol.

IV.3 Oxydation de micropolluants organiques par les peracides et leurs procédés d'oxydation avancée en traitement des eaux résiduaires urbaines

IV.3.1 Elimination des micropolluants organiques par les peracides dans les eaux résiduaires urbaines à l'échelle laboratoire

Peu d'études existent sur la dégradation de micropolluants pharmaceutiques par les peracides dans les ERU. Par exemple, Nihemaiti et al. (2022) ont mis en évidence à l'échelle industrielle la réactivité des composés contenant des groupements de type amine tertiaire neutre ou déprotonée (amisulpride, clarithromycine, lidocaïne, tramadol) avec le PFA dans des ERU désinfectées, menant à la formation de N-oxydes identifiées par analyse non ciblée. Une autre étude a évalué la dégradation des antibiotiques bêtalactamines (céfadroxil, céphalexine, ampicilline, amoxicilline, céphalothine, céfapirine, pénicilline) dopés chacun à 10 μM dans une ERU (pH = 7,6) issue du traitement secondaire par 131 μM (10 mg.L^{-1}) de PAA (Zhang et al., 2017). Ces antibiotiques ont été éliminés avec un abattement entre $\sim 75\%$ et $> 90\%$, les plus faibles abattements étant observés pour la pénicilline, le céfapirine et le céphalothine, et un abattement plus élevé observé pour la céphalexine et le céfadroxil, ce qui correspond à l'ordre observé pour leurs constantes cinétiques (partie II.2). Malgré la forte réactivité de ces composés avec le PAA, leur abattement n'est pas total dans les ERU, ce qui pourrait signifier que certains constituants de la matrice d'ERU ont potentiellement un effet compétiteur avec ces composés pharmaceutiques.

Dans le but d'équiper une STEU de Montréal avec une unité de désinfection/oxydation, une étude sur la dégradation de huit composés pharmaceutiques (acide salicylique, acide clofibrique, 2-hydroxyibuprofène, ibuprofène, naproxène, triclosan, diclofénac et carbamazépine) dans les ERU ayant subi une décantation primaire (MES $< 5 \text{ mg.L}^{-1}$, COD de 90 à 110 mg.L^{-1} et pH 8) par trois procédés d'oxydation (UV, ozone et PFA) a été réalisée (Gagnon et al., 2008). Cependant, les résultats ont montré que l'élimination de ces composés pharmaceutiques étudiés (23 à 2 556 ng.L^{-1}) par 6 mg.L^{-1} de PFA était presque nulle avec un abattement moyen inférieur à 8% pour tous les composés. Par ailleurs, l'oxydation de six composés pharmaceutiques (ibuprofène, naproxène, diclofénac, acide mefanamique, gemfibrozil et acide clofibrique) dopés à 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$ chacun dans trois matrices d'ERU (COD : 31, 49 et 60 mg.L^{-1} et pH : 6,7 pour le premier effluent et 7,0 pour les deux autres) par le PAA (0 à 50 mg.L^{-1}) a également été étudiée (Hey et al., 2012). Dans l'ensemble, les composés étudiés étaient réfractaires à l'oxydation au PAA, avec des abattements dépendants de la qualité

de la matrice. Par exemple, dans l'effluent avec le plus faible COD (31 mg.L^{-1}), l'acide mefanamique, un composé azoté, était le seul composé éliminé à des faibles concentrations de PAA avec des abattements entre ~ 75 et $\sim 90\%$ pour des concentrations de PAA variant entre 2,5 et 15 mg.L^{-1} (après 18h de réaction). Dans les autres échantillons (COD de 49 et 60 mg.L^{-1}), l'acide mefanamique a également été éliminé, mais avec des abattements plus faibles : soit entre ~ 50 et $\sim 90\%$ dans l'effluent 2 (COD de 49 mg.L^{-1}) lorsque la concentration de PAA varie de 2,5 à 25 mg.L^{-1} , ou entre ~ 20 et $\sim 50\%$ pour l'effluent 3 (COD de 60 mg.L^{-1}). En ce qui concerne le diclofénac, un autre composé azoté, son abattement variait entre ~ 10 et $\sim 75\%$ lorsque la concentration en PAA augmentait de 15 à 50 mg.L^{-1} dans l'effluent avec 31 mg.L^{-1} de COD. Cependant, il était le composé le plus réactif dans l'effluent 2 (COD de 49 mg.L^{-1}), montrant un abattement de 100% à 25 mg.L^{-1} de PAA, mais présentant un abattement très faible dans l'effluent 3 (moins de 15% à 50 mg.L^{-1} de PAA). En revanche, l'ibuprofène, le gemfibrozil et l'acide clofibrique étaient les moins éliminés avec un rendement d'environ 50% pour 50 mg.L^{-1} de PAA. De plus, l'oxydation du 17α -éthynylestradiol ($50 \mu\text{g.L}^{-1}$) dopé dans une ERU filtrée issue du traitement tertiaire par quatre concentrations de PAA (1, 5, 10 et 15 mg.L^{-1}) à 2 temps de réaction (15 et 20 min) a été étudiée (Maurício et al., 2020). Tout d'abord, cette étude n'a pas trouvé de relation directe entre l'élimination de cette hormone et la concentration en PAA. C'est seulement à 20 min de réaction qu'une relation linéaire est observée entre l'élimination de 17α -éthynylestradiol et la concentration en PAA (avec une élimination de 100% à 15 mg.L^{-1}) (Figure I. 15).

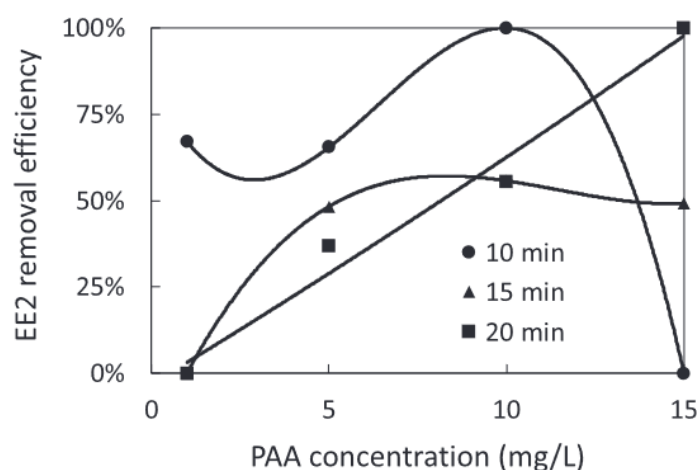


Figure I. 15 : Impact de la dose de PAA et du temps de réaction sur l'élimination du 17α -éthynylestradiol (EE2) (Maurício et al., 2020).

Par ailleurs, une autre étude a évalué la dégradation de trois composés perturbateurs endocriniens : le 17α -éthinyloestradiol, le 17β -estradiol et le bisphénol A dans une ERU (Block et al., 2015) par le PAA ($0,03 \text{ mM} = 2 \text{ mg.L}^{-1}$) avec un temps de réaction de 15-20 min, conduisant à un abattement moyen de 30% et à une diminution de l'activité estrogénique.

IV.3.2 Elimination des micropolluants organiques par les peracides dans les eaux résiduaires urbaines à l'échelle pilote

Différentes études visant à évaluer la faisabilité de l'installation du procédé de désinfection par PAA ou PFA sur une STEU, ont été réalisées et ont estimé l'élimination de composé organiques par ces procédés.

Une étude portant sur la dégradation de la carbamazépine, du sulfaméthoxazole et du diclofénac dans les ERU (pH 7,5 ; COT 24 mg.L^{-1}) par le PAA ($0,03 \text{ mM} = 2 \text{ mg.L}^{-1}$) a été réalisée (Rizzo et al., 2019). Le diclofénac et le sulfaméthoxazole ont été réduits respectivement à 80% pendant 60 min, puis à 52% après 300 min. En revanche, lors de l'activation du PAA par l'énergie solaire (UV/PAA solaire) pour l'oxydation dans les ERU, la performance globale d'élimination a augmenté avec la dose de PAA ajoutée. Par exemple, une faible dégradation de la carbamazépine (23%) a été atteinte à $0,03 \text{ mM}$ de PAA avec une intensité de $58,39 \text{ kJ.L}^{-1}$, et un abattement maximal de 56% a été observé à $0,13 \text{ mM}$ (10 mg.L^{-1}) de PAA et 300 min de réaction, mais ce dernier a diminué à $0,26 \text{ mM}$ (20 mg.L^{-1} de PAA). Cependant, pour le sulfaméthoxazole et le diclofénac, la meilleure élimination du diclofénac a été observée à $0,26 \text{ mM}$ de PAA (20 mg.L^{-1}) (intensité de $11,46 \text{ kJ.L}^{-1}$), avec la concentration résiduelle atteignant la limite de quantification, contre seulement 32% d'abattement à $0,03 \text{ mM}$. Quant au sulfaméthoxazole, son abattement a augmenté avec la concentration de PAA, passant sous la limite de quantification à $0,13 \text{ mM}$ de PAA pour 240 min de réaction et une intensité de $46,03 \text{ kJ.L}^{-1}$, mais son abattement a diminué lorsque la concentration de PAA est passée à $0,26 \text{ mM}$. Cette diminution de l'abattement observée à forte dose de PAA peut être due à l'effet inhibiteur que le PAA peut avoir sur les radicaux OH^\bullet produits lors des POA (Cai et al., 2017). Le remplacement des UV solaires par les UV-C a permis d'obtenir la même performance d'élimination des MPOs étudiés (par exemple, ~50% d'abattement de la carbamazépine à $0,13 \text{ mM}$ de PAA) tout en diminuant la quantité d'énergie consommée : il faut 60 kJ.L^{-1} pour les UV solaires contre 20 kJ.L^{-1} pour les UV-C.

Le tableau ci-dessous (Table I. 7) reprend les abattements observés dans la littérature pour la dégradation des composés pharmaceutiques par le PFA et le PAA dans les ERU.

À l'échelle industrielle, une évaluation de l'élimination du phénol, des chlorophénols et des composés organiques et organohalogénés par le PFA ($0,7$ à $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$) dans des ERU issues de la STEU Jesolo (Italie) pendant 14 à 30 min a été réalisée (Ragazzo et al., 2020). Faute d'une absence de quantification pour les composés organohalogénés et les chlorophénols aucune conclusion relative à ces familles n'a pu être tirée. Par ailleurs, l'abattement du phénol a été de 58% , mais il reste non significatif car les concentrations détectées avant et après oxydation sont proches de la limite de détection. Cette étude a également mené une analyse qualitative sur la probable oxydation des composés organiques tels que les pesticides, les composés pharmaceutiques, les produits d'entretien et les acides carboxyliques contenus dans l'ERU de quatre STEU par le PFA à des doses de $0,3$ et $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ et des temps de réaction de 11 et 45 min, mais les résultats n'ont pas été concluants. En outre, dans cette étude, l'efficacité du PAA et du PFA (à des concentrations de 2 , 10 et 20 mg.L^{-1}) pour l'oxydation des molécules pharmaceutiques et des hormones, avec l'estrone comme composé modèle, n'a pas été démontrée (pas de dégradation de l'estrone après 30 min de réaction).

Table I. 7 : Abattement des composés pharmaceutiques par le PFA et le PAA dans les eaux résiduaires urbaines, LD = limite de détection

Micropolluant	Peracide	Abattement	Référence
Amines tertiaires : amisulpride, clarithromycine, lidocaïne, tramadol	PFA (0,8-2,5 mg.L ⁻¹) pH non mentionné 10 min de réaction	Dégradation des amines tertiaires pour former les N-oxydes	(Nihemaiti et al., 2022)
Antibiotiques bêta-lactamines : cefadroxil, céphalexine, ampicilline, amoxicilline, céphalophiné, cefapirin, pénicilline (10 µM chacun)	PAA (10 mg.L ⁻¹ = 131µM) pH 7,6 10 min	~75% et > 90% pour tous les composés	(Zhang et al., 2017)
Acide salicylique, acide clofibrique, 2-hydroxyibuprofène, ibuprofène, naproxène, triclosan, diclofénac et carbamazépine	PFA (6 mg.L ⁻¹) pH 8 Temps de réaction non mentionné	< 8% pour tous les composés	(Gagnon et al., 2008)
Ibuprofène, naproxène, diclofénac, acide mefanamique, gemfibrozil et acide clofibrique (40 µg.L⁻¹ chacun)	PAA (0 à 50 mg.L ⁻¹), pH 6,7, 18h de réaction	Acide mefanamique : ~20 et ~90% Diclofénac : ~10 et ~100% l'ibuprofène, le gemfibrozil et l'acide clofibrique : < 50% pour 50 mg.L ⁻¹ de PAA.	(Hey et al., 2012)
17α-ethinyl estradiol (50µg.L⁻¹)	PAA (1, 5, 10 et 15 mg.L ⁻¹), pH 7,9, 15 et 20 min de réaction	100% à 15mg.L ⁻¹	(Maurício et al., 2020)
17α-ethinyl estradiol, 17-betaestradiol et bisphénol A	PAA (2 mg.L ⁻¹), PHnon mentionné , 15-20 min de réaction	30%	(Block et al., 2015)
Phénol, chlorophénol, composés organiques et organohalogénés	PFA (0,7 à 1,4 mg.L ⁻¹), 14 à 30 min de réaction, PFA et PAA (2, 10 et 20 mg.L ⁻¹), 14 à 30 min de réaction	Non quantifié pour les composés organohalogénés et les chlorophénols. 58% pour le phénol (non significatif car les concentrations sont proches de la LD).	(Ragazzo et al., 2020)
Hormones		Pas de dégradation de l'estrone	

V. FORMATION DE SOUS-PRODUITS ET ECOTOXICITE DE L'EFFLUENT TRAITE

Outre sa capacité de désinfection, un critère important pour le choix d'un désinfectant est la génération de DBPs, car ces derniers diffèrent de leurs précurseurs, non seulement par leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi par leur toxicité (Richard et al., 2014). L'ozone, le PAA, le PFA et l' H_2O_2 sont tous capables de réagir avec de nombreux composés présents dans l'eau, ce qui peut conduire à la formation de résidus d'oxydation toxiques (Domínguez Henao et al., 2018c). Les DBPs sont les produits résultant de la réaction entre les oxydants et la MOD (acides humiques et fulviques), les composés organiques et les ions halogénés (Cl^- , Br^- et I^-) présents dans les eaux à traiter. Étant donné que la chloration est le procédé de désinfection le plus couramment utilisé et pour lequel il y a plus de recul, les DBPs les plus étudiés proviennent de ce procédé, et ils font actuellement l'objet de réglementations dans l'eau potable en UE (les trihalométhanés (THMs), les bromates) et aux États-Unis (THMs, acides haloacétiques (HAAs), haloacétonitriles (HAN), nitrosamines, bromates, aldéhydes) (Mouly et al., 2009). Il existe également des composés intermédiaires appelés produits de transformation (Transformation products en anglais, TPs), qui sont les résidus produits par une minéralisation incomplète résultant de l'oxydation des MPOs. Ils sont nombreux et diffèrent parfois d'un oxydant à un autre, mais leur identification peut aider à mieux comprendre les mécanismes réactionnels d'oxydation des MPOs.

V.1 Les sous-produits d'oxydation par les peracides

Au cours de la désinfection avec le PAA, la formation de DBPs (les aldéhydes, époxydes, sous-produits halogénés, acides carboxyliques et les N-nitrosamines) est soit inexistante, soit la concentration est trop faible par rapport aux procédés classiques de désinfection (Luukkonen and Pehkonen, 2017). Ainsi, seuls les acides carboxyliques, reconnus comme non mutagènes et formés par oxydation de la MOD présente dans l'eau, ont été identifiés comme DBPs lors de la désinfection des effluents par le PAA (Domínguez Henao et al., 2018c). Leur concentration dans l'effluent traité augmente avec celle de l'acide acétique existant dans la solution de PAA, qui provient principalement de la décomposition du PAA. De faibles augmentations de la concentration (de l'ordre de $\mu g.L^{-1}$) des aldéhydes et cétones sont également détectées lors de la désinfection par le PAA. La concentration en aldéhyde est proportionnelle au ratio $[PAA]_0/[COD]_0$, atteignant un maximum à 0,3 gPAA/gCOD. Cavallini et al. (2013b) ont étudié

la désinfection d'une ERU (38 mg.L⁻¹ en MES) par 10 mg.L⁻¹ de PAA et n'ont pas observé la formation de DBPs, mais ils ont montré qu'un dosage supérieur à 40 mg.L⁻¹ de PAA peut être néfaste pour les bactéries assurant la consommation du PAA résiduel. Dans la même optique, la toxicité de l'ERU désinfectée par le PAA (2 et 4 mg.L⁻¹) a été étudiée à l'aide des essais de réversion bactérienne (*Salmonella typhimurium*) in vitro et des tests de génotoxicité végétale (test des aberrations anaphases sur les racines d'*Allium cepa* et le test des micronoyaux de *Tradescantia*), et ils n'ont pas observé la formation de quantités significatives de DBPs génotoxiques (Crebelli et al., 2005). Dans des matrices contenant des ions halogénés (Cl⁻, Br⁻ et I⁻), le PAA peut oxyder ces ions en acides hypohaliques (HOCl, HOBr et HOI). Cependant, la présence d'H₂O₂ coexistant dans la solution de peracide minimise la formation de sous-produits halogénés en réduisant ces acides hypohaliques en ions halogénés. Ainsi, un fort ratio molaire H₂O₂/PAA est important pour limiter la formation de DBPs halogénés (Luukkonen and Pehkonen, 2017). Cependant, l'étude de Dell'Erba et al., (2007) a montré que le PAA n'oxyde pas les ions Cl⁻ pour former l'acide hypochloreux (HClO), mais il peut oxyder les bromures (Br⁻) pour former l'acide hypobromeux (HBrO) qui peut ensuite réagir avec les structures organiques phénoliques contenues dans la MOD pour former des phénols bromés. La formation de phénols bromés ne peut se faire que dans des conditions extrêmes de pH (< 4) et avec des concentrations très importantes en ions Br⁻ et en PAA. Comparé à l'ozone et au chlore, dans les conditions habituelles de désinfection ([PAA] < 10 mg.L⁻¹), le PAA produit moins de DBPs halogénés (Kitis, 2004).

Seulement quelques études ont été effectuées sur la formation de DBPs halogénés lors de la désinfection des ERU par le PFA, et elles ont suggéré que ce dernier en forme moins que le PAA (Chhetri et al., 2014). L'évaluation de la formation de DBPs lors de la désinfection des ERU par différentes concentrations de PFA et avec un temps de réaction de 10 min a été réalisée par Rocher & Azimi (2021). À l'échelle du laboratoire et à 1 mg.L⁻¹, la désinfection des échantillons d'ERU bruts et décantés n'a pas conduit à la formation d'une quantité importante de composés halogénés totaux (AOX). Cependant, cette concentration en AOX a augmenté de 45 à 339 µg.L⁻¹ avec 100 mg.L⁻¹ de PFA. À des concentrations élevées en PFA (7,4 à 100 mg.L⁻¹), certains DBPs halogénés (dichlorobromométhane, dibromochlorométhane, bromoforme, bromochloroacétonitrile, dibromoacétonitrile) ont été retrouvés dans les ERU brutes et décantées désinfectées à des concentrations très faibles (< 1 µg.L⁻¹ sauf pour 100 mg.L⁻¹ de PFA), bien en dessous du seuil réglementaire (somme des THMs < 100 µg.L⁻¹)

pour l'eau potable. Des sous-produits chlorés ont également été formés à des concentrations comprises entre 0,7 et 8,25 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces résultats ont été validés à l'échelle industrielle, où seuls les DBPs bromés ont été formés à forte concentration de PFA (7,4 mg.L^{-1}) (Rocher and Azimi, 2021). Par ailleurs, une autre étude réalisée à l'échelle industrielle pour la désinfection des ERU ($[\text{Br}^-] = 0,4 \text{ mg.L}^{-1}$) par 1 mg.L^{-1} de PFA pendant 10 min n'a également pas observé la formation de DBPs (Ragazzo et al., 2013). Cette hypothèse a été confirmée par une autre étude qui a signalé des niveaux significativement plus faibles de formation de AOX après 10 min de désinfection d'une ERU issue du traitement secondaire par 1 mg.L^{-1} de PFA (92 mg.L^{-1}) comparé à 1 mg.L^{-1} de PAA (155 mg.L^{-1}) (Karpova et al., 2013). En outre, les effluents d'ERU issus du traitement puis désinfectés au PFA n'ont montré aucun effet mutagène ou génotoxique sur les cellules racinaires d'*Allium cepa* (Ragazzo et al., 2017). À titre de comparaison, pour une même STEU, la désinfection des eaux de rejet à 2 mg.L^{-1} d'oxydant pendant 10 min a conduit à la formation de 150 $\mu\text{g.L}^{-1}$ d'AOX pour le chlore, contre moins de 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ d'AOX pour le PFA (Rocher and Azimi, 2021).

Cette étude a également évalué la formation de nitrosamines, car ces derniers sont produits par réaction entre l'azote organique dissous présent dans les ERU, en particulier des amines secondaires et tertiaires (Schreiber and Mitch, 2007), les ions NO_2^- et le PFA. Les amines tertiaires présentes dans les substances chimiques (par exemple, les produits pharmaceutiques, les pesticides) (Le Roux et al., 2011) et les polymères de coagulation à base d'amines (Park et al., 2009) ont été signalées comme étant les principaux précurseurs de N-nitrosamines. La NDMA est la N-nitrosamine la plus fréquemment observée et présente une cancérogénicité élevée (Mitch et al., 2003). La NDMA et la N-nitrosomorpholine (NMOR) étaient les nitrosamines les plus abondantes dans l'ERU avant et après désinfection, à des concentrations moyennes respectives de 28 et 11 ng.L^{-1} sans différence significative due à la désinfection. Cependant, le dopage en ions NO_2^- (2 mg-N.L^{-1}) à un $C \times t$ de 10 mg.min.L^{-1} a conduit à une augmentation de la concentration en NMOR de 14 à 162 ng.L^{-1} (Rocher and Azimi, 2021).

Une autre étude qui a traité des eaux simulées de déversoir d'orage avec du PFA et du PAA a révélé une absence d'impact écotoxicologique du PFA sur les bactéries bioluminescentes *Vibrio fischeri* (Microtox®), contrairement au PAA (Chhetri et al., 2014). Cela peut être dû à la faible décomposition du PAA par rapport au PFA. L'étude de toxicité réalisée sur des plantes (*Allium cepa*) avec des échantillons d'ERU non concentrées a démontré un effet génotoxique pour deux des trois effluents désinfectés par le PFA, sans qu'une relation avec la dose de PFA appliquée

(de 0,6 à 1,5 mg.L⁻¹) ne soit clairement établie (Ragazzo et al., 2017). Des études supplémentaires sont donc importantes pour évaluer la toxicité des échantillons oxydés par les peracides. À ce jour, nous ne disposons pas de données sur l'effet du couplage entre les peracides et la photolyse sur la toxicité des échantillons. La Table I. 8 recense quelques DBPs formés lors de la désinfection des ERU par le PAA.

Table I. 8 : DBPs formés pendant la désinfection des ERU par le PAA. EP : Echelle Pilote, EI : Echelle Industrielle, EL : Echelle Laboratoire, NR : Non Répertoire (Domínguez Henao et al., 2018c).

DBPs	[DBPs]	[PAA] (mg.L ⁻¹)	Type d'effluent	Echelle de travail	Références
<i>DBPs non halogénés</i>					
Nonanal Decanal	NR	1 - 25	ERU (Traitement secondaire)	EP, EI EP	(Monarca et al., 2004)
Acétaldehyde	10-30µg.L ⁻¹	1 - 20	ERU traitée (temps 30, 45)	EP	(Nurizzo et al., 2005)
<i>DBPs halogénés</i>					
2-Bromophénol 3-Bromophénol	26,8 ng.L ⁻¹ 40,1 ng.L ⁻¹	30 30	Effluent dopé en phénol (400ng.L ⁻¹) enrichi en NaCl (400 mg.L ⁻¹) et KBr (400 µg.L ⁻¹)	EL EL	(Booth and Lester, 1995)

V.2 Les sous-produits d'ozonation et des POA basés sur la production du radical hydroxyle

Il est important d'étudier les sous-produits formés par ozonation et issus des radicaux OH• car lors du couplage entre les peracides et l'ozone ou l'UV-C, le POA généré peut conduire à la formation des mêmes DBPs. Les DBPs issus de l'ozonation, reconnus comme cancérigènes, sont les ions bromates (BrO₃⁻) et les N-nitrosamines. Les ions BrO₃⁻ sont produits par réaction

entre l'ozone ou le radical OH^\bullet avec les ions bromures (Br^-) toujours présents dans les eaux (usées) (Kharel et al., 2020; Wang and Chen, 2020). L'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer fixe une concentration maximale en ions BrO_3^- de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'eau potable. Aux États-Unis et dans l'UE, la limite maximale de contamination de l'eau potable en BrO_3^- est également de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui correspond également à la valeur proposée par l'Organisation Mondiale de la Santé (Aljundi, 2011). Dans l'eau, la formation des ions BrO_3^- est influencée par le pH, la concentration initiale en ion Br^- ainsi que le temps de réaction. Von Gunten (2003a) a montré que la formation des ions BrO_3^- devient problématique lorsque la concentration en ions Br^- dans l'eau dépasse $50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Une étude a montré une corrélation linéaire entre la formation des ions BrO_3^- et la dose spécifique d'ozone lors de l'ozonation des ERU (Schindler Wildhaber et al., 2015). Une autre étude a montré que la formation des ions BrO_3^- augmente avec le ratio de concentration ozone/COD et que les ions BrO_3^- ne sont formés que si la dose d'ozone dépasse la demande instantanée en ozone de l'eau, qui varie généralement entre 2 à 4 mg.L^{-1} selon la qualité de l'ERU (Grefte et al., 2013). En région parisienne, pour une eau nitrifiée (STEU Seine Centre), une concentration en ions Br^- de $90 \mu\text{g.L}^{-1}$ a été rapportée ainsi qu'une absence des ions BrO_3^- lorsque la concentration en ozone variait entre 0,18 et 0,97 gO_3/gCOD (Guillossou et al., 2020).

Les niveaux de N-nitrosamines sont généralement faibles mais des niveaux supérieurs à 1 000 ng.L^{-1} sont parfois détectés dans les ERU (Bond et al., 2011). En réagissant avec les composés présents dans les ERU, l'ozone peut conduire à la formation de DBPs comme les acides carboxyliques, réfractaires à la molécule d'ozone. Lors de la dégradation de l'amoxicilline dans l'EUP par l'ozone, une augmentation de la formation des acides oxamique et oxalique (DBPs d'amoxicilline formés par ozonation et qui sont faiblement dégradés par l'ozone en condition acide) a été observée (Moreira et al., 2015). De plus, en réagissant avec les composés organiques présents dans les ERU, si la réaction ne conduit pas à une minéralisation totale, l'ozone peut également produire d'autres TPs.

Parmi les TPs les plus connus générés par l'ozonation, on retrouve les N-oxydes, dont les composés azotés peuvent être les précurseurs. Les N-oxydes regroupent une famille de sous-produits d'oxydation formés par la réaction entre les amines tertiaires et l'oxydant, par l'ajout d'un atome d'oxygène au niveau de la paire d'électrons libres de l'azote (Figure I. 16) (Kharel et al., 2020). De même, les composés soufrés (par exemple : pénicilline et céphalexine) peuvent

réagir avec l'ozone pour former les sulfoxides (B. Zhang et al., 2021). Une étude a réalisé l'ozonation d'une série de molécules pharmaceutiques : tramadol, diclofénac, venlafaxine et érythromycine (Kharel et al., 2020). Certains TP (par exemple : les sous-produits du diclofénac) étaient déjà présents dans les effluents à traiter. En général, la concentration en N-oxydes dans l'effluent ozoné augmentait avec la dose de l'oxydant pour atteindre un maximum entre 0,5 et 0,8 g O₃/g COD. Au-delà de cette dose, les N-oxydes et leurs précurseurs étaient tous éliminés.

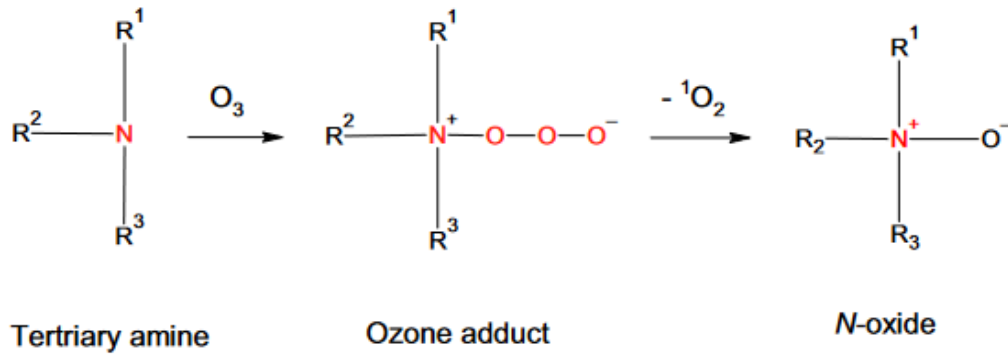


Figure I. 16 : Formation des N-oxydes en ozonation des eaux résiduaires urbaines (Kharel et al., 2020).

Tous ces sous-produits d'ozonation ne sont généralement pas éliminés par les traitements conventionnels des ERU en raison de leur forte solubilité et stabilité dans l'eau. Par conséquent, ils peuvent être plus persistants, bioaccumulés et parfois plus toxiques que leurs précurseurs (Iakovides et al., 2019).

VI. CONCLUSION

Les peracides émergent comme une alternative aux désinfectants conventionnels, tels que le chlore ou l'ozone. Leur efficacité pour éliminer les microorganismes pathogènes, en particulier les indicateurs de contamination fécale tels qu'*Escherichia coli* et les entérocoques intestinaux, est bien établie dans les ERU provenant de diverses étapes de STEU, le PFA se révélant plus efficace et économique que le PAA.

La compréhension du mécanisme de désinfection des peracides qui repose sur la pénétration des parois et des membranes des cellules microbiennes, provoquant l'oxydation de la cystéine et de la méthionine à travers leurs groupes thiol et thioéther (Ding et al., 2023; J. Wang et al., 2023), a permis de mettre en lumière et de confirmer la réactivité des peracides avec certains composés soufrés par le PFA (J. Wang et al., 2023) et le PAA (Du et al., 2018; Zhang et al., 2017). Parallèlement, les peracides et en particulier le PFA, ont démontré une faible réactivité avec les ribonucléotides (J. Wang et al., 2023), suggérant une réactivité sélective de ces oxydants. De plus, une étude antérieure (Nihemaiti et al., 2022) a révélé la réactivité du PFA avec les amines tertiaires neutres et déprotonées (Nihemaiti et al., 2022). La compréhension des mécanismes réactionnels du PFA avec la diversité des MPOs présents dans les ERU reste cependant très partielle. De plus, il convient de noter que la stabilité du PFA demeure insuffisamment étudiée, aussi bien dans l'eau ultrapure que dans des matrices complexes comme les ERU. Ces éléments seront donc développés dans le **chapitre III**, avec l'objectif de mieux comprendre le mécanisme d'autodécomposition du PFA, ainsi que sa réactivité avec différents composés simples tels que les acides aminés ou les composés aromatiques modèles de la matière organique. Il apparaît en effet important d'identifier les groupements moléculaires les plus réactifs avec le PFA, dans un premier temps avec des composés présentant un ou deux groupements chimiques spécifiques, puis avec des composés pharmaceutiques plus complexes fréquemment détectés à des concentrations importantes dans les ERU parisiennes (Guillossou, 2019). Il apparaît aussi nécessaire de mieux cerner les conditions favorisant cette réactivité (ex. influence du pH, des constituants des ERU...). Une étude précédente a révélé que les MES n'affectent la désinfection par le PFA que lorsque leur concentration dépasse 20 mg.L^{-1} (Rocher and Azimi, 2021), et que les ERU de la région parisienne n'atteignent jamais ce seuil en sortie du traitement secondaire. Nos travaux se concentreront donc uniquement sur les ions inorganiques présents typiquement dans les ERU (chapitre III) et la MOD (chapitre IV).

La faible dégradation générale des MPOs par le PAA a incité à explorer des stratégies d'activation de ce désinfectant par le biais de divers catalyseurs (Xiuwei Ao et al., 2021; Cai et al., 2017; Hollman et al., 2020; Kim et al., 2020; Z. Wang et al., 2020; Yan et al., 2021; Li Zhang et al., 2021; Longlong Zhang et al., 2021). Sur la base des résultats prometteurs observés avec le procédé UV/PAA, une démarche similaire pour le PFA a été initiée, visant à améliorer sa réactivité vis-à-vis des MPOs réfractaires. Dans cette optique, le **chapitre IV** se penchera sur l'activation du PFA par la photolyse aux UV-C, afin de développer un procédé d'oxydation avancée basé sur la production de radicaux hautement réactifs mais moins sélectifs.

De plus, cette synthèse bibliographique a mis en évidence l'absence de consensus sur le rôle du pH dans le processus d'oxydation des MPOs par le PAA. Par conséquent, au cours de cette étude, nous chercherons à mieux comprendre l'impact du pH sur l'oxydation des MPOs aussi bien par le PFA seul (chapitre III), que lorsque le PFA est couplé avec la photolyse UV-C (UV-C/PFA, chapitre IV).

La comparaison des performances du PFA avec celles de procédés d'oxydation plus connus (ex. photolyse UV-C, ozonation, H₂O₂) apparaît nécessaire, ainsi que l'étude des performances de couplages entre le PFA et ces autres procédés. L'oxydation des micropolluants pharmaceutiques par les couplages UV-C/PFA et ozone/PFA sera notamment abordée dans le **chapitre V**. La détection de N-oxydes dans les ERU désinfectées par le PFA (Nihemaiti et al., 2022) souligne cependant la nécessité d'étudier de manière approfondie la transformation des MPOs dans ces différents procédés, à la fois à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote. Étant donné la possible formation de sous-produits de désinfection (ex. bromates et N-nitrosamines) lors de l'utilisation des oxydants (en particulier l'ozone), il apparaît nécessaire d'évaluer la présence de ces sous-produits dans les ERU traitées par le PFA et les différents couplages envisagés. L'identification d'autres produits de transformation résultant de l'oxydation incomplète des MPOs est également nécessaire pour caractériser finement les mécanismes réactionnels.

CHAPITRE II – MATÉRIELS ET MÉTHODES

III.5	Influence de la matière organique dissoute et des sels dissous sur l'oxydation des micropolluants pharmaceutiques.....	131
IV.	MÉTHODES ANALYTIQUES	133
IV.1	Dosage des solutions mères de peracides et de peroxyde d'hydrogène	133
IV.2	Dosage des faibles concentrations en oxydants.....	134
IV.2.1	Ozone résiduel.....	134
IV.2.2	Acide performique et peroxyde d'hydrogène.....	135
IV.3	Analyses des paramètres globaux (physico-chimiques) de l'eau résiduaire urbaine	136
IV.4	Analyse du carbone organique dissous par le COT-mètre	138
IV.5	Absorbance UV-Visible à 254 nm.....	138
IV.6	Analyse des radicaux libres par résonance paramagnétique électronique.....	139
IV.7	Analyses des composés organiques par chromatographie liquide à haute performance couplée à une détection par barrette de diodes.....	139
IV.8	Analyses ciblées par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.....	141
IV.8.1	Méthode d'analyse à l'ISA.....	144
IV.8.2	Méthode d'analyses au LEESU.....	144
IV.9	Analyse non-ciblée par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol	145
IV.10	Analyses des bromates et nitrosamines	146

I. INTRODUCTION

Étant donné le caractère complexe du mécanisme de décomposition du PFA et le manque d'informations sur la façon dont il interagit avec les composés présents dans les ERU (cfr chapitre état de l'art), une analyse préliminaire de sa stabilité dans l'EUP en l'absence de tout autre composé est nécessaire. Cette étape est importante pour la compréhension du mécanisme de réactivité du PFA, car sa vitesse d'autodécomposition peut être très significative par rapport à sa vitesse de réaction avec certains composés organiques.

Pour cela, les premières expérimentations ont évalué l'influence de plusieurs paramètres, notamment le pH, sur la vitesse d'autodécomposition du PFA., pour comprendre comment le PFA se comporterait dans divers effluents d'ERU, souvent caractérisés par des pH neutres à légèrement basiques. Pour ce faire, plusieurs séries de cinétiques d'autodécomposition du PFA ont été réalisées à différents pH (tampon phosphate). De plus, la décomposition photolytique du PFA a été étudiée pour évaluer l'effet de la photolyse UV-C sur la décomposition du PFA et examiner la potentielle production de radicaux résultant de ce couplage. Le couplage UV-C/PFA a été comparé à d'autres couplages, notamment UV-C/PAA (couplage d'un peracide déjà étudié dans la littérature), ainsi que le couplage UV-C/H₂O₂, car les solutions de peracides contiennent généralement une quantité significative d'H₂O₂. Cette comparaison est basée sur la production d'oxydants secondaires, notamment les radicaux OH•, reconnus pour leur fort potentiel d'oxydation et leur non-sélectivité envers différents composés organiques.

Les travaux de cette thèse ont également visé à explorer la réactivité du PFA avec les divers constituants de la matrice d'ERU. Pour cela, la consommation du PFA par 45 composés inorganiques et organiques a été évaluée en mesurant le résiduel de PFA après réaction, dans le but de cartographier les structures chimiques capables de consommer le PFA. Ces 45 composés étudiés contiennent : 7 composés inorganiques (ions fer(II), ammonium, nitrite, bromure, iodure, chlorure et phosphate), 8 acides aminés (glycine, méthionine, cystéine, histidine, glutamine, tyrosine, tryptophane et asparagine), 1 dérivé d'acide aminé (taurine), 14 composés organiques modèles simples (morpholine, aniline, diméthylamine (DMA), triméthylamine (TMA), urée, furane, thiophène, résorcinol, phénol, hydroquinone, catéchol, benzénethiol, 3-mercaptophénol et 4-aminophénol), et 15 composés pharmaceutiques (diclofénac, acétaminophène, lidocaïne, naproxène, 17 α -éthynylestradiol, carbamazépine, sulfadiazine, sulfaméthoxazole, ciprofloxacine, bisphénol A, tramadol, triméthoprim, ranitidine, furosémide et amoxicilline).

Les sept composés inorganiques ont été sélectionnés car ils sont généralement présents dans l'ERU et certains sont connus pour interagir avec divers oxydants, tels que l'ozone (Von Gunten, 2003b), le chlore (Le Roux et al., 2012, 2011) et le PAA (Domínguez Henao et al., 2018b). Concernant les composés organiques, il était important de comprendre d'abord les mécanismes de dégradation des groupes fonctionnels simples en utilisant des composés organiques modèles et les acides aminés (en raison de leur présence dans les ERU en tant que constituants de la MOD), qui contiennent 1 ou 2 groupements chimiques spécifiques, avant d'étudier la réactivité des composés pharmaceutiques qui contiennent généralement plusieurs groupes fonctionnels. Cette expérience a permis de sélectionner une liste de 13 composés organiques modèles et pharmaceutiques, pour une étude cinétique ultérieure évaluant la dégradation des composés organiques par le PFA, en suivant la dégradation des composés organiques au cours de la réaction. Par la suite, le PFA a été couplé avec soit la photolyse UV-C et/ou l'ozone pour créer un procédé d'oxydation avancée visant à améliorer l'élimination des micropolluants pharmaceutiques réfractaires au PFA seul. Des études supplémentaires ont ainsi été menées à l'échelle laboratoire et pilote dans les ERU provenant de deux STEU différentes (Seine Valenton et Seine Centre) afin de déterminer les rendements d'élimination de 32 micropolluants pharmaceutiques et d'identifier les potentiels sous-produits formés à la suite de l'oxydation. Des expériences supplémentaires réalisées avec la matière organique dissoute, ont permis d'évaluer son impact sur l'élimination de micropolluants pharmaceutiques dans l'ERU par le PFA.

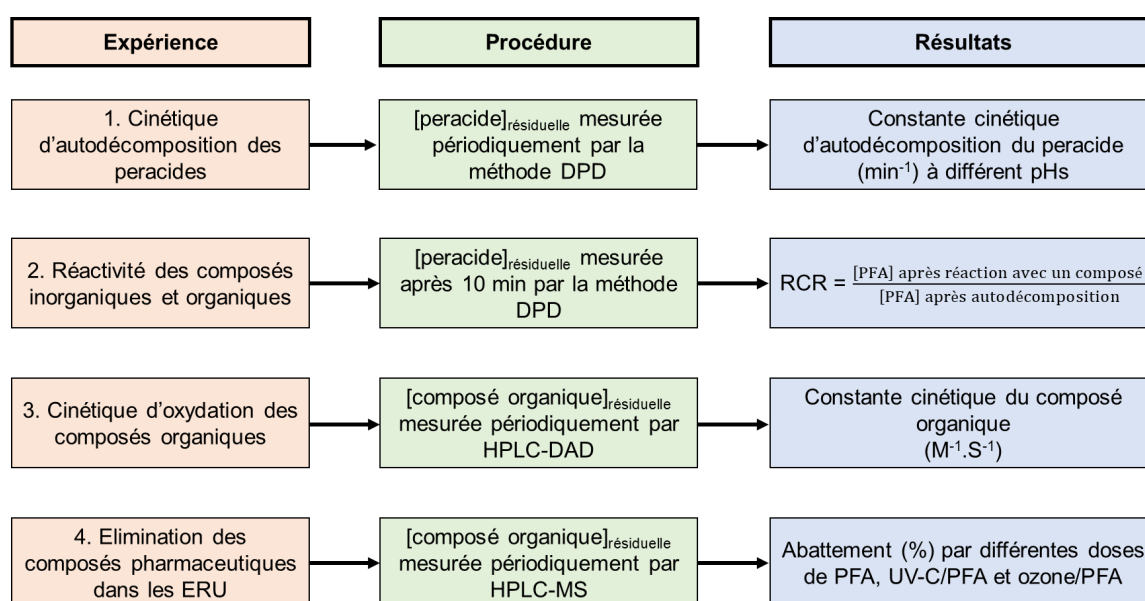


Figure II. 1 : Synthèse des expériences réalisées et la méthodologie associée.

Les expérimentations réalisées ainsi que la méthodologie associée sont résumées sur la Figure II. 1.

I.1 Préparation des solutions de composés organiques et inorganiques

Avant chaque expérience, toute la verrerie est soigneusement rincée avec de l'eau ultrapure (EUP) et de l'eau osmosée, puis calcinée à 500 °C en vue de son utilisation. Les solutions sont préparées à partir de réactifs de qualité analytique et d'EUP générée par un système Millipore Milli-Q (IQ 7000, Merck, Darmstadt, France) équipé d'une cartouche LC-Pak (Merck, Darmstadt, France). Le système fournit une EUP atteignant une résistivité de 18,2 M Ω .cm, avec une teneur en COD inférieure à 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Les solutions mères de composés organiques et inorganiques sont d'abord préparées à des concentrations de 2 ou 4 mM dans du MeOH (ou tout autre solvant adapté lorsque la molécule n'est pas soluble dans le MeOH). Ces solutions mères sont ensuite conservées à 4 °C, à l'abri de la lumière, en vue de leurs utilisations ultérieures. Pour les expérimentations d'oxydation, elles sont directement diluées dans une solution tampon phosphate (10 mM) ou dans l'ERU selon les besoins spécifiques de chaque essai. Lors des expérimentations à l'échelle pilote, les molécules sont directement dissoutes dans l'EUP environ 3 jours avant le début des expérimentations. Ensuite, elles sont placées dans un bain à ultrasons pendant 30 min (pour augmenter la solubilité de certains composés), et enfin conservées à 4 °C sous agitation pour assurer une dissolution optimale des composés avant l'expérimentation.

I.2 Préparation de l'acide performique

Le PFA a été préparé en suivant une méthode développée par la société Kemira (KemConnect™ DEX) et adaptée selon les indications précédemment décrites par Nihemaiti et al. (2022). La préparation comprend deux étapes : tout d'abord, 31,20 mL d'acide formique (AF) à 99% sont mélangés avec 0,15 mL d'EUP (à température ambiante) et catalysés avec 2,65 mL d'acide sulfurique à 98% pour obtenir l'acide formique catalysé. Après 5 min d'agitation dans un bain de glace, 5,43 mL de la solution obtenue d'acide formique catalysé sont mélangés avec 6,89 mL d' H_2O_2 à 50% pendant 90 min dans un bain de glace. La solution résultant de ce procédé est un mélange contenant les molécules de PFA, d' H_2O_2 , d'acide formique et d'eau.

II. PRÉSENTATION DES RÉACTEURS EXPÉRIMENTAUX

II.1 Réacteur d'oxydation en batch

Toutes les expériences d'oxydation à l'échelle laboratoire qui n'impliquent pas la photolyse UV-C ont été réalisées dans une chambre thermostatée à $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ dans un réacteur fermé parfaitement agité (bouteilles en verre ambré de 125 mL fermées avec du papier aluminium et placées sous agitation magnétique) comme illustré par la Figure II. 2.



Figure II. 2 : Réacteur utilisé pour les oxydations en batch à l'échelle laboratoire.

II.2 Réacteur de photolyse UV-C en batch

Les expériences de photolyse UV-C ainsi que d'autres POA basés sur la photolyse UV-C (y compris UV-C/PFA, UV-C/PAA et UV-C/H₂O₂) ont été réalisées à l'aide d'un appareil à faisceau quasi-collimaté (fabriqué au laboratoire), équipé de trois lampes à vapeur de mercure basse pression (low-pressure lamps, LP) de 16 W chacune (Philips, Eindhoven, Pays-Bas) (Figure II. 3). Ces lampes émettent la lumière à une longueur d'onde principale monochromatique de 254 nm. Avant chaque expérience, la lampe UV-C est préchauffée pendant au moins 30 min pour maintenir une intensité lumineuse stable, et une agitation magnétique continue est assurée pendant l'expérience pour garantir un bon mélange de la solution à température ambiante ($\sim 20\text{ °C}$). Les valeurs de l'intensité lumineuse du faisceau UV sont régulièrement mesurées par actinométrie en utilisant l'atrazine et ont été comprises entre 0,32 et 0,50 mW/m².

Pour l'actinométrie, la cinétique de dégradation de l'atrazine (5 μM) par photolyse UV-C est réalisée sur une période de 30 min et elle est décrite par une cinétique de premier ordre (avec k

comme constante cinétique de photodégradation, Eq II. 1). Le calcul de la fluence (I_{254} , intensité lumineuse) des lampes est effectué en utilisant les valeurs observées lors de la photodégradation de l'atrazine (Canonica et al., 2008), conformément à l'Eq II. 1 ci-dessous.

$$Fluence (mW.cm^{-2}) = \frac{k}{k'} \text{ et } k' (cm^{-2}.mJ^{-1}) = \frac{\Phi \times \epsilon \times \ln(10)}{U} = 8,68. \frac{10^{-4} cm^2}{Mj} \text{ Eq II. 1}$$

Avec ϵ_{254} le coefficient d'extinction molaire de l'atrazine = $3860 M^{-1}.cm^{-1}$, Φ_{254} le rendement quantique de l'atrazine à 254 nm = $0,046 mol.Einstein^{-1}$ (Hessler et al., 1993), $U_{254} = h \times c \times N_A$ l'énergie portée par une mole de photon, h la constante de Plank, c la vitesse de la lumière dans le vide et N_A la constante d'Avogadro (Bolton et al., 2015).

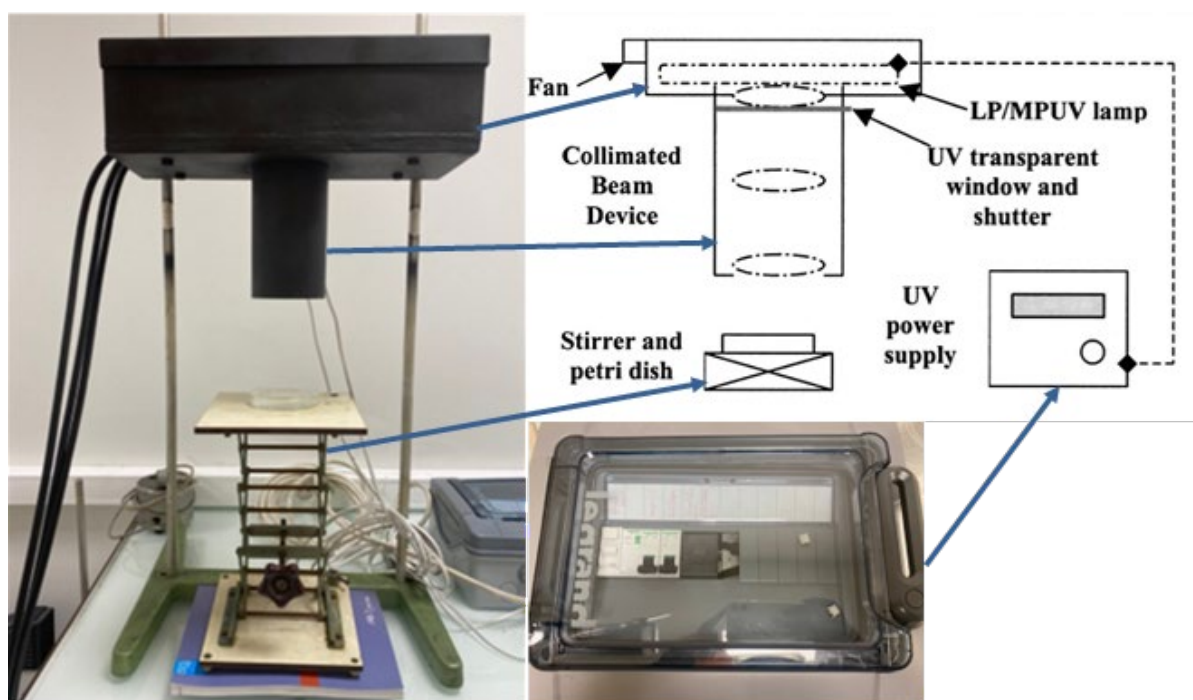


Figure II. 3 : Montage du dispositif expérimental de photolyse UV-C.

II.3 Ozoneur à l'échelle laboratoire

L'ozone est produit par décharge électrique à l'aide d'un générateur (C-Lasky, C-L010-DS) capable d'utiliser à la fois l'air ambiant compressé (le système de compression étant intégré au générateur) ou une source de dioxygène pur (bouteille de gaz). Il est à noter que la production est plus efficace dans le second cas, avec un débit de dioxygène fixé à 2 L/min. L'ozone est ainsi généré par décharge corona et directement dissous dans de l'EUP contenue dans un flacon entouré de glaçons pour optimiser sa dissolution. La concentration théorique maximale d'ozone obtenue avec cet appareil est de $40 mg.L^{-1}$. La Figure II. 4 présente les détails du montage expérimental de production d'ozone à l'échelle laboratoire.

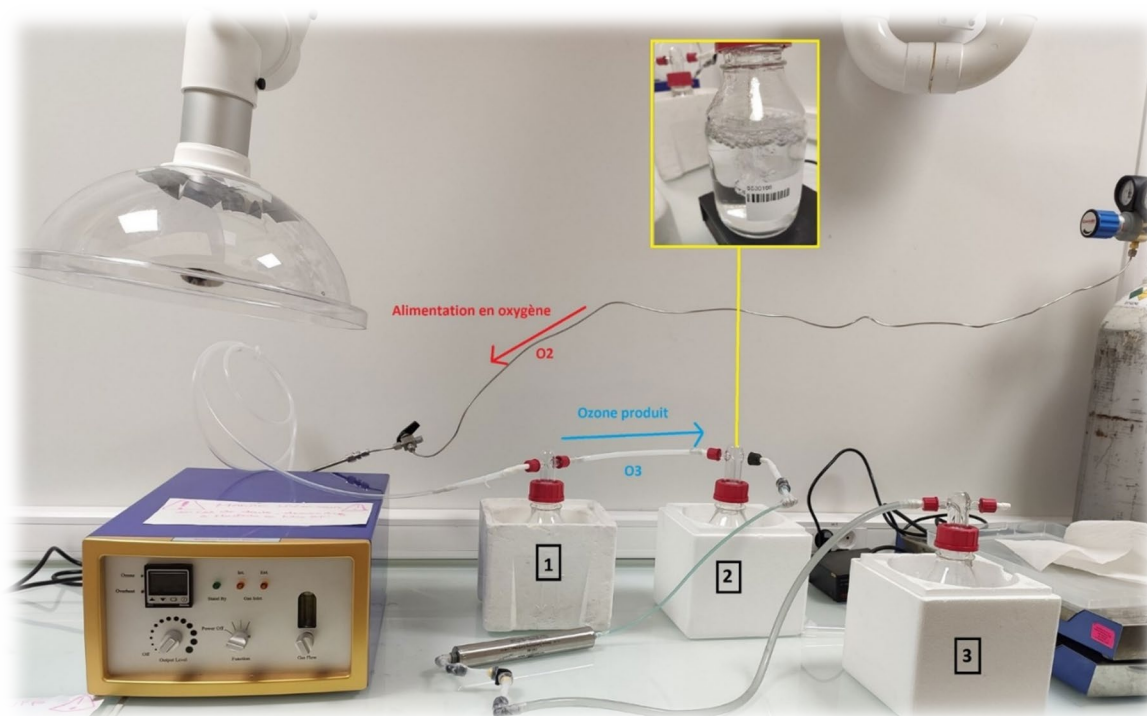


Figure II. 4 : Montage de l'ozoneur à l'échelle laboratoire.

II.4 Ozoneur à l'échelle pilote

Les différents essais expérimentaux à l'échelle pilote ont été effectués sur un pilote d'ozonation situé dans le hall d'essai de la direction Innovation du SIAAP sur le site de Colombes. Le pilote est alimenté en eau nitrifiée provenant de la sortie du deuxième étage de biofiltration de la STEU de Seine Centre (Figure II. 5). Cette eau est pompée depuis la STEU vers le hall d'essais.

Le pilote se compose de deux colonnes cylindriques en acier inoxydable. La première colonne, appelée colonne de transfert, mesure 100 cm de hauteur, 25 cm de diamètre et a un volume utile de 53,78 L. Elle met en contact l'eau à traiter avec un gaz injecté à travers un fritté poreux situé en bas de la colonne. Ce gaz peut être de l'ozone pour les expérimentations d'ozonation ou du dioxygène qui joue le rôle de mélangeur pour les expérimentations avec d'autres oxydants tels que le PFA ou l' H_2O_2 . Le débit gazeux d'ozone produit est maintenu constant ($3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$) puis envoyé sur le pilote, et sa concentration peut être modulée entre 0 et $80 \text{ mg ozone}\cdot\text{L}_{\text{air}}^{-1}$. Une deuxième colonne, appelée colonne de contact et de dimensions identiques, est installée après la première colonne. Elle permet d'augmenter le temps de contact et de décomposer l'ozone dissous résiduel (dans le cas des expériences sur l'ozonation). L'eau nitrifiée est introduite en haut de la colonne de transfert avec un fonctionnement à contre-courant du gaz, ce qui favorise une bonne diffusion du gaz diffusé (ozone ou dioxygène) vers la phase liquide.

Le temps de contact de l'eau nitrifiée dans le pilote est de 11,38 min (5,69 min par colonne). Le débit d'eau à ozoner est maintenu constant à $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($0,48 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) grâce à une vanne et un débitmètre. Deux points d'injection sont présents entre le débitmètre et la colonne de transfert pour permettre l'ajout des réactifs. Dans notre cas, le premier point d'injection a été utilisé pour ajouter les MPOs et l'autre pour l'ajout de l'oxydant tel que le PFA ou l' H_2O_2 à l'aide de tubes silicone versilic (Saint Gobain Performances Plastics) connectés à des pompes péristaltiques (Shenchen pump YZ1515X).

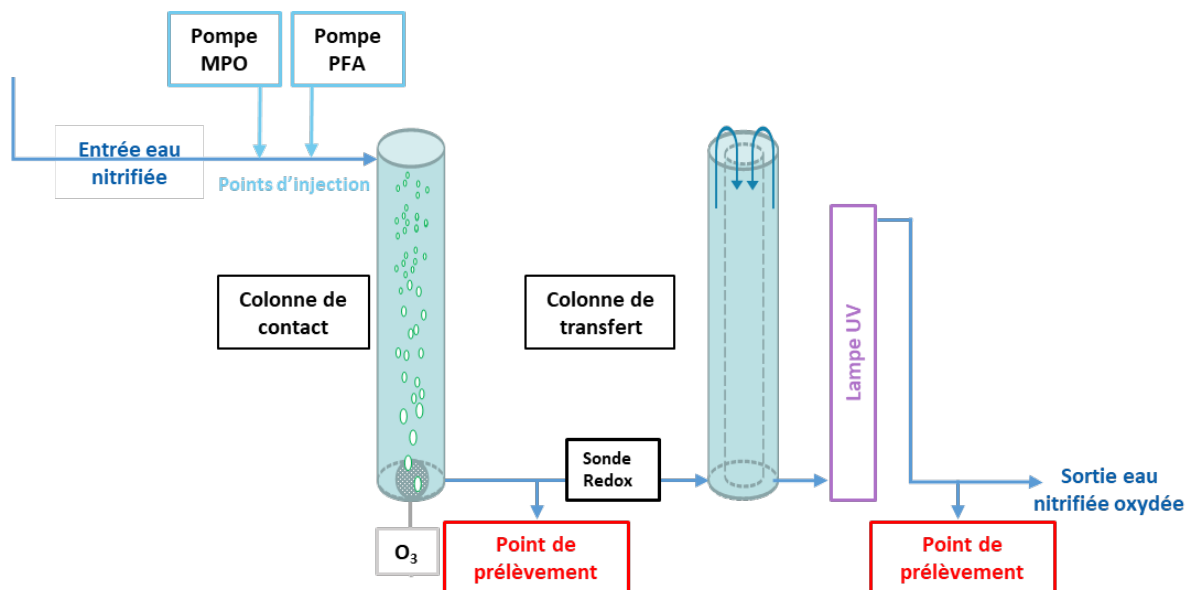


Figure II. 5 : Schémas tuyauterie et instrumentation (PID) du pilote d'ozonation.

Les réactifs sont stockés pendant les expériences dans des glacières contenant des pains de glace afin de les maintenir au frais (Figure II. 6), en particulier la solution de PFA dont la constante cinétique d'autodécomposition augmente avec la température ($> 4^\circ\text{C}$). Une sonde redox est installée entre les 2 colonnes pour mesurer le potentiel d'oxydo-réduction et la température de l'eau. Une balance barométrique installée derrière la colonne de transfert maintient une pression suffisante sur le gaz sortant des colonnes pour assurer un débit adéquat au niveau de l'analyseur.

Des points de prélèvement sont installés à l'entrée et à la sortie du pilote, ainsi qu'au milieu des deux colonnes (juste après la sonde redox). À la sortie de la deuxième colonne se trouve un réacteur en acier inoxydable équipé d'une lampe UV-C ($\lambda = 254 \text{ nm}$) de basse pression de 110 W et d'une longueur de 44,25 cm. Cette lampe, conçue pour détruire l'ozone résiduel dissous lors des expérimentations d'ozonation, a été utilisée pour réaliser les POA basés sur l'utilisation de la photolyse UV-C, tels que UV-C/PFA, UV-C/ H_2O_2 ou UV-C/ozone/PFA.



Figure II. 6 : Montage du pilote d'ozonation avec la glacière utilisée (à gauche en noir) pour l'ajout des réactifs.

II.5 Fractionnement de la matière organique dissoute (MOD)

Différents essais expérimentaux ont été effectués pour étudier l'impact de la MOD et des sels dissous (indirectement) sur l'oxydation des composés pharmaceutiques par le PFA et l'UV-C/PFA. Pour cela, l'eau nitrifiée provenant de la sortie du deuxième étage de biofiltration de la STEU de Seine Centre a été prélevée dans le hall d'essai de la direction Innovation du SIAAP sur le site de Colombes puis filtrée directement à l'arrivée au laboratoire (Figure II. 7). Pour cela, l'eau nitrifiée est prélevée par une pompe à double membrane qui est elle-même reliée à un filtre de porosité 10 μm . Le compresseur permet de régler le niveau de pression qui s'exerce sur la pompe et ainsi réguler le débit de pompage de l'eau.

Après la filtration, le filtrat récupéré est acidifié avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à un pH proche de 2 (ajout d'environ 50 mL de HCL 38% dans 50 L d'eau nitrifiée) et ensuite conservé à une température de 5°C dans l'obscurité jusqu'au jour du fractionnement. L'acidification est une étape importante, car elle permet d'une part la rétention de la fraction hydrophobe sur la résine DAX-8 et, d'autre part la stabilisation du COD.

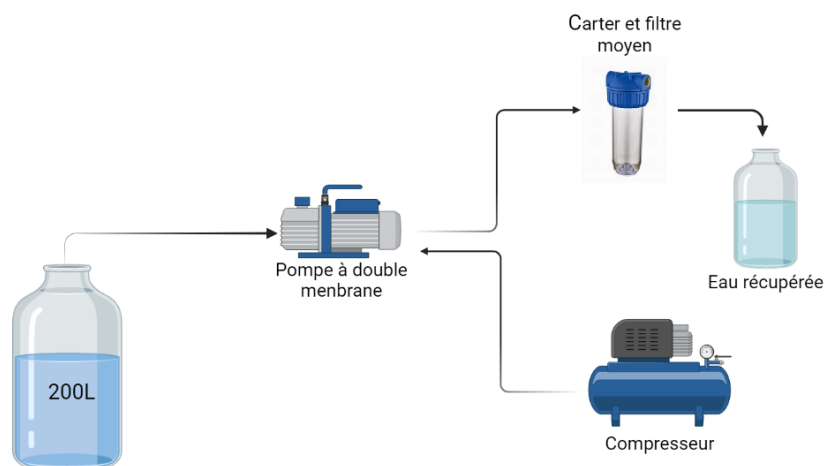


Figure II. 7 : Système de filtration de l'eau nitrifiée.

La solution préalablement filtrée et acidifiée est injectée à l'aide d'une pompe péristaltique à travers les colonnes remplies de trois résines différentes à un débit de $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (Figure II. 8). Le fractionnement est effectué en quatre fois (passage de 50L) afin d'éviter la saturation des résines et ainsi la perte de la MOD qui finirait par s'écouler dans la sortie de la colonne. Le principe et le rôle de chaque résine sont discutés plus bas (partie III.5).

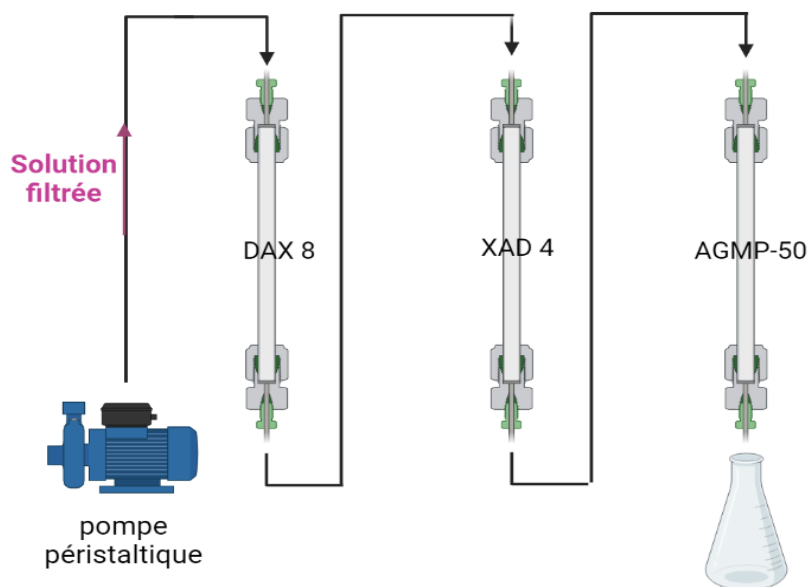


Figure II. 8 : Montage expérimental du fractionnement de la matière organique dissoute.

III. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

III.1 Décomposition des peracides

III.1.1 Autodécomposition des peracides

L'autodécomposition du PFA et du PAA a été déterminée, soit dans de l'EUP, soit dans une solution tampon phosphate 10 mM, à différents pH (de 2,3 à 11,0). Une fois le peracide dosé par la méthode iodométrique (détaillée dans la partie IV.1), le volume nécessaire a été introduit dans un bécher contenant 200 mL de solution tampon ou d'EUP, pour obtenir une concentration initiale de peracide de $1,8 \pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le PFA et de 0,4 ou 0,8 mg.L^{-1} pour le PAA (respectivement pour les expérimentations à pH 5,9 et 7,7). Des échantillons ont été prélevés périodiquement pour mesurer la concentration résiduelle de peracide par la méthode colorimétrique basée sur l'oxydation du N, N'-diéthyl-p-phénylènediamine (DPD, cf partie IV.2.2). Toutes les expériences ont été effectuées en duplicat au minimum. La modélisation cinétique a été réalisée à l'aide du logiciel COPASI (Hoops et al., 2006) et l'autodécomposition des peracides a été décrite par une cinétique de premier ordre (Eq II. 2) :

$$\frac{d[\text{peracide}]}{dt} = - k_{\text{peracide}} \times [\text{peracide}] \quad \text{Eq II. 2}$$

Où k_{peracide} est la constante cinétique du premier ordre observée pour l'autodécomposition du PFA ou du PAA, et $[\text{peracide}]$ est la concentration de PFA ou de PAA (mg.L^{-1}).

La linéarisation de l'Eq II. 2 (Eq II. 3) a montré une bonne adéquation avec les valeurs expérimentales, confirmant la cinétique de premier ordre. Les constantes cinétiques d'autodécomposition (min^{-1}) sont dérivées à partir de la pente de l'Eq II. 3 :

$$\ln \left(\frac{[\text{peracide}]}{[\text{peracide}]_0} \right) = - k_{\text{peracide}} \times t \quad \text{Eq II. 3}$$

Où $[\text{peracide}]_0$ est la concentration initiale de PFA ou de PAA (mg.L^{-1}).

III.1.2 Décomposition photolytique des peracides

A l'aide du réacteur de photolyse précédemment décrit (partie II.2), les constantes cinétiques de photolyse pour le PFA et le PAA ont été déterminées à la fois dans de l'EUP sans ajustement du pH (à des niveaux de pH de 3,8 et 5,9 respectivement pour le PFA et le PAA) et dans une solution tampon phosphate (10 mM) (à des niveaux de pH de 7,1 et 7,7). Une fois le peracide

dosé par la méthode iodométrique, le volume nécessaire a été introduit dans un cristalliseur contenant 200 mL de de solution tampon ou d'EUP, pour obtenir une concentration initiale en peracide de $1,8 \pm 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (PFA ou PAA). La solution a ensuite été immédiatement exposée à la lampe UV-C pour l'irradiation (moins de cinq secondes après l'ajout du peracide). Des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps pour mesurer la concentration résiduelle en peracide à l'aide de la méthode colorimétrique basée sur l'oxydation du DPD (partie IV.2.2). Cela a permis de calculer les constantes cinétiques de la photolyse et le rendement quantique.

La décomposition photolytique des peracides suit une cinétique de premier ordre et la constante cinétique de photodécomposition (exprimée en min^{-1}) est calculée à l'aide de l'équation ci-dessous (Eq II. 4) :

$$\frac{d[\text{peracide}]}{dt} = -k_{\text{peracide}} \times [\text{peracide}] \text{ Eq II. 4}$$

Où k_{peracid} est la constante cinétique du premier ordre observée pour la photodécomposition du PFA et du PAA, et $[\text{peracide}]$ est la concentration de PFA ou de PAA (mg.L^{-1}).

De plus, le coefficient d'absorption molaire du peracide à 254 nm a été calculé en divisant la différence d'absorbance entre les solutions de peracide et de H_2O_2 pur (mesurées toutes deux à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible) par la concentration molaire de la solution de peracide, conformément à la loi de Beer-Lambert (Eq II. 5) :

$$\epsilon_{254} = \frac{A_{\text{peracide}} - A_{\text{H}_2\text{O}_2}}{[\text{peracide}] \times L} \text{ Eq II. 5}$$

Où ϵ_{254} est le coefficient d'absorption molaire à 254 nm, A est l'absorbance de la solution de peracide ou de H_2O_2 pur à 254 nm, $[\text{peracide}]$ est la concentration molaire de PFA ou de PAA ($\text{mol.L}^{-1} = \text{M}$), et L est la longueur du chemin optique (cm). Toutes les expériences ont été réalisées au moins en duplicat.

En outre, le rendement quantique des peracides a été calculé en se basant sur l'Eq II. 6 (en supposant que le PFA ou le PAA est le seul absorbeur de lumière significatif), comme préalablement décrite dans la littérature (Zepp, 1978) :

$$\Phi_{254} = \frac{k}{2,303 \times L \times \epsilon_{254} \times I_{254}} \text{ Eq II. 6}$$

Où Φ_{254} est le rendement quantique à 254 nm (mol.Einstein^{-1}), I_{254} , appelée fluence, est l'intensité lumineuse ($\text{Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$), k est la constante cinétique du premier ordre observée pour la photodécomposition des peracides et des MPOs. Toutes les expériences ont été réalisées au moins en duplicat.

III.2 Réactivité de l'acide performique avec les composés inorganiques et organiques

La réactivité du PFA a été étudiée en examinant sa consommation en présence de 45 composés différents : 7 composés inorganiques (ions fer(II), ammonium, nitrite, bromure, iodure, chlorure et phosphate), 8 acides aminés (glycine, méthionine, cystéine, histidine, glutamine, tyrosine, tryptophane et asparagine), 1 dérivé d'acide aminé (taurine), 14 composés organiques modèles simples (morpholine, aniline, diméthylamine (DMA), triméthylamine (TMA), urée, furane, thiophène, résorcinol, phénol, hydroquinone, catéchol, benzèthiol, 3-mercaptophénol et 4-aminophénol), et 15 composés pharmaceutiques (diclofénac, acétaminophène, lidocaïne, naproxène, 17α -éthynylestradiol, carbamazépine, sulfadiazine, sulfaméthoxazole, ciprofloxacine, bisphénol A, tramadol, triméthoprim, ranitidine, furosémide et amoxicilline).

Deux séries d'expériences ont été réalisées (toutes les deux dans le réacteur batch détaillé précédemment, partie II.1) : l'une dans une solution tampon phosphate 10 mM (PBS, pH 7,0) pour tous les composés, et l'autre dans de l'EUP (dont le pH initial a été ajusté à 7,1 avec du NaOH avant l'ajout de PFA) pour le fer (II) uniquement. Dans toutes les expériences, les solutions des composés étudiés ont été préparées à 8 μM , et 16 μM de PFA a été ajouté sous agitation pour initier la réaction. Le rapport optimal entre la concentration du PFA et celle de la molécule, ainsi que le temps de réaction optimal, ont été déterminés par des expériences préliminaires sur la lidocaïne dans une solution tampon phosphate. L'objectif était d'être en léger excès de PFA et d'avoir un temps de réaction qui permette d'obtenir une concentration résiduelle de PFA détectable pour pouvoir être quantifiée. Après 10 min de réaction, un aliquot de la solution a été prélevé pour mesurer la concentration résiduelle en PFA par la méthode de DPD (partie IV.2.2). Toutes les expériences ont été réalisées à $20,0 \pm 1,0$ °C et au moins en triplicata. La consommation de PFA a été normalisée en divisant les concentrations résiduelles de PFA dans la solution contenant le composé par la concentration dans la solution de PFA seul (contrôle de PFA obtenu par autodécomposition), ce qui a permis d'obtenir le rapport de concentration résiduelle (RCR, Eq II. 7).

$$\text{RCR} = \frac{[\text{PFA}] \text{ après réaction avec un composé}}{[\text{PFA}] \text{ après autodécomposition}} \text{ Eq II. 7}$$

III.3 Cinétique d'oxydation des composés organiques

III.3.1 Quantification des radicaux hydroxyles lors des procédés d'oxydation avancée

La production de radicaux OH• a été évaluée indirectement en mesurant la dégradation d'un composé sonde, l'acide parachlorobenzoïque (pCBA) à une concentration de 1 µM, dans une solution tampon phosphate à 10 mM (pH 7,0). Quatre concentrations de PFA ont été utilisées (16, 161, 500 et 806 µM) afin de déterminer la concentration optimale de PFA qui permet d'obtenir la production maximale de radicaux OH•. En raison de la forte réactivité du pCBA avec les radicaux OH• ($5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Ao et al., (2021)), sa dégradation rapide, exprimée par une constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}), a été attribuée à la forte présence de radicaux OH• dans le système. En outre, cette expérience visait également à évaluer le rôle du procédé UV-C/H₂O₂ dans le système UV-C/peracide, en se basant sur la génération de radicaux OH•. De plus, elle avait pour but de comparer les performances des trois oxydants (PFA, PAA et H₂O₂), tant en présence qu'en absence de photolyse UV-C, dans des conditions optimales pour la production de radicaux OH•.

À des intervalles de temps ou de dose UV fixes, 1,5 mL de l'échantillon a été prélevé et transféré dans un flacon ambré contenant un excès de Na₂S₂O₃ (50 µL de Na₂S₂O₃ 0,1 M, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0/[\text{PFA}]_0 = 7$) pour arrêter la réaction. Les échantillons ont été conservés à 4 °C avant d'être analysés par chromatographie liquide à haute performance couplée à une détection par barrette de diodes (HPLC-DAD, partie IV.7). Toutes les expériences cinétiques ont été réalisées au minimum en triplicata avec un temps de réaction maximum de 30 min.

En raison de la forte réactivité du pCBA avec les radicaux OH• ($5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Ao et al., (2021)), sa dégradation rapide, exprimée par une constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}), a été attribuée à la présence de radicaux OH• dans le système.

Le tracé de $\ln([\text{pCBA}]/[\text{pCBA}]_0)$ en fonction du temps a montré une bonne linéarité, suggérant que la réaction est de pseudo-premier ordre vis-à-vis du pCBA. La constante cinétique observée, k_{obs} (min^{-1}), est dérivée de la pente de l'équation (Eq II. 8) ci-dessous :

$$\frac{d[\text{pCBA}]}{dt} = - k_{\text{obs}} \times [\text{pCBA}] \text{ Eq II. 8}$$

Où k_{obs} (min^{-1}) est la constante cinétique observée pour le pseudo-premier ordre et $[\text{pCBA}]$ est la concentration du pCBA.

III.3.2 Cinétique d'oxydation des composés organiques par le PFA, le peroxyde d'hydrogène, la photolyse et les procédés d'oxydation avancée

Toutes les constantes cinétiques de décomposition ont été déterminées dans 100 mL de solution tampon phosphate (10 mM, pH 7,0) contenant 1 μM de chaque composé organique (benzèthiol, 3-mercaptophenol, phénol, résorcinol, hydroquinone, catéchol, ranitidine, lidocaïne, furosémide, diclofénac, acétaminophène, sulfaméthoxazole et carbamazépine). La solution contenant le composé organique a été placée sous agitation dans une chambre thermostatée à 20 ± 1 °C (dans une bouteille ambrée et à l'abri de la lumière), et un volume précis de PFA ou d' H_2O_2 a été ajouté pour initier la réaction. Afin d'obtenir une cinétique de pseudo-premier ordre et de faciliter le calcul des constantes cinétiques, la concentration initiale de l'oxydant est 500 fois ($[\text{PFA}]_0 = 500 \mu\text{M}$) ou ~ 900 fois ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 892 \mu\text{M}$) celle de la molécule. Dans ces conditions, il reste environ 30% de la concentration initiale en PFA ($\sim 150 \mu\text{M}$) à la fin de la réaction, ce qui indique que le PFA est encore en excès par rapport au composé organique. Comme l' H_2O_2 ($30,34 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $892 \mu\text{M}$) est toujours présent dans la solution de PFA ($500 \mu\text{M}$, $31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), des expériences de contrôle ont été réalisées en utilisant du H_2O_2 pur à la même concentration que celle présente dans la solution de PFA afin d'évaluer sa contribution à la cinétique de décomposition des composés organiques.

Pour les expériences de cinétique d'oxydation par la photolyse UV-C ou les POA (UV-C/PFA, UV-C/ H_2O_2), la solution est immédiatement irradiée sous l'appareil à faisceau quasi-collimaté suivant l'ajout de l'oxydant (PFA ou H_2O_2), ou sans ajout de l'oxydant pour la photolyse seule.

Dans les mêmes conditions expérimentales (1 μM de composé pharmaceutique et 500 μM de PFA), l'influence du pH a été évaluée lors de l'oxydation du diclofénac et de la lidocaïne par le PFA et l'UV-C/PFA. Pour cela, le pH initial de la solution tampon phosphate a été ajusté à cinq niveaux : 2,0, 5,0, 7,0, 9,0 et 11,0.

Par ailleurs, la contribution des radicaux OH^\bullet et des radicaux organiques (R-O^\bullet) à la dégradation de trois micropolluants pharmaceutiques (lidocaïne, diclofénac et acétaminophène, chacun à une concentration de 1 μM) par UV-C/PFA (500 μM) a été évaluée à l'aide d'une approche cinétique de compétition. Cette expérience a impliqué l'utilisation du tert-butanol (TBA) et du méthanol (MeOH) en tant qu'agents de piégeage. Ces agents ont été ajoutés au début de la réaction (avant l'ajout du PFA) dans la solution tampon phosphate (pH = $7,01 \pm 0,01$) et le pH final mesuré après réaction est de $6,74 \pm 0,04$. Le TBA est un piègeur bien connu des radicaux

OH•, tandis que le MeOH est connu pour piéger à la fois les radicaux OH• et les radicaux organiques (Cai et al., 2017; Deng et al., 2022; Kim et al., 2020). Pour garantir une neutralisation complète des radicaux produits, les agents de piégeage ont été introduits en large excès (200 mM chacun) par rapport aux composés pharmaceutiques (1 µM) et au PFA (500 µM). Le temps de réaction a été fixé à 30 min pour les expériences d'oxydation par UV-C, PFA et H₂O₂, et varie entre 3 et 10 min pour les expériences d'oxydation par les POA (UV-C/PFA et UV-C/H₂O₂), à l'exception de la CBZ, qui a systématiquement subi une oxydation pendant 30 min dans tous les procédés en raison de sa réactivité plus faible. Toutes les expériences ont été menées en triplicata au minimum, et les résultats moyens sont présentés.

Pour toutes les expériences, à des intervalles de temps ou de dose UV fixes, 1,5 mL de l'échantillon a été prélevé et transféré dans un flacon ambré contenant un excès de Na₂S₂O₃ (50 µL de Na₂S₂O₃ à 0,1 M, [Na₂S₂O₃]₀/[PFA]₀ = 7) pour arrêter la réaction. Les échantillons ont été conservés à 4°C avant d'être analysés par HPLC-DAD (partie IV.7).

Pour tous les composés modèles et pharmaceutiques, les tracés de $\ln([\text{composé organique}]/[\text{composé organique}]_0)$ en fonction du temps ont montré une bonne linéarité, suggérant que la réaction était de pseudo-premier ordre vis-à-vis du composé organique lors de l'oxydation par les réactifs seuls ou par les POA. La constante cinétique observée, k_{obs} (min⁻¹), dérive de la pente. La décomposition cinétique des composés modèles et pharmaceutiques par le PFA ou l'H₂O₂ seuls peut aussi être décrite comme une cinétique de second ordre (Eq II. 9), et les constantes cinétiques apparentes, k_{app} (M⁻¹.s⁻¹), sont calculées en divisant k_{obs} par la concentration initiale de PFA.

$$\frac{d[\text{composé organique}]}{dt} = -k_{\text{obs}} \times [\text{composé organique}] = -k_{\text{app}} \times [\text{PFA}] \times [\text{composé organique}] \text{ Eq II. 9}$$

Où k_{obs} (min⁻¹) est la constante cinétique de pseudo-premier ordre du composé organique et k_{app} (M⁻¹.s⁻¹) est la constante cinétique de second ordre du composé organique, [PFA] et [composé organique] sont les concentrations du PFA et du composé organique, respectivement.

III.3.3 Identification des radicaux libres formés par les procédés d'oxydation avancée

L'identification des radicaux réactifs impliqués dans la dégradation des composés pharmaceutiques lors de l'oxydation par les POA UV-C/PFA ou ozone/PFA a été évaluée à travers d'expériences cinétiques utilisant la résonance paramagnétique électronique (en anglais Electron Paramagnetic Resonance, EPR). Dans cette démarche, deux composés (le 5,5-

diméthyl-1-pyrroline-N-oxyde (DMPO) et le 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridol (TMP)) sont employés comme agents de piégeage respectivement pour les radicaux libres et l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$). Pour ce faire, des concentrations de 2 mM et 50 mM de DMPO et 50 mM de TMP ont été exposées à 1 mM (62 mg.L^{-1}) de PFA et 1,78 mM (61 mg.L^{-1}) de H_2O_2 (quantité de H_2O_2 présente dans 1 mM de PFA pour évaluer l'apport de H_2O_2). Également, différentes concentrations d'ozone (de 1,2 à $1,53 \text{ mg.L}^{-1}$) ont été testées dans des expériences de couplage entre l'ozone et le PFA ou l' H_2O_2 . Dans certaines expériences, 5 et 50 mM de TBA ont été utilisés pour piéger les radicaux OH^\bullet et mettre en évidence la présence et la contribution d'autres radicaux organiques réactifs. Enfin, 100 mM de MeOH ont été ajoutés pour piéger l'ensemble des radicaux produits.

Les expériences d'oxydation par UV-C/PFA ou UV-C/ H_2O_2 ont été réalisées dans une solution tampon phosphate avec un pH de $7,06 \pm 0,1$. En revanche, les expériences impliquant l'ozone/PFA ou l'ozone/ H_2O_2 ont été menées dans de l'EUP, avec un pH initial de $6,1 \pm 0,2$ car la faible concentration initiale en ozone dissous ne permet pas de faire une dilution dans une solution tampon phosphate. Pour les expériences d'oxydation avec les POA basées sur la photolyse UV-C, une intensité lumineuse équivalente à $8,5 \text{ mW/cm}^2$ a été mesurée à l'aide d'une sonde (PHILIPS PL-L TUV 18 W). Concernant les expérimentations d'ozonation, la concentration initiale en ozone dissous a été comprise entre 1,3 à $1,54 \text{ mg.L}^{-1}$. Le dispositif expérimental employé pour la production d'ozone est décrit dans la littérature (Schmitt et al., 2022). Les paramètres pratiques utilisés pour nos expériences sont les suivants : un débit de dioxygène pur de 25,5 L/h, un débit d'ozone de 4,25 L/h, un débit total de gaz de 30 L/h, un débit d'ozone en entrée de l'ozoneur de $14,2 \text{ g/Nm}^3$, et un débit d'ozone en sortie de l'ozoneur de 6 g/Nm^3 . Les analyses EPR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre ESR Bruker et les paramètres analytiques sont détaillés dans la partie IV.6.

III.4 Elimination de micropolluants pharmaceutiques dans les eaux résiduaires urbaines par différents procédés d'oxydation à l'échelle pilote et laboratoire

III.4.1 Echelle laboratoire

Les effluents d'ERU traités ont été collectés à la STEU Seine Amont, située à Valentigney (France), comme décrit précédemment (Nihemaiti et al., 2022). Les échantillons ont été prélevés directement avant le canal de rejet, puis filtrés à leur arrivée au laboratoire à travers des filtres GF/F en fibre de verre de $0,7 \mu\text{m}$ (Whatman).

Des expériences d'oxydation en batch ont été menées sur l'effluent d'ERU réel sans ajustement du pH. L'effluent a été dopé avec 32 composés pharmaceutiques à une concentration individuelle de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ en plus de leur concentration initiale, puis soumis à une oxydation par différentes concentrations de PFA ou par des POA (UV-C/PFA ou ozone/PFA). L'analyse de l'échantillon d'ERU non dopé a révélé la présence de ces produits pharmaceutiques à diverses concentrations (C_0). Notons que la ranitidine n'a jamais été détectée, tandis que le furosémide et l'acétaminophène ont atteint respectivement ~ 3 et $16,73 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans un échantillon. Les 32 composés pharmaceutiques ont été dopés dans l'ERU pour permettre leur détection après l'oxydation et le calcul de leur élimination, et également pour limiter au maximum la variation de la concentration initiale des MPOs.

Sous agitation constante, un volume précis de la solution mère de PFA est ajouté à l'échantillon pour obtenir cinq concentrations différentes de PFA, à savoir 1, 2, 5, 10 et 100 mg.L^{-1} , correspondant respectivement à 16, 32, 81, 161 et $1\,613 \mu\text{M}$. Pour les POA, le PFA (10 mg.L^{-1}) a été couplé avec soit l'UV-C (UV-C/PFA) d'une part, d'autre part l'ozone à différentes concentrations appliquées (0,5 ; 2 ; 3 et 6 mg.L^{-1} correspondant à 0,06-0,25-0,37-0,74 gO_3/gCOD). Une expérimentation témoin avec l'ozone seul à $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ correspondant à 0,19 gO_3/gCOD a été réalisée. Après 1 h de réaction, un excès de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a été ajouté (2 mL de solution à 1M dans 500mL d'échantillon d'ERU) pour stopper la réaction avant l'extraction et l'analyse (partie IV.8 et IV.9). Toutes ces expériences ont été réalisées au moins en duplicata.

III.4.2 Echelle pilote

Afin d'évaluer l'effet de la dose d'oxydants à l'échelle pilote sur l'oxydation des MPOs, trois doses (2, 5, 10 mg.L^{-1}) de PFA et d' H_2O_2 ont été testées, ainsi que quatre doses d'ozone spécifiques (normalisées par rapport à la concentration du COD). Toutes les doses ont été testées en présence et en l'absence de photolyse UV-C. Ces doses de PFA et H_2O_2 ont été sélectionnées en se basant sur une étude préliminaire réalisée en laboratoire (partie III.4.1), qui a démontré qu'en-dessous de 2 mg.L^{-1} de PFA, les cinétiques d'oxydation des MPOs n'étaient pas observables. Cependant, des faibles doses de PFA (0,2, 0,5 et $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$) ont également été testées pour évaluer l'effet de la photolyse UV-C sur les molécules avec une réactivité intermédiaire.

Le pilote d'ozonation est exploité en régime continu (eau et gaz), avec des paramètres opérationnels maintenus constants, notamment un débit d'eau nitrifiée de $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débit d'oxygène concentré ozoné ou non de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Une solution contenant le mix de micropolluants à une concentration de $2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a été introduite en flux continu en entrée de pilote, dans le but d'obtenir avant oxydation une concentration de $1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour chaque MPO dans l'eau nitrifiée.

Pour les réactions d'oxydation par le PFA ou l' H_2O_2 , une solution concentrée d'oxydant à $2,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a été préparée dans de l'EUP pour chaque campagne, et cette solution a été directement injectée dans le pilote à différents débits ($6,4$; $16,0$ et $32,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) afin d'obtenir des concentrations respectives de 2 , 5 et $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour les faibles doses de PFA, la concentration initiale était divisée par dix pour permettre de maintenir des débits aussi forts que pour les fortes concentrations.

En ce qui concerne l'ozonation, le débit du gaz ozoné envoyé vers la colonne de transfert a été ajusté pour permettre une variation des doses d'ozone spécifiques (doses d'ozone transférées), correspondant à $0,14$ - $0,29$ - $0,48$ - $0,75$ - $1,08 \text{ gO}_3/\text{gCOD}$.

Ces doses d'ozone transférées dans la phase liquide ont été normalisées par le COD après soustraction de la consommation d'ozone par l'ion nitrite (NO_2^-) (Naumov et al., 2010) pour obtenir la valeur du paramètre « doses spécifiques d'ozone » (Eq II. 10).

$$\text{Dose d'ozone spécifique} \left(\frac{\text{gO}_3}{\text{gCOD}} \right) = \frac{\text{Dose O}_3 \text{ transférée} - 1,04 \times [\text{NO}_2^-]}{[\text{COD}]} \text{ Eq II. 10}$$

Avec la dose d'ozone transférée en $\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ d'ERU, la consommation de $[\text{NO}_2^-]$ en $\text{mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{COD}]$ qui correspond à la valeur du COD de l'ERU avant ozonation en $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour chaque dose d'oxydant testée, le prélèvement a été effectué après 20 min afin de garantir un contact suffisant entre l'oxydant et les MPOs. Ceci est nécessaire car le temps de séjour hydraulique des MPOs dans le réacteur est de $11,38 \text{ min}$, soit $5,69 \text{ min}$ par colonne. Après cette période de 20 min, des échantillons ont été prélevés pour les analyses ultérieures, qui comprennent des paramètres globaux (physico-chimiques) de l'eau, l'abattement des MPOs, les bromates, le screening non ciblé, et l' UV_{254} . Après ces prélèvements, la lampe UV a été allumée pendant 5 min afin de mettre en œuvre les POA basés sur la photolyse UV (UV-C/PFA,

UV-C/H₂O₂ ou UV-C/ozone/PFA), et des nouveaux échantillons ont été prélevés pour les mêmes analyses après ces 5 min de réaction.

Pour chaque condition, un prélèvement a été effectué entre les deux colonnes ainsi qu'à la sortie du pilote afin de déterminer la concentration résiduelle des oxydants (le PFA et l'H₂O₂, mesurés par la méthode à la DPD, partie IV.2.2, et l'ozone, mesuré par la méthode au carmin d'indigo, partie IV.2.1).

III.5 Influence de la matière organique dissoute et des sels dissous sur l'oxydation des micropolluants pharmaceutiques

La MOD et les sels dissous sont reconnus pour interagir avec de nombreux oxydants et ainsi entraîner une diminution de l'abattement des MPOs. Pour déterminer l'influence de ces constituants dans les procédés d'oxydation étudiés (PFA et UV-C/PFA), un fractionnement de MOD d'effluents d'ERU a été réalisé afin d'obtenir trois fractions distinctes et ainsi identifier la fraction qui pourrait influencer (le plus) l'abattement des micropolluants pharmaceutiques. Pour cela, 200 L d'eau nitrifiée ont été prélevés dans le hall d'essai de la Direction Innovation du SIAAP, puis filtrés (10 µm) et acidifiés (pH 2) (Matar, 2012). Les 200 L ont été percolés successivement sur trois résines macroporeuses : une résine DAX-8 qui retient la fraction hydrophobe (HPO), une résine XAD-4 qui retient la fraction transphilique (TPI) et une résine AGMP-50 permettant de retenir la fraction hydrophile basique (HPI-B). La basification de l'effluent en sortie de résine AGMP-50 (permettant l'obtention de la fraction hydrophile acide HPI-A par adsorption sur résine AGMP-1) conduit souvent à la formation de précipités salins (Huynh, 2022), et n'a donc pas été effectuée dans ces expérimentations. Avant de procéder au fractionnement de la MOD, il est essentiel de décontaminer les résines afin de les débarrasser des impuretés qu'elles peuvent contenir, telles que les monomères de constitution et les agents conservateurs. Les résines DAX-8 et XAD-4 ont été lavées pendant quatre jours à l'aide de soude (0,1 M), puis avec du dichlorométhane pendant 24 h et finalement avec de l'acétonitrile pendant 24 h. La résine AGMP-50 a été lavée à la soude (0,1 M) pendant quatre jours, puis avec du MeOH pendant 48 h. Toutes ces étapes de lavage ont été effectuées dans des flacons sous agitation, puis une fois les résines placées dans les colonnes d'extraction, elles ont toutes été rincées à l'EUP jusqu'à obtenir un COD inférieur à 0,50 mg.L⁻¹ en sortie de chaque résine (Figure II. 8). Comme le fractionnement de la MOD et l'obtention des fractions sous forme solide prend beaucoup de temps, des expériences préliminaires ont été réalisées pour évaluer l'influence de la MOD non retenue par chaque résine sur l'oxydation des MPOs. Lors du

fractionnement, environ 500 mL d'échantillon ont été prélevés en sortie de chaque résine afin d'étudier la fraction de la MOD susceptible de réagir avec le PFA ou l'UV-C/PFA. Cette démarche a permis d'observer également indirectement l'effet des sels (contenus dans la sortie de chaque résine).

Ces échantillons, collectés à la sortie de chaque colonne, ont été dopés par quatre molécules pharmaceutiques (ranitidine, lidocaïne, diclofénac et furosémide) à une concentration de 1 μM chacune, après ajustement du pH de l'échantillon à 7,0 par ajout de soude (NaOH). Le PFA ($500 \mu\text{M} = 31 \text{ mg.L}^{-1}$) a été ajouté à 100 mL d'échantillon contenant les quatre micropolluants. En ce qui concerne l'UV-C/PFA, la solution a été exposée à la lampe UV-C moins de 5 secondes après l'ajout du PFA. La même expérimentation a été menée avec l'ERU non fractionnée (pH ajusté à 7.0), servant de témoin, en plus des données obtenues lors de l'expérimentation en solution tampon phosphate. À des intervalles de temps définis (0, 5, 10 et 30 min pour le PFA seul, et 0, 1, 2, 3 et 5 min pour l'UV-C/PFA), des échantillons de 1,5 mL ont été prélevés, puis placés dans des flacons contenant du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en excès (50 μL , 0,1 M) pour arrêter la réaction. Ces échantillons ont ensuite été stockés au réfrigérateur puis analysés par HPLC-DAD afin de mesurer la concentration résiduelle des micropolluants pharmaceutiques dopés.

IV. MÉTHODES ANALYTIQUES

IV.1 Dosage des solutions mères de peracides et de peroxyde d'hydrogène

La quantification des concentrations élevées ($> 10 \text{ mg.L}^{-1}$) de PFA, PAA et d' H_2O_2 a été réalisée à l'aide de la méthode iodométrique, comme décrit précédemment (cfr chapitre état de l'art partie I.2 et (Rocher and Azimi, 2021)).

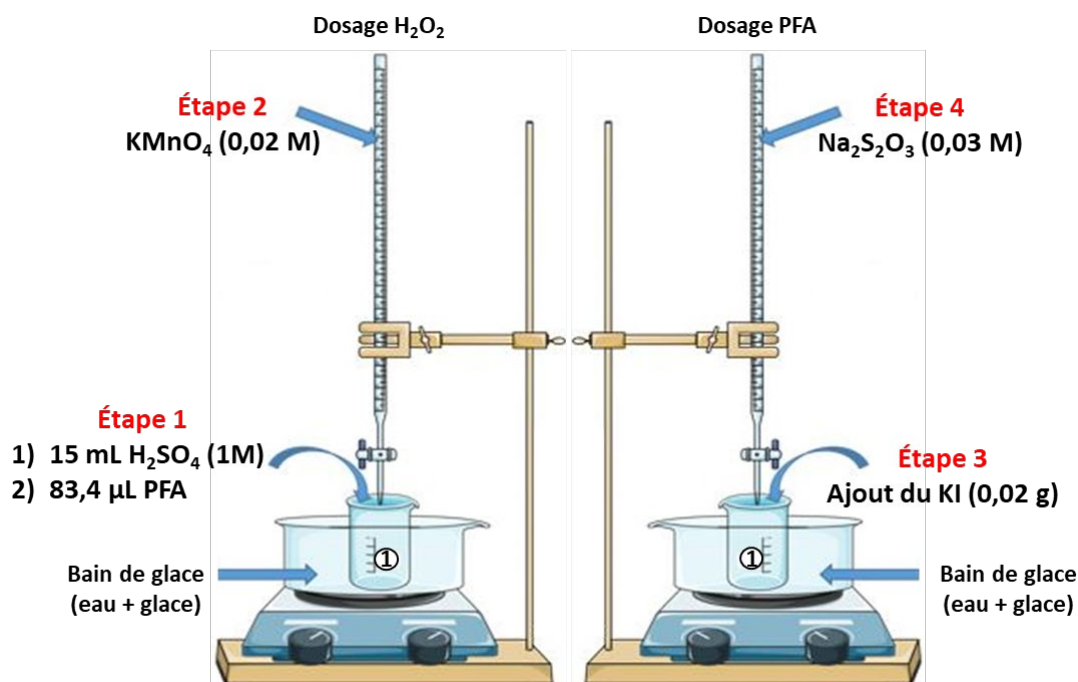


Figure II. 9 : Dosage de la solution d'acide performique par la méthode iodométrique.

Le dosage est effectué dans des conditions acides (H_2SO_4 , 1 M) avec ajout dans un premier temps de KMnO_4 pour réagir avec l' H_2O_2 . Ensuite, la concentration en peracides (PFA ou PAA) est déterminée à l'aide de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en présence d'un excès de KI (Figure II. 9).

Pour ce faire, 83,4 μL de la solution mère de PFA à doser sont dilués dans 15 mL d' H_2SO_4 (1M) tandis que pour le PAA, le volume initial est de 87,8 μL de PAA et 50 μL pour l' H_2O_2 . Les données de concentration obtenues dans l'étude préalable du SIAAP (Rocher and Azimi, 2021) indiquent un écart type de 3,3% par rapport à la concentration moyenne en H_2O_2 ainsi qu'un écart type de 6,8% pour le PFA. En ce qui concerne notre étude, les dosages effectués au cours des trois années de thèse ont révélé des écarts de moins de 1,5% pour les concentrations moyennes de l' H_2O_2 et du PFA.

IV.2 Dosage des faibles concentrations en oxydants

Pour les expérimentations à l'échelle du laboratoire, les méthodes de dosage suivantes ont été utilisées pour les études cinétiques (mesure du PFA, du PAA et du H₂O₂ résiduel à chaque temps de prélèvement), car elles sont rapides et adaptées à la détermination de faibles concentrations. Le dosage de l'ozone produit à l'échelle laboratoire a également été réalisé afin de mesurer la concentration initiale de l'ozone pour l'oxydation des composés pharmaceutiques dans l'ERU. A l'échelle pilote, pour chaque procédé d'oxydation et pour chaque concentration testée, des mesures de concentration résiduelle en oxydant ont été effectuées à la sortie de chaque colonne du pilote. Ces mesures ont permis d'évaluer la quantité d'oxydant consommé dans chaque colonne, ce qui peut correspondre à la quantité d'oxydant consommée par les constituants présents dans la matrice d'eau nitrifiée (pour la première colonne).

IV.2.1 Ozone résiduel

Concernant la quantification de l'ozone résiduel dissous, la méthode au carmin indigo a été utilisée. Dans des conditions acides, l'ozone induit rapidement la décoloration du carmin d'indigo, et l'absorbance résultante mesurée à 600 nm est inversement proportionnelle à la concentration en ozone. Pour ce faire, 5 mL d'échantillon sont mélangés avec 5 mL d'une solution de carmin d'indigo, et la différence d'absorbance entre le blanc (où l'échantillon est remplacé par de l'EUP ou de l'eau nitrifiée selon la matrice utilisée) et l'échantillon ozoné permet de calculer la concentration de l'ozone dissous selon l'équation suivante (Eq II. 11) :

$$[\textit{ozone dissous}] \textit{ en } \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{V_{\text{tot}} \times \Delta_{\text{Abs}}}{f \times b \times V_{\text{éch}}} \text{ Eq II. 11}$$

Où V_{tot} est le volume total (soit 10 mL), $V_{\text{éch}}$ est le volume de l'échantillon d'eau ozonée (soit 5 mL), Δ_{Abs} est la différence d'absorbance entre l'échantillon et le blanc (cm^{-1}), b est le chemin optique de la cellule (cm, ici 1 cm) et f est la constante de proportionnalité ($0,42 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Le facteur f est calculé sur la base du ratio stœchiométrique de 1 mole d'ozone consommée par mole d'indigo, soit une diminution d'absorbance de $2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ d'ozone donc une diminution d'absorbance de $420 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ d'ozone, soit $0,420 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ d'ozone.

Un spectrophotomètre UV-Vis (VWR_Spectrophotometer_UV-6300PC pour les mesures au LEESU et Thermo Scientific 150 pour les mesures au SIAAP) a été utilisé pour la mesure de l'absorbance. Des comparaisons montrent des résultats similaires entre les deux appareils.

IV.2.2 Acide performique et peroxyde d'hydrogène

Le PFA ainsi que le PAA résiduel ($< 10 \text{ mg.L}^{-1}$) ont été quantifiés à l'aide de la méthode colorimétrique utilisant le sulfate anhydre de N, N-diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD). La DPD est une molécule généralement utilisée pour doser les chlores libre et total dans l'eau. Le dosage du chlore total, qui repose sur la mesure de l'absorbance de la DPD oxydée (induisant une coloration rose) dans un spectrophotomètre, a été adapté précédemment pour le dosage du PAA (Domínguez-Henao et al., 2018) et adaptée ici pour le PFA. Pour ce faire, 2,7 mL de solution contenant du PFA ou du PAA sont réduits en présence d'un excès de KI (1M, 136 μL) et d'une solution tampon phosphate (136 μL , pH 6,5), et le diiode produit réagit avec 136 μL de DPD. Afin d'éviter les interférences dues à la présence d' H_2O_2 dans la solution de peracide, il est crucial que la mesure de l'absorbance soit effectuée environ 60 secondes après l'ajout de la DPD, en tenant compte du temps de réaction qui est d'environ 30 secondes (Domínguez-Henao et al., 2018). L' H_2O_2 résiduel a été analysé en utilisant la même méthode que pour les peracides, cependant, en raison de sa faible réactivité avec la DPD, du molybdate (136 μL , 35 mM) a été ajouté comme catalyseur.

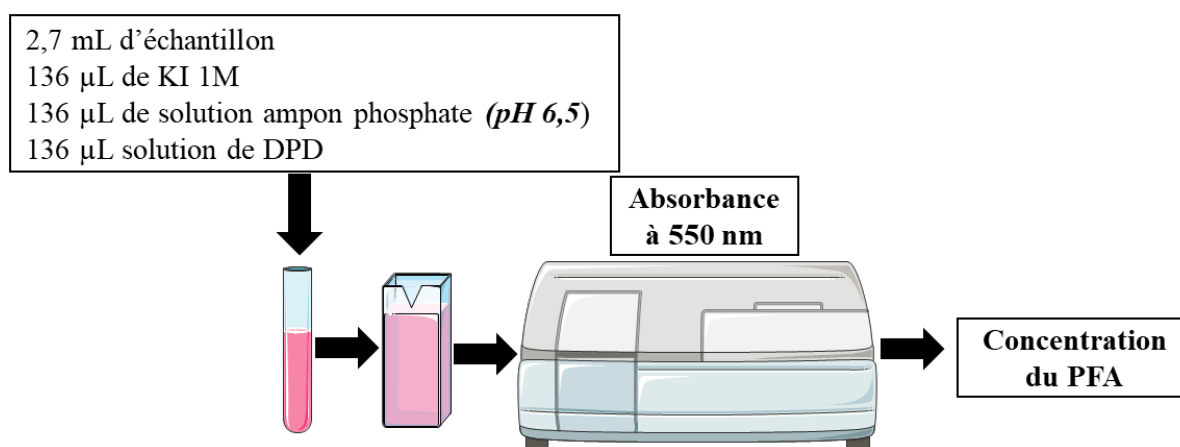


Figure II. 10 : Dosage de la solution d'acide performique par la méthode iodométrique.

Pour le PFA, le PAA et l' H_2O_2 , des courbes de calibration ont été réalisées entre 0 et 2,5 mg.L^{-1} (Annexe-II. 1 - 3), les mesures d'absorbance ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre

UV-visible (VWR UV-6300PC au LEESU et Thermo Scientific 150 au SIAAP), avec une limite de quantification de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$. La Figure II. 10 illustre la quantification du PFA résiduel par la méthode colorimétrique à la DPD.

IV.3 Analyses des paramètres globaux (physico-chimiques) de l'eau résiduaire urbaine

Les paramètres conventionnels de qualité des ERU ont été analysés par le laboratoire accrédité COFRAC de la Direction Innovation et Environnement du SIAAP : pH, conductivité, carbone organique total (COT), carbone organique dissous (COD), demande chimique en oxygène soluble (DCO), demande biologique en oxygène (DBO), azote total (NGL), azote total Kjeldahl (NTK), ammonium (NH_4^+), ions nitrites (NO_2^-), ions nitrates (NO_3^-), ions sulfates (SO_4^{2-}), ions chlorures (Cl^-), phosphore total (Pt), ions orthophosphates (PO_4^{3-}), titre alcalimétrique (TA), titre alcalimétrique complet (TAC), matières minérales (MM), matières organiques (MO), matières en suspension (MES), turbidité (NTU) et fer réduit (Fe^{2+}). Ces analyses ont été réalisées afin d'étudier l'impact des divers oxydants utilisés sur ces paramètres, et toutes les méthodes employées pour leur analyse sont répertoriées dans le tableau ci-dessous (Table II. 1).

Table II. 1 : Méthodes analytiques pour les paramètres globaux de l'eau résiduaire urbaine.

Paramètre	Méthode	Norme appliquée	Limite de quantification (LQ)	Incertitudes selon les gammes de concentrations (%)
Carbone organique total (COT)	Oxydation thermique entre $850-900^\circ\text{C}$	NF EN 1484 de juillet 1997	3 mg C.L^{-1}	3 à 12 mg C/ : 60%
				12 à ∞ mgC.L
Carbone organique dissous (COD)	Oxydation thermique entre $850-900^\circ\text{C}$	NF EN 1484 de juillet 1997	3 mg C.L^{-1}	3 à 12 : 60%
				12 à ∞ : 15%
Demande chimique en oxygène soluble (DCOs).	Oxydation en tube fermé	Interne ISO 15705 de novembre	$10 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$	10 à 17 : 55
				17 à 40 : 15 75 à ∞ : 20

Demande biologique en oxygène (DBO)	Ensemencement avec suppression de la nitrification	NF EN 1899-1 de mai 1998	3 mgO ₂ .L ⁻¹	3 à 4 : 40 4 à ∞ : 30
Azote total (NGL)	Combustion catalytique oxydante à haute	NF EN ISO 20236 de 11/21	4 mg N.L ⁻¹	20 à ∞
Azote total Kjeldahl (NTK)	Flux continu	Interne NF EN 25663 et 11732	0,5 mg N.L ⁻¹	0,5 à 3 : 60 3 à ∞ : 10
Ammonium (NH₄⁺)	Flux continu	NF EN ISO 11732 d'août 2005	0,3 mg N.L ⁻¹	0,3 à 1,2 : 40 1,2 à ∞ : 10
Nitrites (NO₂⁻)	Flux continu	NF EN ISO 13395 d'octobre 1996	0,02 mg NO ₂ .L ⁻¹	0,02 à 0,09 : 45 0,09 à ∞ : 10
Nitrates (NO₃⁻)	Flux continu	NF EN ISO 13395 d'octobre 1996	0,4 mg NO ₃ .L ⁻¹	0,4 à 1,4 : 35 1,4 à ∞ : 10
Sulfates (SO₄²⁻)		Méthode interne du SIAAP MOP 00029	10 mg.L ⁻¹	10 à 20 : 20 20 à ∞ : 10
Chlorures (Cl)		NF ISO 15923-1 de janvier 2014	5 mg Cl.L ⁻¹	5 à 20 : 40 20 à ∞ : 10
Phosphore total (Pt)	Flux continu	NF EN ISO 6878 d'avril 2005	0,3 mg P.L ⁻¹	0,3 à 1,1 : 55 1,1 à ∞ : 15
Orthophosphates (PO₄³⁻)	Flux continu	NF EN ISO 15681-2 de juin 2005	0,1 mg P.L ⁻¹	0,1 à 0,4 : 40 0,4 à ∞ : 10
Titre alcalimétrique (TA)		NF EN ISO 9963-1 de février 1996	0 mg CaCO ₃ .L ⁻¹	20 à ∞
Titre alcalimétrique complet (TAC)		NF EN ISO 9963-1 de février 1996	50 mg CaCO ₃ .L ⁻¹	50 à 125 : 15 125 à 250 : 10 250 à ∞ : 5

Matières minérales (MM)		Méthode interne du SIAAP MOP	na	0 à 85 : 15 85 à ∞ : 10
Matières organiques (MO)		Méthode interne du SIAAP MOP	2 mg.L ⁻¹	2 à 130 : 20 130 à ∞ : 15
Matière en suspension (MES)	Filtration	NF EN 872 de juin 2005	2 mg.L ⁻¹	2 à 6 : 60 6 à ∞ : 20
Fer total	Minéralisation ICP/AES	NF EN ISO 15587-2	0,0025 mg.L ⁻¹	± 20%

IV.4 Analyse du carbone organique dissous par le COT-mètre

Pour les expériences à l'échelle pilote, un suivi systématique du COD a été effectué au LEESU, en plus de l'analyse du COD et du COT réalisée au laboratoire DLE du SIAAP. Le COT-mètre utilisé dans nos expériences est de la marque SHIMADZU (modèle SSM-5000A). Il repose sur la méthode d'oxydation par combustion catalytique à 680 °C, permettant la combustion totale de l'échantillon par un chauffage à haute température dans un environnement riche en oxygène, dans un tube de combustion rempli d'un catalyseur à base de platine. Cette méthode assure une combustion complète des composés organiques de faible poids moléculaire facilement décomposables, ainsi que des composés organiques insolubles, macromoléculaires et même des particules difficiles à décomposer. Le dioxyde de carbone produit est ensuite détecté par un analyseur infrarouge non dispersif, avec les limites de détection et de quantification de 0, 1 et 0,5 mg.L⁻¹, respectivement.

IV.5 Absorbance UV-Visible à 254 nm

L'absorbance UV-Visible à 254 nm (UV₂₅₄) est couramment utilisée comme indicateur pour évaluer l'élimination des MPOs. Dans le contexte de cette étude, l'UV₂₅₄ a été mesuré pour les expériences d'oxydation des ERU à la fois à l'échelle du laboratoire et pilote. Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible (UviLine 9400, Seconam au LEESU et Thermo Scientific 150 pour les mesures au SIAAP) équipé d'une lampe au xénon et d'une cuve en quartz d'un trajet optique de 1 cm. La mesure d'un blanc d'EUP est effectuée avant toute série d'analyse. Pour chaque échantillon, le paramètre SUVA₂₅₄ (Specific Ultra-Violet Absorbance) à 254 nm a été calculé. Il s'agit de la valeur de l'absorbance UV₂₅₄ normalisée par la concentration en COD (Eq II. 12) :

$$SUA_{254} (L.mg^{-1}.m^{-1}) = \frac{UV_{254}(cm^{-1})}{COD(mg.L^{-1})} \times 100 \text{ Eq II. 12}$$

IV.6 Analyse des radicaux libres par résonance paramagnétique électronique

Les spectres de résonance paramagnétique électronique (en anglais Electron Paramagnetic Resonance, EPR) des radicaux réactifs potentiellement présents ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre nanométrique Bruker-Elexsys E500 (Bruker, Allemagne), en utilisant le DMPO et le TMP comme agents de piégeage. L'expérience a été réalisée avec les paramètres suivants : un champ central de 3510 G, une largeur de balayage de 100 G, une fréquence micro-ondes de 9,854 GHz, une puissance micro-ondes de 19,97 mW, un gain de récepteur de 50 dB, une durée de balayage de 20,97 secondes, une amplitude de modulation de champ de 1G et modulation de champ de 100KHz.

IV.7 Analyses des composés organiques par chromatographie liquide à haute performance couplée à une détection par barrette de diodes

Pour calculer les constantes cinétiques de dégradation des composés organiques par le PFA, les dits composés organiques ont été quantifiés au moyen d'une chromatographie liquide à haute performance couplée à une détection par barrette de diodes (HPLC-DAD, PD-M20A, Shimadzu). L'analyse par HPLC-DAD des composés organiques modèles (hydroquinone, résorcinol, catéchol, phénol, 3-mercaptophénol, benzénethiol) et pharmaceutiques (ranitidine, acétaminophène, sulfaméthoxazole, furosémide, carbamazépine, diclofénac) a été réalisée en injectant directement 50 μ L de l'échantillon aqueux dans le système HPLC, équipé d'une boucle d'injection de 10 ou 20 μ L et d'une colonne C18 en tant que phase stationnaire (2,7 μ m, 4,6 \times 100 mm, Supelco ou 2,6 μ m ou 4,6 \times 100 mm, Kinetex) maintenue à 30°C et à un débit de 1 mL/min. La phase mobile était constituée d'une phase organique (phase B), soit de l'acétonitrile (ACN) pour les composés modèles, soit le MeOH pour les composés pharmaceutiques, et de l'EUP comme phase aqueuse (phase A), avec l'ajout de 1% d'acide acétique aux deux phases. Le gradient d'élution était le suivant : 10% B pendant 4 min, augmentation à 85% B pendant 8 min, maintien à 85% B pendant 5 min, puis diminution à 10% pendant 5 min, suivi d'un maintien à 10% pendant 9 min (Table II. 2, méthode d'analyse 1). Cette méthode d'analyse (1) a également été utilisée pour l'analyse du pCBA (utilisé pour la quantification indirecte des radicaux OH^{*}).

Table II. 2 : Paramètres de fonctionnement pour la détection de composés organiques modèles et pharmaceutiques par la HPLC-DAD.

Composé	Masse molaire (g/mol)	Longueur d'onde maximale (nm)	Temps de rétention (min)	Méthode d'analyse
Hydroquinone	110,11	290	1,64	1
Résorcinol	110,11	275	2,37	1
Catéchol	110,11	280	3,23	1
Phénol	94,11	270	6,44	1
3-mercaptophenol	106,18	285	10,57	1
Benzène-thiol	110,18	235	10,61	1
Ranitidine	314,40	320	3,93	1
Acétaminophène	151,16	244	4,13	1
Sulfaméthoxazole	253,28	270	9,27	1
Furosémide	330,74	285	12,14	1
Carbamazépine	236,27	285	12,73	1
Diclofénac	296,15	275	14,423	1
Lidocaïne	234,30	196	4,07	2
Acide parachlorobenzoïque	156,57	234	9,25	1
Atrazine	215,68	220	9,00	3

Une élution en mode isocratique (Table II. 2, méthode d'analyse 2), adaptée de Nihemaiti et al., (2022), a été utilisée pour analyser la lidocaïne, avec une phase mobile composée de 27% de MeOH et de 73% de solution tampon orthophosphates 10 mM (H₃PO₄) avec une durée totale d'analyse de 13 min.

Pour l'analyse de l'atrazine utilisée dans l'actinométrie, la phase mobile A correspond à de l'EUP et la phase mobile B est constituée de MeOH. La colonne utilisée est une C18 Ascentis Express de 10 cm x 4,6 mm, chauffée à 40°C pendant l'analyse, avec un débit de 1 mL/min, un volume d'injection de 10 µL. Le gradient d'analyse est le suivant : passage de 10% à 100% B pendant 15 min, maintien à 100% B pendant 5 min, puis diminution à 10% B pendant 1 min, suivi d'un maintien à 10% B pendant 9 min (Table II. 2, méthode d'analyse 3).

Le tableau 2 (Table II. 2) reprend les détails analytiques (masse molaire, temps de rétention et les longueurs d'onde d'absorbance UV maximale pour tous les composés).

IV.8 Analyses ciblées par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

Trente-deux micropolluants pharmaceutiques (comprenant quatre antalgiques, 11 antibiotiques, deux antidépresseurs, deux antiépileptiques, deux antihypertenseurs, un antihistaminique, un anesthésique, un bêtabloquant, un neuroleptique, un psychotrope, un diurétique, un hormone, un produit de contraste, un herbicide et deux insecticides) ainsi que 10 produits de transformation (PTs) ont été analysés et quantifiés au LEESU et à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA). Au cours de chaque campagne de mesure, les échantillons ont été préparés dans des bouteilles en plastique, homogénéisés et filtrés à 0,45 µm à l'aide de filtres en polyfluorure de vinylidène (PVDF) pour les échantillons de l'ISA. Par la suite, ils ont été stockés à -20°C avant d'être expédiés à l'ISA (Villeurbanne, France) ainsi qu'au LEESU en vue d'analyses ultérieures. Durant le transport, les échantillons ont été maintenus au frais grâce à des glacières.

Les résidus pharmaceutiques ont été quantifiés au moyen de la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/MS) dans les deux laboratoires, mais les listes de substances divergent sensiblement (Table II. 3). Certaines molécules ont été analysées dans les deux laboratoires afin de comparer les deux méthodes d'analyse. Parmi les 10 PTs analysés, seuls la saluamine et le pyridinium du furosémide (TPs du furosémide) ont été analysés au LEESU. Le tableau 3 (Table II. 3) reprend la liste complète de tous les micropolluants analysés, ainsi que leurs PTs respectifs et les laboratoires en charge de l'analyse.

Table II. 3 : Listes des résidus (micropolluants) pharmaceutiques analysés au cours de ce travail. LQ = limite de quantification.

Micropolluants	Utilisation	ISA	LQ _{ISA} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LEESU	LQ _{LEESU} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Produit de transformation (PTs)
Acétaminophène (paracétamol)	Antalgique	x	0,02	x	0,24	
Diclofénac	Antalgique	x	0,1	x	0,18	
Kétoprofène	Antalgique			x		
Naproxène	Antalgique			x	0,17	
Amoxicilline	Antibiotique			x	0,36	
Pénicilline	Antibiotique			x	0,29	
Céphalexine	Antibiotique			x	0,3	
Ciprofloxacine	Antibiotique			x	0,13	
Clarithromycine	Antibiotique			x	0,26	
Clindamycine	Antibiotique	x	0,05			
Roxithromycine	Antibiotique	x	0,01	x		
Sulfadiazine	Antibiotique			x		
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	x	0,1	x	0,2	Acétylsulfaméthoxazole
Tétracycline	Antibiotique	x	0,1	x	0,35	
Triméthoprime	Antibiotique			x	0,19	
Citalopram	Antidépresseur			x	0,24	
Oxazépan	Antidépresseur	x	0,05			
Carbamazépine	Antiépileptique	x	0,03	x	0,17	Acridine, Epoxy-carbamazépine

Chapitre II – Matériels et méthodes

Gabapentine	Antiépileptique			x	0,17	
Irbésartan	Antihypertenseur			x	0,21	
Valsartan	Antihypertenseur	x	0,1	x		
Ranitidine	Antihistaminique			x	0,30	
Lidocaïne	Anesthésique			x	0,22	
Aténolol	Bétabloquant	x	0,02	x	0,33	4-hydroxyphenylacetamide
Amisulpride	Neuroleptique	x	0,05	x	0,24	Amisulpride-N-oxyde
Venlafaxine	Psychotrope	x	0,05	x		Venlafaxine-N-oxyde
Furosémide	Diurétique			x	0,34	Saluamine, pyridinium du furosémide
17 α -éthynylestradiol	Hormone			x	0,25	
Iopromide	Produit de contraste			x	0,25	
Diuron	Herbicide	x	0,02	x	0,17	3,4 Dichloroaniline
Acétamipride	Insecticide	x	0,1			Acétochlore-2-hydroxy
Clothianidine	Insecticide			x	0,23	

IV.8.1 Méthode d'analyse à l'ISA

Quatorze composés pharmaceutiques ainsi que huit TPs (Table II. 3) ont été analysés et quantifiés ou semi-quantifiés à l'ISA. Initialement, les échantillons ont été soumis à une extraction sur phase solide (SPE) en utilisant des cartouches Oasis HLB C18 3cc, puis ils ont été analysés par LC-MS/MS sur un système Waters (H-Class / Xevo-TQ-S) avec une colonne BEH C18 1,7 μm , 2,1 x 100 mm. La phase mobile est constituée d'EUP et de MeOH, tous deux acidifiés à 0,1% avec de l'acide formique, et le débit est de 0,4 mL/min. La séparation s'effectue en mode gradient de la manière suivante : démarrage à 2% B, augmentation jusqu'à 100% B pendant 7,5 min, maintien à 100% B pendant 4,5 min, puis retour à 2% B pendant 0,1 min, suivi d'un maintien à 2% B pendant 2,9 min. La détection est réalisée par ionisation électrospray (ESI) en mode positif en suivant deux transitions MRM pour chaque composé. Tous les détails analytiques sont référencés dans la littérature (Vulliet et al., 2011).

IV.8.2 Méthode d'analyses au LEESU

Vingt-neuf composés pharmaceutiques et deux TPs ont été analysés et quantifiés au LEESU. Tout d'abord, les échantillons ont subi une extraction SPE à l'aide d'un appareil Autotrace (Dionex Autotrace 280, Thermo Scientific) avec des cartouches multiphasiques fabriquées manuellement au LEESU (HLB-XAW-XCW-ENV+ et HLB-XAW-XCW-DP) comme décrit précédemment (Huynh et al., 2021). Globalement, 100 mL d'échantillon sont acidifiés avec 100 μL d'acide formique, puis 10 μL d'un étalon d'extraction à 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sont ajoutés au mélange. L'étalon d'extraction était soit l'ibuprofène d-3, soit la carbamazépine d-10 (changement vers ce deuxième étalon en raison de problèmes analytiques). Avant l'extraction, les cartouches sont conditionnées avec 10 mL de MeOH, puis 10 mL d'EUP. Après avoir chargé l'échantillon sur la cartouche, un séchage sous flux d'azote est effectué pendant 45 min, puis l'élution est réalisée avec les solvants suivants : 6 mL d'un mélange d'acétate d'éthyle/MeOH/ammonium (50/50/1,43%), suivi de 3 mL d'un mélange d'acétate d'éthyle/MeOH/acide formique (50/50/1,7%). Après l'élution, les extraits sont évaporés à sec, puis ils sont reconstitués dans un mélange d'EUP+ acide formique/ACN (75/25, v/v) avant d'être analysés par LC-MS/MS sur un système Waters équipé d'une détection à triple quadrupôle (Acquity-TQD, Waters).

L'analyse a été effectuée à l'aide d'une colonne ACQUITY UPLC BEH C18 (1,7 μm , 2,1 x 100 mm) munie de la pré-colonne correspondante, et la phase mobile est constituée d'EUP et de MeOH, toutes deux acidifiées avec 0,1% d'acide formique. Six étalons internes deutérés (atenolol-d7, acétaminophène-d4, sulfaméthoxazole-d4, furosémide-d5, irbésartan-d6 et naproxène-d3) ont été utilisés pour évaluer les effets de la matrice et pour la quantification. La méthode d'élution en gradient utilisée pour les analyses est la suivante : 5% B pendant 2 min, puis augmentation à 20% B en 0,5 min, augmentation à 100% B en 15,5 min, maintien à 100% B pendant 10 min, puis diminution à 5% B en 2 min et maintien à 5% B pendant 15 min. L'analyse a été réalisée avec une ionisation par impact électronique en mode positif pour tous les composés à l'exception du furosémide (mode négatif), et les détails de l'acquisition MS/MS et les modes de transition sont fournis dans les Annexe-II. 4 et 5.

IV.9 Analyse non-ciblée par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol

Les TPs résultant de l'oxydation ont été caractérisés par screening non ciblé (au LEESU) en utilisant la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) à l'aide de l'UPLC couplée à la mobilité ionique et à la spectrométrie de masse à temps de vol (Vion IMS-QToF, Waters), équipée d'une source d'ionisation ESI. L'analyse des échantillons extraits par SPE (cartouches multiphasiques, comme décrit précédemment, partie IV.8.2) a été réalisée en mode ESI positif et négatif, avec un balayage entre 50 et 1000 m/z. L'énergie de collision était réglée à 6,0 eV, et l'énergie de fragmentation variait de 20,0 à 56,0 eV. Pour cette analyse, une colonne ACQUITY UPLC BEH C18 (1,7 μm , 2,1 x 100 mm) munie de la pré-colonne correspondante a été utilisée. La colonne était chauffée à 40°C, et la phase mobile était constituée d'EUP et de l'ACN, toutes deux acidifiées avec 0,1 % d'acide formique, à un débit de 0,45 mL, avec un volume d'injection de 10 μL . La méthode d'élution en gradient suivait le profil suivant : 2% B pendant 1 min, puis augmentation à 98% B en 24 min, maintien à 98% B pendant 5 min, puis retour à 2% B en 1,5 min, suivi d'un maintien à 2% B pendant 2,5 min, pour un temps total d'analyse de 34 min. Les échantillons ont été analysés en duplicata, de manière aléatoire, pour minimiser les contaminations croisées. Les spectres de masse ont été acquis en mode HDMS^E (*data-independent analysis*), permettant d'obtenir des spectres à faible et haute énergie de collision. Tous les

autres détails concernant les paramètres de l'instrument et la méthode ont été précédemment publiés (Nihemaiti et al., 2022).

IV.10 Analyses des bromates et nitrosamines

Des mesures de bromates et de N-nitrosamines (N-nitrosodiméthylamine, NDMA et N-nitrosomorpholine, NMOR) ont été effectuées pour les expériences à l'échelle pilote par le laboratoire CARSO (accréditation COFRAC). Les échantillons ont été préparés dans des bouteilles en verre, puis stockés au congélateur (-20°C) avant d'être envoyés pour l'analyse. Les bromates ont été analysés par chromatographie ionique (LQ de 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$), tandis que les nitrosamines ont été analysées par HPLC-MS/MS et UPLC-MS/MS après injection directe, respectivement pour la NDMA et la NMOR, avec une LQ de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les deux N-nitrosamines.

**CHAPITRE III – REACTIVITY OF PERFORMIC
ACID WITH ORGANIC AND INORGANIC
COMPOUNDS: FROM OXIDATION KINETIC TO
REACTION PATHWAYS**

SOMMAIRE

CHAPITRE III – REACTIVITY OF PERFORMIC ACID WITH ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS: FROM OXIDATION KINETIC TO REACTION PATHWAYS.....	147
I. INTRODUCTION	153
II. RESULTS AND DISCUSSION	155
II.1 Preparation of performic acid.....	155
II.2 Autodecomposition kinetics of peracids	155
II.2.1 Impact of phosphate ion and pH control on performic acid autodecomposition.....	155
II.2.2 Kinetic autodecomposition of peracids.....	156
II.3 Reactivity of performic acid with inorganic and organic compounds	159
II.3.1 Optimization of experimental parameters for the reactivity of performic acid with inorganic and organic compounds	159
II.3.2 Reactivity of performic acid with inorganic compounds.....	162
II.3.3 Reactivity of performic acid with organic compounds.....	163
II.4 Kinetics of organic compounds oxidation by performic acid	167
II.4.1 Kinetic constants of model compounds	168
II.4.2 Kinetic constants of pharmaceuticals.....	170
II.4.3 Potential contribution of hydrogen peroxide to the oxidation mechanism	172
II.4.4 Effect of the initial concentration of performic acid.....	172
II.4.5 Effect of initial pH on oxidation of pharmaceuticals.....	173
II.5 Influence of the performic acid dose in environmental water matrices	175
II.6 Identification of transformation products.....	177
III. CONCLUSION AND ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS.....	184

Reactivity of performic acid with organic and inorganic compounds: from oxidation kinetic to reaction pathways

Christelle Nabintu Kajoka¹, Johnny Gasperi², Stephan Brosillon³, Emilie Caupos¹, Emmanuelle Mebold⁵, Marcos Oliveira⁴, Vincent Rocher⁴, Ghassan Chebbo¹, Julien Le Roux^{1,*}.
10.1021/acsestwater.3c00279.

1 LEESU, Ecole des Ponts, Univ Paris Est Creteil, F-94010 Creteil, France

2 LEE - Laboratoire Eau et Environnement, Université Gustave Eiffel, F-44344 Bouguenais, France

3 IEM - Institut Européen des Membranes, Université de Montpellier, F-34090 Montpellier, France

4 SIAAP - Service Public de l'assainissement Francilien (SIAAP), Direction Innovation, F-92700 Colombes, France

5 Observatoire des Sciences de l'Univers OSU-EFLUVE, plateforme PRAMMICS, Université Paris Est Créteil, CNRS, F-94010, Créteil, France

*Corresponding author: Tel.: +33(0)182392080; e-mail: julien.le-roux@u-pec.fr

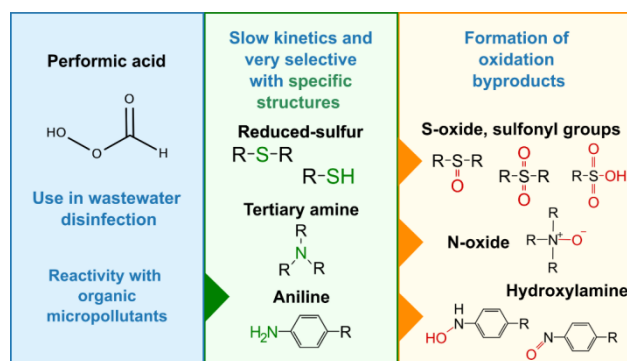
KEYWORDS

organic peracid, micropollutants, kinetic rate constants, wastewater, oxidation byproducts

SYNOPSIS

This work describes the kinetics of performic acid autodecomposition and oxidation of organic compounds, and the most reactive functional groups leading to oxidation byproducts.

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Performic acid (PFA) has gained interest as an alternative chemical disinfectant for wastewater (WW) treatment, but its reactivity with WW constituents remains poorly understood. This study evaluated PFA's ability to oxidize 45 inorganic and organic compounds commonly found in WW (amino acids, simple organic compounds with specific functional groups, e.g., amines and phenolic compounds, and pharmaceutical micropollutants). PFA does not react with most major ions, except for iodide ions, and reacts with iron (II) in the absence of phosphate buffer. While many organic molecules do not react with PFA, compounds containing reduced-sulfur moieties (e.g., thioether or thiol) are the most reactive (i.e., ranitidine, benzenethiol, and 3-mercaptophenol), followed by compounds with tertiary amine groups (e.g., lidocaine). The reactions follow second-order kinetics with respect to both organic compounds and PFA concentrations. Similar trends were observed in real WW effluents, although removals of pharmaceuticals were lower than expected due to the probable consumption of PFA by WW constituents (dissolved organic carbon, other micropollutants, or transition metals). The results highlight PFA's selective reactivity with specific functional groups and a low transformation of compounds mostly through oxygen addition (e.g., S-oxide or sulfonyl compounds formed from thiol and thioether moieties and N-oxides from amine groups) with similar mechanisms to peracetic acid.

I. INTRODUCTION

Among organic peracids, performic and peracetic acids (PFA and PAA, respectively) have recently emerged in wastewater (WW) treatment as alternative disinfectants because of their efficiency against a wide range of microorganisms (Campo et al., 2020; Gehr et al., 2009; Karpova et al., 2013), and because they are easy to implement technically (Kitis, 2004). The effectiveness of PFA has been demonstrated for disinfecting primary (Gehr et al., 2009), secondary (Ragazzo et al., 2020; Rocher and Azimi, 2021), and tertiary (Luukkonen et al., 2015) WW, as well as combined sewer overflow (CSO) reservoirs (Chhetri et al., 2015, 2014), with faster disinfection kinetics than PAA and/or chlorine (Chhetri et al., 2017; Ragazzo et al., 2020). Furthermore, peracids form very few disinfection byproducts (DBPs) compared to traditional disinfectants such as chlorine or ozone (Guzzella et al., 2004; Karpova et al., 2013; Luukkonen et al., 2015). Under typical water treatment conditions (oxidant < 10 mg.L⁻¹), the formation of halogenated DBPs and N-nitrosamines by PFA and/or PAA is negligible (Dell'Erba et al., 2007; Rocher and Azimi, 2021). In addition, the use of PFA has been associated with the absence of toxicological effects in disinfected secondary WW (Ragazzo et al., 2013, 2020).

Due to its instability, PFA is not commercially available as a ready-to-use chemical solution and must be produced on-site through the reaction (Eq III. 1) between hydrogen peroxide (H₂O₂) and formic acid (FA), which can be acid-catalyzed by a strong acid, typically sulfuric acid (Santacesaria et al., 2017). As the reaction is reversible, the resulting solution is a quaternary equilibrium mixture always containing formic acid, water, and two oxidants, PFA and H₂O₂. At the industrial scale, Kemira Oyj® has developed a PFA production system that has already been implemented in Italy, Germany, and France (Luukkonen and Pehkonen, 2017; Ragazzo et al., 2020).



In addition to its disinfectant properties, the oxidation potential of PFA (1.537 V/Standard Hydrogen Electrode, SHE) is higher than those of H₂O₂ (1.349 V/SHE), PAA (1.361 V/SHE) and chlorine (1.288 V/SHE), but lower than that of ozone (1.720 V/SHE) (C. Zhang et al., 2018). Despite the growing use of PFA, little attention has been paid to its ability to react with the organic and inorganic compounds

commonly present in WW. A poor removal (< 8%) of eight pharmaceutical micropollutants was previously reported from primary-treated WW (dissolved organic carbon = 90-110 mg.L⁻¹) with a PFA dose of 6 mg.L⁻¹ (Gagnon et al., 2008). Bisphenol-A was not degraded by PFA in deionized water and within 1 hour of reaction (Luukkonen et al., 2015). Ragazzo et al., (2020) also found that PFA had poor oxidation power towards phenols (at PFA doses of 0.7-1.4 mg.L⁻¹ for 14-30 min) or hormones such as estrone (at PFA and PAA doses of 2-20 mg.L⁻¹ for 30 min). As PAA and PFA have been identified as weak oxidants for the removal of organic micropollutants, they require activation in order to become effective oxidizers. The activation of PAA has already been tested using transition metals (Cu²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺) or UV irradiation (Xiu-wei Ao et al., 2021; Cai et al., 2017) which has been proven to enhance the degradation of organic compounds.

This study aimed to acquire a deeper understanding of the reactivity of PFA and its oxidation potential towards substances containing various chemical functional groups. Specifically, the study aimed to: 1) investigate in pure solutions the reactivity of PFA by examining its consumption by various organic and inorganic compounds potentially present in WW; 2) determine the kinetic rate constants of decomposition of some simple organic compounds and pharmaceuticals by PFA; 3) evaluate some factors that influence the reaction kinetics (e.g., WW matrix, pH); and 4) identify some transformation products and elucidate the reaction pathways. To the best of our knowledge, this is the first study to address these objectives.

II. RESULTS AND DISCUSSION

II.1 Preparation of performic acid

The peracid stock solution was periodically checked, and the resulting stock solution was determined to contain approximately $19.2 \pm 1.2\%$ ($230.4 \pm 13.8 \text{ g.L}^{-1}$) of PFA or $28.4 \pm 2.7\%$ ($323.8 \pm 30.8 \text{ g.L}^{-1}$) of PAA by weight, using iodometric titration methods as previously described (Cavallini et al., 2013a; Nihemaiti et al., 2022; Rocher and Azimi, 2021). Additionally, these peracid solutions also included H_2O_2 at concentrations of $19.5 \pm 1.4\%$ ($233.9 \pm 16.6 \text{ g.L}^{-1}$) and $4.3 \pm 0.4\%$ ($51.6 \pm 4.8 \text{ g.L}^{-1}$) in the PFA and PAA stock solutions, respectively.

This PFA high concentration, compared with the low values reported in the literature (around 13%), can be attributed to several optimizations that were made in our PFA preparation process. Notably, we used high concentrations of FA and H_2SO_4 ($\geq 98\%$) as well as 50% H_2O_2 , in contrast to the usual 85% FA and/or 30% H_2O_2 typically used in the literature (Campo et al., 2020; Chhetri et al., 2017, 2014). Furthermore, we performed the reaction for 90 min and maintained the reaction temperature below 0°C using an ice bath, unlike the typical temperature of around 20°C and 10 min of reaction observed elsewhere (Chhetri et al., 2017, 2014). Finally, we optimized the volume ratio between the formic acid catalyzed by sulfuric acid and the hydrogen peroxide to 0.8.

II.2 Autodecomposition kinetics of peracids

II.2.1 Impact of phosphate ion and pH control on performic acid autodecomposition

For all buffered experiments, the final pH level was within 0.5 pH units of the initial pH level. In a preliminary experiment, the peracid was added to DI water without controlling the pH, and the pH of the solution instantly decreased from 7.9 (the initial pH of DI water) to 3.8 for PFA and to 5.9 for PAA. These pH levels remained relatively stable (± 0.3) during the rest of the peracid autodecomposition. In these conditions, the autodecomposition rate constant for PFA ($k_{\text{PFA}} = 8.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) was about three times faster than that of PAA ($k_{\text{PAA}} = 3.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Ragazzo et al., (2020) reported similar ratios between the decomposition of PFA and that of PAA (i.e., around 2 to 5 times faster decomposition of PFA) in tertiary-treated WW, although the rate constants were higher due to the presence of WW components.

Furthermore, to assess the impact of phosphate ion present in phosphate buffer solution (PBS), experiments were conducted at pH 7.0 and 7.7 by first regulating the pH with HCl and/or NaOH. The autodecomposition rates were higher by an order of magnitude ($6.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and $5.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ at pH 7.0 and 7.7, respectively) compared to the rate obtained without pH regulation (i.e., at an acidic pH level). The following experiments were thus conducted in 10 mM PBS, as the pH was more stable than when controlled by manually adding HCl or NaOH. For all buffered experiments, the final pH level was within 0.5 pH units of the initial pH level. The decomposition rate constants obtained at pH 7.0 and 7.7 in the presence of phosphate ion (from PBS) ($6.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and $6.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectively) were in the same order of magnitude as the constants obtained without PBS, indicating that there was no additional consumption of PFA by phosphate species.

II.2.2 Kinetic autodecomposition of peracids

Since PFA solutions are unstable, the autodecomposition rates of PFA and PAA were determined at different pH levels (ranging from 2.3 to 11.0) in PBS to understand their behavior in the absence of other compounds. All autodecomposition experiments followed first-order kinetics for PFA (Figure III. 1) and PAA (Figure III. 2).

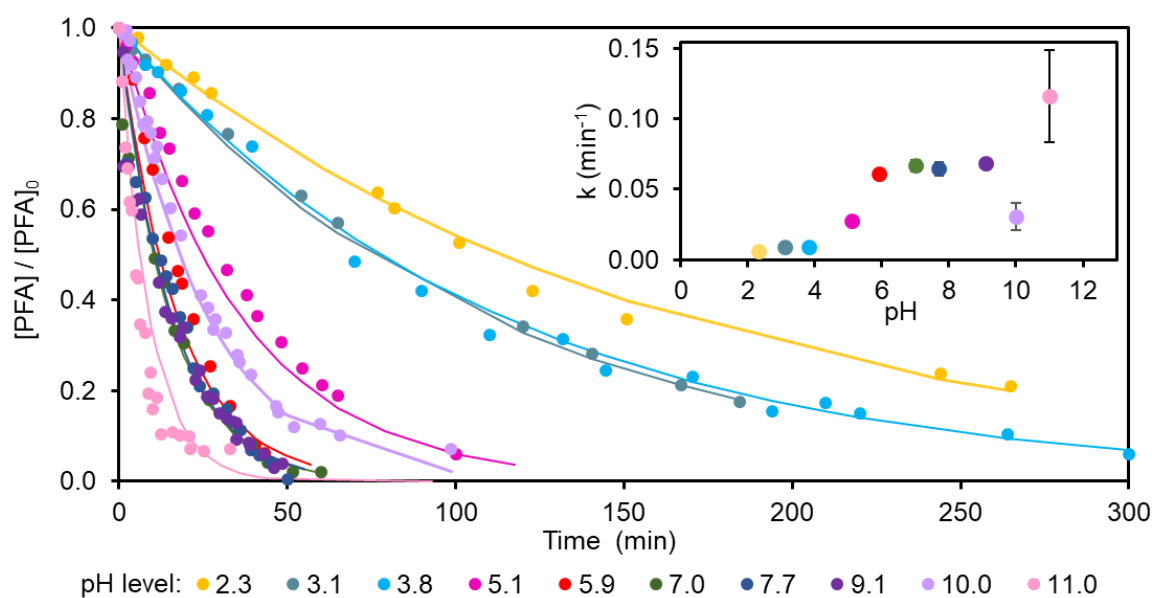


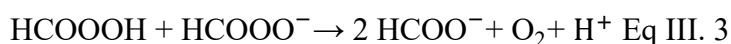
Figure III. 1. Autodecomposition of PFA in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at various initial pH levels, except for pH 3.8 representing the autodecomposition of PFA in DI

water without control. $[PFA]_0 = 1.8 \pm 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ (29 μM). Errors bars on the rate constant values represent standard deviation from at least triplicate experiments.

The autodecomposition of PFA generally increased with increasing pH as reported for PAA (Yuan et al., 1997a, 1997b), showing similar decomposition rates between pH 5.9 and 9.1, and a decrease at pH 10.0 (Figure III. 1). The autodecomposition of PFA was much slower at acidic pH ($k_{PFA} = 6.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $9.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $2.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ at pH 2.3, 3.1 and 5.1, respectively). Such a low degradation of PFA in acidic conditions and a higher degradation above pH 7.0 was reported in simulated combined sewer overflow waters (Chhetri et al., 2014). This is in accordance with previous research showing that high acidity has a stabilizing effect on PFA (Santacesaria et al., 2017). In addition to its hydrolysis (reverse reaction in Eq III. 1), PFA is generally considered to follow a decomposition reaction as described in Eq III. 2 (Leveneur et al., 2012; Santacesaria et al., 2017; Sun et al., 2011).



Tentative kinetic modeling using Eq III. 1 and Eq III. 2 could not explain the higher decomposition rates obtained near neutral pH and the restabilization at pH 10.0, because the kinetic constants proposed in the literature were obtained in acidic conditions (either with formic acid only or in the presence of sulfuric or phosphoric acid). The high decomposition rate observed in our study around the pKa value of PFA (7.1, (Everett and Minkoff, 1953; Luukkonen et al., 2015)) was consistent with a spontaneous decomposition of PFA by reaction between its acidic form (PFAH) and its basic form (PFA^-) (Eq III. 3), as reported for PAA in several studies (da Silva et al., 2020; Koubek et al., 1963; Yuan et al., 1997b).



The decrease in PFA decomposition at pH 10 can thus be explained by a lower presence of PFAH, limiting the occurrence of this reaction. Base-catalyzed reactions with hydroxide ions (OH^-) or the presence of carbonate ions (from the dissolution of carbon dioxide in the solution) however probably played a role in the higher decomposition rate observed at pH 11.0. Kinetic modeling was attempted by introducing such reactions and the speciation of carbonate and phosphate ions (Annexe-III. 1, D

and E), but some discrepancies remained between the model and the experimental data (Annexe-III. 2 and 3). Further research would be needed to fully elucidate the role of all present species and to provide a comprehensive kinetic model.

In contrast to PFA, PAA was stable in both acidic and neutral pH conditions, and its lower autodecomposition was confirmed at pH 7.7 ($k_{\text{PAA}} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $k_{\text{PFA}} = 6.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) and at pH 5.9 ($k_{\text{PAA}} = 3.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $k_{\text{PFA}} = 6.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) (Figure III. 2). This result agrees with previous findings that demonstrate the low decomposition of PAA in the pH range of 5.5 to 8.2 (Yuan et al., 1997a).

Furthermore, according to Luukkonen et al., (2015) the k values for PFA and commercial PAA (Desirox 12:20) in tap water were 7.5×10^{-3} and $3.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectively. This study did not mention controlling the pH of the solutions, so it is likely that they were close to the acidic conditions observed in the authors' preliminary experiment (without pH control). In fact, the autodecomposition rate constant for PFA in the preliminary experiment was in the same range ($8.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ at pH 3.8, without any pH adjustment). However, the k_{PAA} value of the authors' study ($3.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) was about 10 times higher. This difference in PAA kinetic rate constants may be attributed to the presence of different stabilizers in the PAA solutions or the decrease in the efficiency of these stabilizers over time.

Overall, in these experiments performed in DI water (without pH control), the high stability of PAA compared to PFA can be attributed to its longer carbon chain, as aliphatic peracids tend to become more stable with longer chain lengths (Swern, 1949).

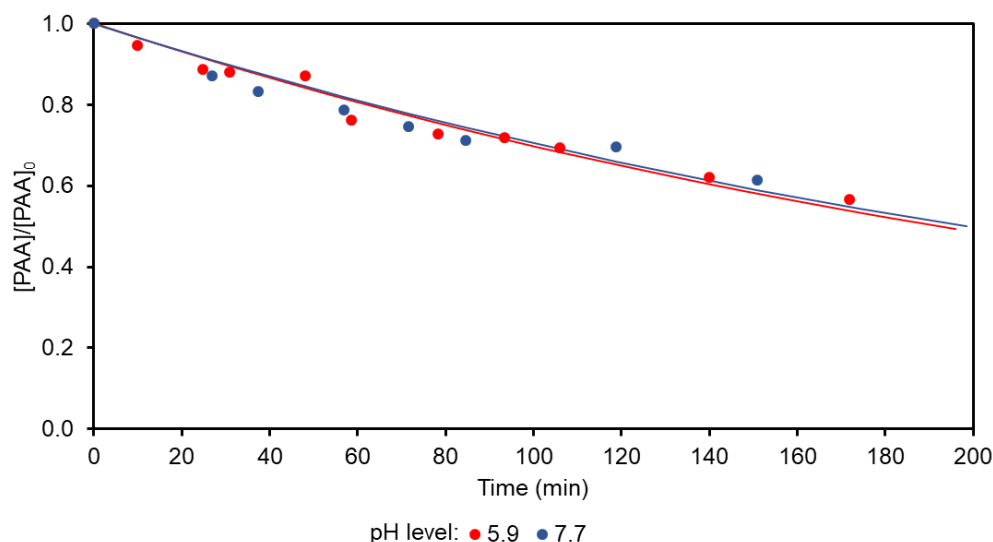


Figure III. 2. Autodecomposition of PAA in deionized water at pH 5.9 (without controlling pH) and in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.7. Experimental conditions: PAA initial concentration of 0.4 mg.L^{-1} at pH 5.9 and 0.8 mg.L^{-1} at pH 7.7.

II.3 Reactivity of performic acid with inorganic and organic compounds

The reactivity of PFA with inorganic and organic compounds was first assessed by measuring the consumption of PFA by various compounds after 10 min of reaction to quickly identify the most reactive chemical structures. The PFA consumption results were expressed as residual concentration ratio (RCR, i.e., PFA residual normalized with the PFA autodecomposition).

II.3.1 Optimization of experimental parameters for the reactivity of performic acid with inorganic and organic compounds

To determine the optimal conditions for investigating the consumption of PFA by both organic and inorganic compounds, oxidation experiments were conducted in the presence of lidocaine (due to its known reactivity with PFA, (Nihemaiti et al., 2022)). An initial trial was performed at pH levels 7.0 and 8.0 in a 10 mM PBS. This trial, with $5 \mu\text{M}$ lidocaine, showed similar PFA consumption (10 mg.L^{-1} , $161 \mu\text{M}$) at both pH values (7.0 and 8.0, Figure III. 3). This result correlated with findings from PFA autodecomposition studies, which revealed a stabilization of the autodecomposition kinetic rate constant for PFA at these two pH values (part II.2.2, Figure III. 1). Therefore, a pH level of 7.0 was chosen to include both PFA forms, consistent with PFA's pKa of 7.1.

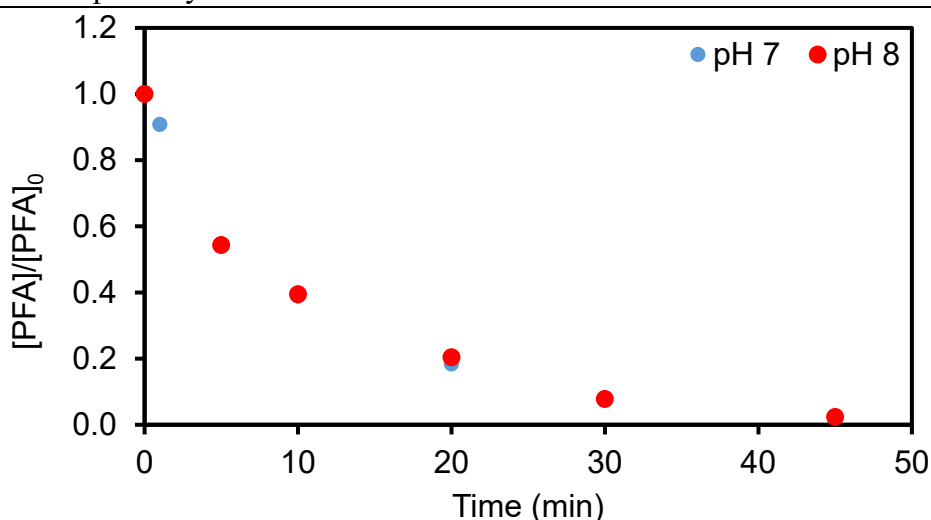


Figure III. 3. Consumption of 161 μM of PFA by 5 μM of lidocaine in phosphate buffer solution (PBS, 10 mM) at pH 7.0 and 8.0.

After that, experiments were carried out to assess the influence of temperature control. For this purpose, PFA autodecomposition was examined at two concentrations (1 and 10 mg.L^{-1}) in PBS (10 mM, pH 7.0). These evaluations were conducted both in an open laboratory environment with slight temperature variations ($22 - 23 \pm 2 - 5^\circ\text{C}$) and in a controlled chamber set at 20°C . Results, presented in Figure III. 4, illustrated PFA decomposition over time in the presence and absence of lidocaine. In Figure III. 4, the triangular data points represent PFA autodecomposition under open-air conditions, while the circular data points symbolize PFA autodecomposition within the thermostated chamber. Blue and green data points represent PFA autodecomposition at concentrations of 16 and 161 μM , respectively, while orange data points indicated decomposition with the presence of lidocaine (11.3 μM). Observations indicated that PFA autodecomposition at both 16 and 161 μM (1 and 10 mg.L^{-1}) followed a consistent trend with and without temperature control. However, autodecomposition was slightly higher without temperature control. Notably, in the presence of lidocaine (11.3 μM), PFA (16 μM) autodecomposition was consistently reduced at controlled temperature (20°C). Consequently, the thermostated chamber with the temperature fixed of 20°C was adopted for upcoming experiments, and a PFA concentration of 16 μM was considered as optimal, because dilutions were necessary to accurately measure residual PFA concentrations when the PFA initial concentration was 161 μM (10 mg.L^{-1}), thus introducing analytical bias.

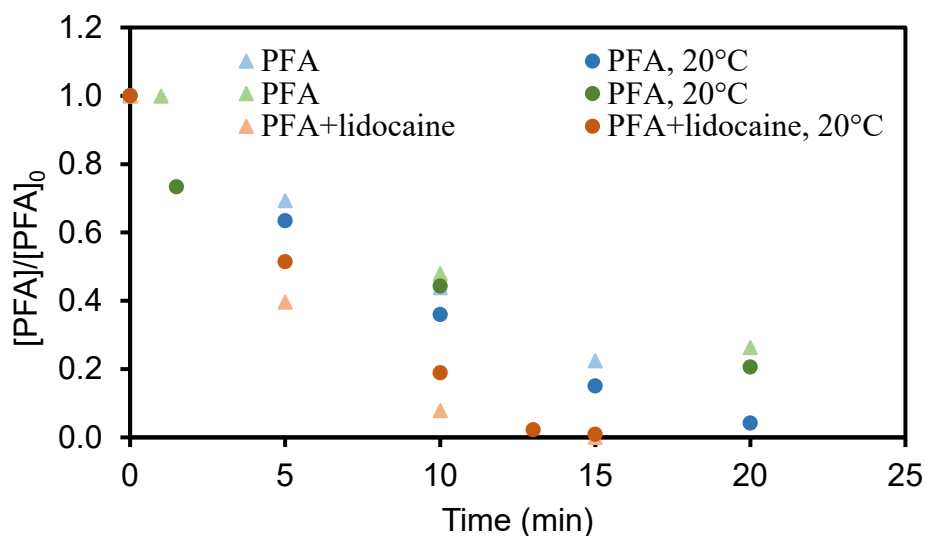


Figure III. 4. Decomposition of PFA (16 and 161 μM) in the absence and presence of lidocaine (11.3 μM).

The third experiment aimed to establish the optimal lidocaine-to-PFA concentration ratio in PBS at pH 7.04 and 20°C. To achieve this, four lidocaine concentrations were tested: 1.6, 4.8, 8.0, and 11.3 μM , corresponding to ratios of 0.1, 0.3, 0.5, and 0.7, respectively, for a PFA concentration of 16 μM (1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Notably, ratios of 0.1 and 0.3 closely approximated the PFA control (autodecomposition of PFA), offering limited insight into lidocaine's contribution to PFA decomposition (consumption). Conversely, ratios of 0.5 and 0.7 distinctly highlighted the impact of lidocaine on PFA decomposition. The 0.5 ratio (16 μM PFA and 8 μM lidocaine) was chosen because it highlighted the role of the organic molecule (lidocaine) in PFA decomposition while utilizing fewer reagents compared to the 0.7 ratio. A reaction time of 10 min was selected as optimal, considering the possible difficulty in accurately measuring residual PFA concentration in highly reactive substances beyond this time (LQ of the 0.25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for PFA concentration with the DPD method).

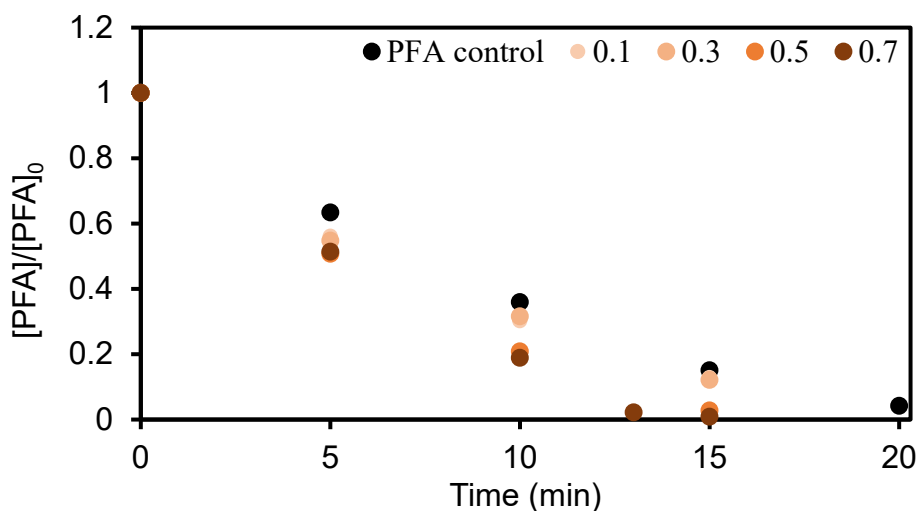


Figure III. 5. Consumption (decomposition) of 16 μM of PFA by 4 concentrations (1.6, 4.8, 8.0, 11.3 μM) of lidocaine equivalent to 4 ratios: 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 in phosphate buffer solution (PBS, 10 mM) at pH 7.04 and $20.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$. The black points correspond to the PFA autodecomposition, and orange points correspond to the PFA decomposition in the presence of different lidocaine concentrations.

II.3.2 Reactivity of performic acid with inorganic compounds

Among the 7 inorganic ions studied (i.e., ammonia nitrogen, nitrite, bromide, iodide, chloride, reduced iron and hydrogen phosphate ions), only iodide ion consumed PFA in PBS (Figure III. 6). In DI water, reduced iron (Fe^{2+}) exhibited a different reactivity, consuming around 20% of PFA (Figure III. 6). The difference in PFA consumption in PBS (pH 7.0) and DI water (pH 7.1) for Fe^{2+} , suggests that hydrogen phosphate ion can act as a chelating compound and decrease the consumption of PFA by Fe^{2+} . This effect has also been observed for PAA (DI water, pH 7.5), where the presence of hydrogen phosphate ion decreased the impact of Fe^{2+} on PAA decomposition (Domínguez Henao et al., 2018b).

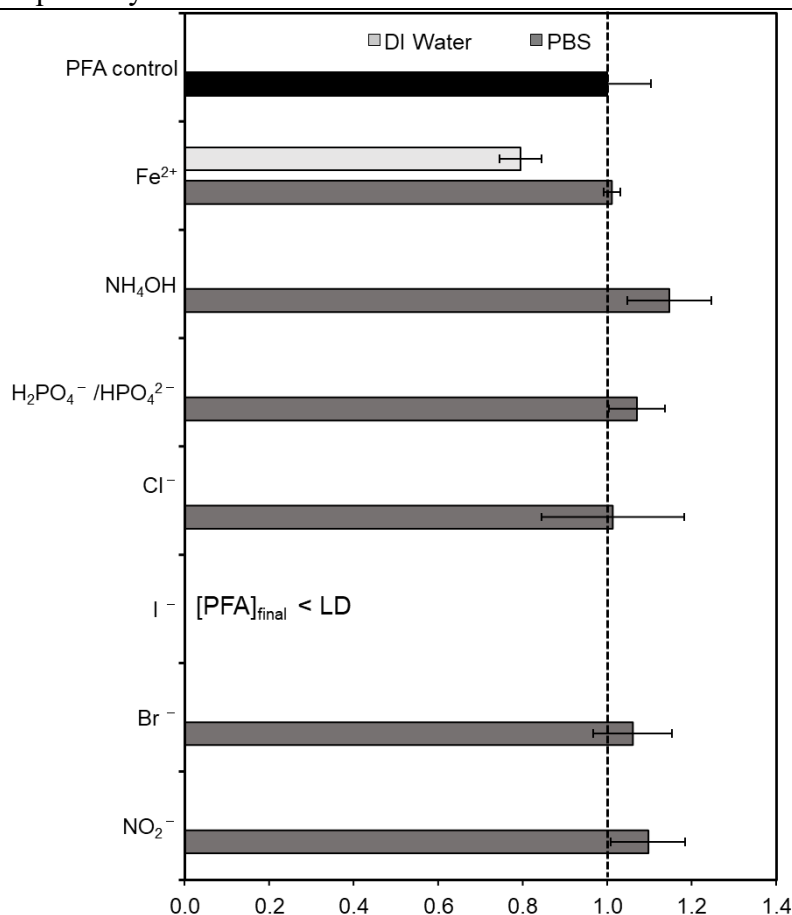


Figure III. 6. Relative consumption of 16 μM of PFA by 8 μM of inorganic compounds in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.0, and in DI water at pH 7.1-7.3, $20.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ and 10 min reaction time. Results expressed as residual concentration ratio (RCR). The black bar corresponds to the RCR of PFA autodecomposition (RCR = 1), while the dark and light gray bars correspond to the RCR of PFA in the presence of an inorganic compound in PBS and DI water, respectively. Values close to zero (as for iodide) indicate significant consumption of PFA. $[\text{PFA}]_{\text{final}} < \text{LD}$ means that the residual concentration of PFA is lower than the detection limit after 10 min of reaction.

II.3.3 Reactivity of performic acid with organic compounds

Among the 9 amino acids, cysteine, methionine and to a lesser extent tryptophan were the most reactive with PFA (Figure III. 7A).

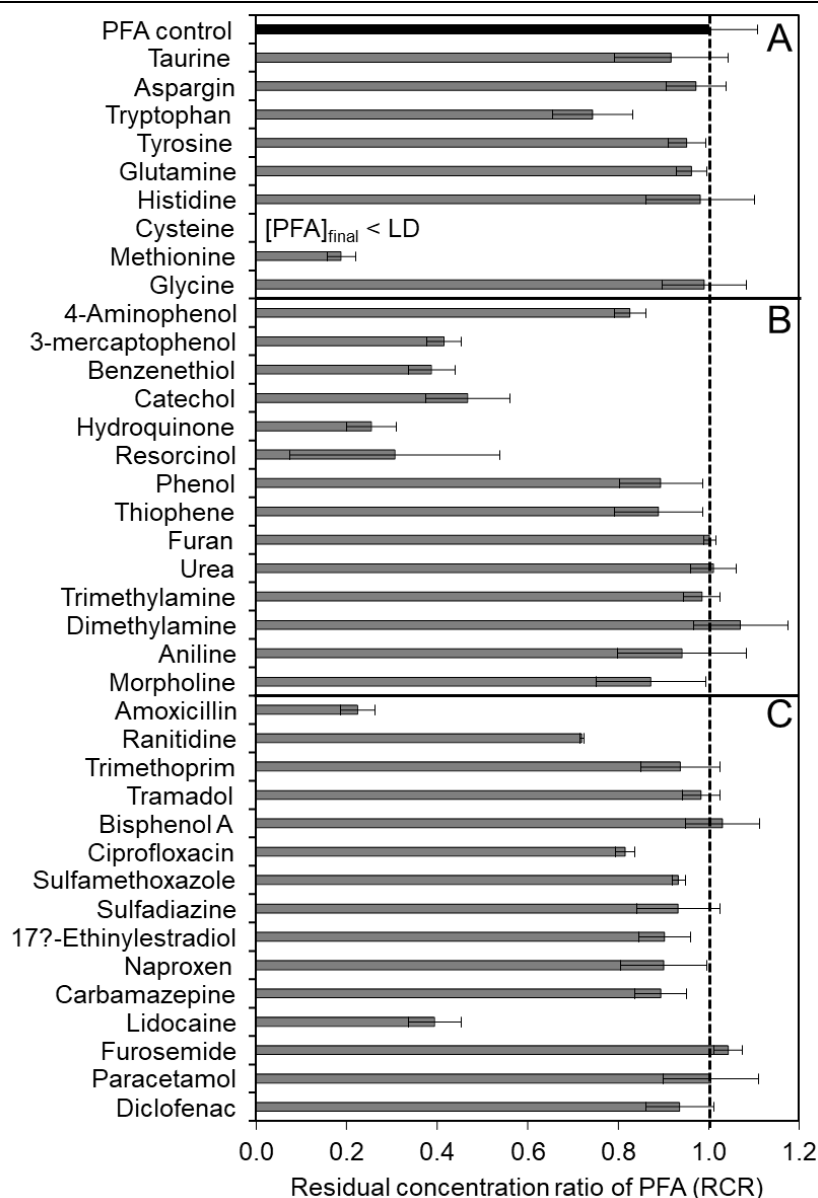


Figure III. 7. Relative consumption of 16 μM of PFA by 8 μM of amino acids (A), model organic compounds (B), and pharmaceuticals (C) at pH 7.0, $20.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ and 10 min of reaction time. Results expressed as residual concentration ratio (RCR). The black bar corresponds to the RCR of PFA autodecomposition (RCR = 1), and gray bars correspond to the RCR of PFA in the presence of an organic compound. Values close to zero (as for cysteine) indicate significant consumption of PFA. $[\text{PFA}]_{\text{final}} < \text{LD}$ means that the residual concentration of PFA is lower than the detection limit after 10 min of reaction.

PFA was completely consumed by cysteine (RCR = 0), which is consistent with the high reactivity of cysteine with PAA (Du et al., 2018) and the recent findings by Wang et al., (2023) showing the higher

reactivity of cysteine and methionine with PFA. The reactivity of tryptophan with PFA is also in agreement with the reactivity of protein-like compounds (such as tryptophan and tyrosine) measured by fluorescence spectroscopy during the disinfection of WW (Rocher and Azimi, 2021). In addition, the lack of PFA consumption by tyrosine, glutamine, histidine, and glycine, indicating their lower reactivity, is consistent with the results of Wang et al., (2023) who reported rate constants lower than $0.1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for these amino acids at neutral pH (7.1).

Additionally, PFA reacted with nine of the 14 model organic compounds: resorcinol, hydroquinone, benzenethiol, 3-mercaptophenol, 4-aminophenol, thiophene, morpholine, aniline and phenol (Figure III. 7B). The reactivity of metalloles (derivatives of cyclopentadiene in which a carbon atom is replaced by a heteroatom) increased when they contained a sulfur heteroatom instead of an oxygen heteroatom (i.e., thiophene compared to furan). Furthermore, the strong reactivity of thiophene with PAA has been previously demonstrated during the oxidation of subbituminous carbons, resulting in the formation of sulfate ions or sulphone compounds (Kato et al., 2022). PFA was slightly consumed by phenol, and very slightly by aniline (considering the standard deviation of RCR results). The reactivity of substituted benzenic compounds largely increased with the addition of a second electron-donating group such as hydroxyl (-OH) (resorcinol, hydroquinone and catechol compared to phenol, and 4-aminophenol compared to aniline). The presence of a thiol group (-SH) instead of hydroxyl (-OH) also dramatically increased the reactivity of the molecule (benzenethiol compared to phenol) but the addition of another -OH group to benzenethiol (3-mercaptophenol) did not increase its reactivity.

Out of the 15 pharmaceuticals investigated, eight were found to react with PFA: amoxicillin, ranitidine, ciprofloxacin, sulfamethoxazole, sulfadiazine, 17 α -ethinylestradiol, carbamazepine and lidocaine (Figure III. 7C). For naproxen and trimethoprim, no significant PFA consumption was observed given the variability of the results. PFA weakly reacted with some aromatic and amide compounds (e.g., 17 α -ethinylestradiol, carbamazepine) as well as compounds containing aromatic amine groups (e.g., sulfamethoxazole, sulfadiazine), in accordance with results obtained with aniline. This reactivity of aromatic amine compounds was also demonstrated for PAA, with an oxygen attack occurring on the aromatic ring (Kim and Huang, 2021). PFA was highly reactive with other organic compounds containing reduced-sulfur or nitrogen moieties (e.g., amoxicillin, ranitidine, and lidocaine). The high

consumption of PFA by lidocaine is in accordance with a previous study and can be attributed to the reactivity of the deprotonated tertiary amine group to form lidocaine N-oxide (Nihemaiti et al., 2022). In contrast, the very low reactivity of tramadol, which also has a tertiary amine group, can be attributed to the absence of its deprotonated form at pH 7.0 ($pK_a = 9.23$) (Nihemaiti et al., 2022). Carbamazepine, another compound with a tertiary amine moiety in a non-protonated form, also showed low consumption of PFA. This can be attributed to the higher stability of the nitrogen atom in the tertiary amine group, due to steric hindrance and/or the electron-withdrawing effect of the aromatic rings and the carbonyl group (Sonntag and Gunten, 2012). The moderate consumption of PFA by ciprofloxacin can be explained by its secondary amine heteroatom group, similar to morpholine that showed comparable consumption of PFA. Ciprofloxacin also has tertiary amine groups, but similarly to carbamazepine, they were probably not reactive due to their high stability and inability to be protonated (no pK_a on these nitrogen atoms) or attacked by oxygen. Compounds containing secondary amine groups (e.g., diclofenac, acetaminophen, sulfadiazine, furosemide or trimethoprim) did not consume or were very weakly reactive with PFA, which can be explained by similar stabilization effects. Dimethylamine and trimethylamine also did not consume any significant amount of PFA, indicating that N-oxide formation requires the presence of groups that destabilize the molecule (e.g., electron-donating groups). Given the low reactivity of PFA with phenol and primary/secondary amines, the high reactivity of amoxicillin should be attributed to other functional groups such as the thioether sulfur heteroatom. The reactivity of this thioether group of β -lactams has been demonstrated with PAA, generating sulfoxide products (Zhang et al., 2017). Taking into account all these results, the moderate consumption of PFA by ranitidine could be explained by the reactivity of both its thioether and deprotonated tertiary amine groups. Taurine, sulfadiazine and sulfamethoxazole, while sulfur-containing, have a fully oxidized sulfur atom (i.e., sulfonyl moiety, $O=S=O$), which results in their very low PFA consumption, as previously reported for their reactivity with PAA (Kim and Huang, 2021).

These results especially demonstrate the high reactivity of compounds containing reduced-sulfur moieties such as thiol and thioether groups (cysteine, methionine, benzenethiol, 3-mercaptophenol, amoxicillin and ranitidine), as well as deprotonated tertiary amine groups destabilized by electron-

donating groups. This reactivity follows similar trends as that of ozone, since it has been demonstrated that tertiary amines have a higher reactivity with ozone than secondary amines due to the inductive effects of alkyl groups, and also that the deprotonated form of amines is generally more reactive than the protonated form (Liu et al., 2022; Sonntag and Gunten, 2012).

II.4 Kinetics of organic compounds oxidation by performic acid

Since PFA consumption could be biased by the presence of transformation products (TPs) with potential PFA reactivity, further experiments were carried out to study the oxidation kinetics of 13 organic compounds (chosen among model and pharmaceuticals) by monitoring their degradation. First of all, preliminary experiments demonstrated the stability of three model organic compounds (phenol, resorcinol, hydroquinone) at different concentrations (0.5, 1, and 5 μM) in PBS over 1 hour without the addition of PFA (Annexe-III. 4).

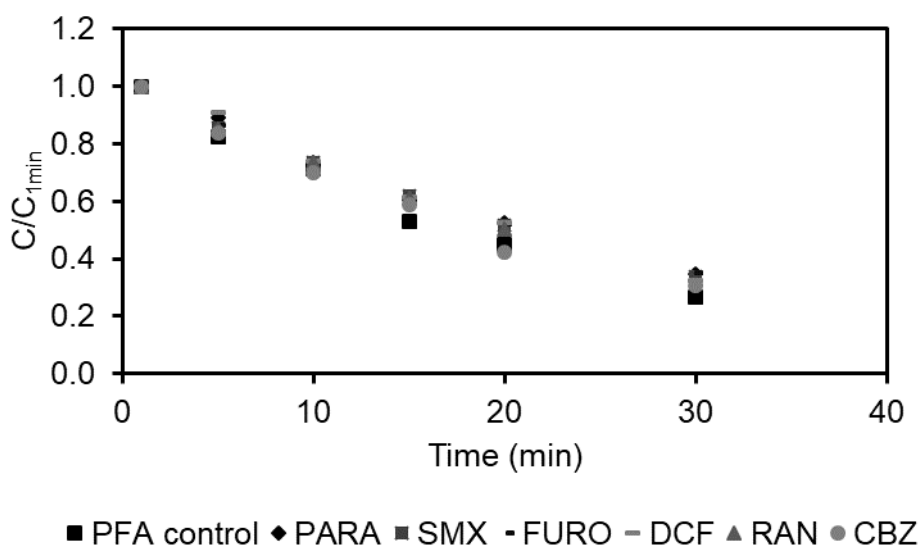


Figure III. 8. The monitoring of PFA consumption by pharmaceuticals during the kinetic experiments. Experimental conditions: $[\text{pharmaceutical}]_0 = 1 \mu\text{M}$ in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.1, 20.0°C, $[\text{PFA}]_0 = 500 \mu\text{M}$.

Additionally, a control experiment revealed that there was no significant difference in PFA consumption in the presence or absence of any of the studied organic compound (Figure III. 8). This supports the assumption of pseudo-first-order kinetics with respect to the organic compound and shows that in these conditions, PFA remained in excess and its degradation was mainly due to its autodecomposition (i.e., negligible consumption by organic compounds).

II.4.1 Kinetic constants of model compounds

The kinetic constants of six model organic compounds, containing only one aromatic ring, were determined. The compounds included two sulfur molecules containing thiol groups (benzenethiol and 3-mercaptophenol) and four phenolic molecules (phenol, resorcinol, hydroquinone, and catechol). The kinetic reactivities followed similar trends to PFA consumptions (part II.3.3), with sulfur molecules and benzenediols showing higher reactivity compared to simple phenol. PFA completely oxidized benzenethiol and 3-mercaptophenol in less than 1 min (Table III. 1) so their rate constants (k_{PFA}) were estimated to be greater than $2 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Table III. 1. Monitoring of the removal (in %) of benzenethiol and 3-mercaptophenol by PFA. Experimental conditions: [compound]₀ = 5, 50, and 500 μM, [PFA]₀ = 500 μM, in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.0 and 20.0°C.

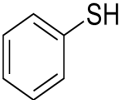
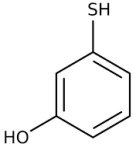
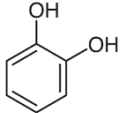
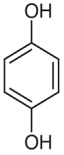
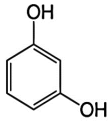
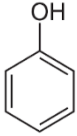
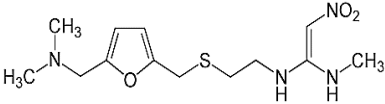
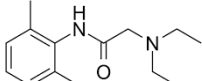
Time (min)	Benzenethiol			3-mercaptophenol		
	5 μM	50 μM	500 μM	5 μM	50 μM	500 μM
10	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	99 ± 1	96 ± 3	-65 ± 3
30	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	98 ± 2	85 ± 2	-73 ± 4
60	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	86 ± 14	76 ± 2	-83 ± 3

The reactions of the four phenolic compounds followed second-order kinetics with respect to both the organic compound and PFA concentrations (Table III. 2). Their apparent rate constants (k_{app}) ranged from 0.04 ± 0.01 to $3.04 \pm 0.06 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at pH 7.0, with phenol being the least reactive and catechol the most reactive molecule. The kinetic rate constants of the various types of benzenediols showed clear differences depending on the position of –OH substituents, despite similar PFA consumption observed for them (Table III. 2 and Figure III. 7B). This confirms that adding a second –OH substituent to phenol plays a crucial role in the reactivity of phenolic compounds with PFA, but also reveals that its relative position influences the oxidation rate. The ortho position of the –OH group in catechol enhanced its reactivity compared to hydroquinone (para position) and resorcinol (meta position). The enhanced reactivity of phenolic compounds containing multiple –OH substituents can be attributed to an increase in electron density from electron-donating groups, as previously observed for PAA (Kim

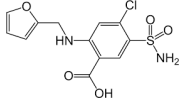
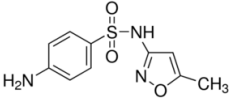
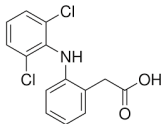
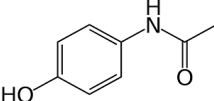
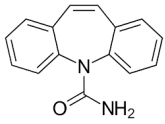
Chapitre III: Reactivity of performic acid with organic and inorganic compounds: from oxidation kinetic to reaction pathways

and Huang, 2021). Moreover, the reported k_{PAA} values for phenol and catechol (0.08 ± 0.04 and $33.00 \pm 0.40 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ at pH 5, respectively (Kim and Huang, 2021)) were in the same range as k_{PFA} (0.04 ± 0.01 and 3.04 ± 0.06 at pH 7.0, respectively) (Table III. 2).

Table III. 2. Second-order rate constants (k_{app} , $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) of model organic and pharmaceuticals oxidation by PFA. Experimental conditions: $[\text{compound}]_0 = 1 \mu\text{M}$, $[\text{PFA}]_0 = 500 \mu\text{M}$. k_{PAA} from Kim &Huang (2021) at pH 5.0 and 22.0°C.

Compounds	Structure	$k_{PFA} (\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$k_{PAA} (\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1})$
Benzenethiol		$> 2 \times 10^2$	
3-mercaptophenol		$> 2 \times 10^2$	
Catechol		3.04 ± 0.06	$3.33 \pm 0.40 \times 10^1$
Hydroquinone		0.80 ± 0.21	
Resorcinol		0.10 ± 0.02	
Phenol		0.04 ± 0.01	$8.00 \pm 0.40 \times 10^{-2}$
Ranitidine		$> 2 \times 10^3$	
Lidocaine		2.24 ± 0.14	

Chapitre III: Reactivity of performic acid with organic and inorganic compounds: from oxidation kinetic to reaction pathways

Furosemide		0.41 ± 0.18	
Sulfamethoxazole		0.14 ± 0.02	$3.7 \pm 0.10 \times 10^{-3}$
Diclofenac		0.13 ± 0.03	$3.1 \pm 0.80 \times 10^{-3}$
Acetaminophen		0.11 ± 0.02	
Carbamazepine		$7.15 \pm 0.97 \times 10^{-3}$	$3.4 \pm 0.40 \times 10^{-2}$

II.4.2 Kinetic constants of pharmaceuticals

The kinetics of seven pharmaceuticals were studied (Table III. 2): ranitidine (RAN), lidocaine (LID), furosemide (FUR), diclofenac (DCF), acetaminophen (ACT), sulfamethoxazole (SMX), and carbamazepine (CBZ). Similar to PFA consumption, the highest reactivities were observed for compounds containing reduced-sulfur and deprotonated amine moieties. RAN (containing a thioether and a tertiary amine group), was fully degraded by PFA in less than 30 seconds, so its k_{PFA} was estimated to be greater than $2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. LID and FUR (two secondary amines with no reduced-sulfur group) were moderately degraded with k_{PFA} values of 2.24 ± 0.14 and $0.41 \pm 0.18 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. A similar kinetic rate constant was obtained for LID in a previous study ($k_{\text{PFA}} = 2.76 \pm 0.37 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at pH 7.0) (Nihemaiti et al., 2022). Three other pharmaceuticals (SMX, DCF, ACT) exhibited weaker reactivity with PFA (kinetic rate constants in the range from 0.11 to $0.14 \pm 0.02 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), in the same range as those observed for simple phenolic molecules (Table III. 2). CBZ was the least reactive compound, with a rate constant of $7.15 \pm 0.97 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Different trends between oxidation rate constants were observed compared to the PFA consumption of the same molecules (i.e., a lower PFA consumption of RAN than that of LID, and a similar or even higher PFA

consumption for CBZ than those of SMX, DCF, ACT and FUR). As mentioned earlier, PFA consumption of some molecules could be increased by the formation of more reactive TPs, while some highly reactive molecules (e.g., RAN) could form less-reactive TPs resulting in decreased PFA consumption.

Similar to these results obtained with PFA, the high reactivity of reduced-sulfur compounds (e.g., cysteine and methionine) with PAA has been described, with k_{PAA} values ranging from ~ 5 to $> 6 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Du et al., 2018). The kinetic rate constants of cysteine and methionine have recently been evaluated for both PFA and PAA, with values reaching $> 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (J. Wang et al., 2023). This was attributed to the strong susceptibility of the reduced sulfur atom to electrophilic attack, corresponding to an electron transfer mechanism (Du et al., 2018; J. Wang et al., 2023). The k_{PFA} values of CBZ, SMX, DCF, ACT, FUR and LID were in the same range as the k_{PAA} values reported for similar nitrogen-containing compounds (from 2.5×10^{-3} to $1.6 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Kim and Huang, 2021). The k_{PFA} of some investigated pharmaceuticals (SMX and DCF) were about 100 times higher than their reported k_{PAA} values (Table III. 2) (Kim and Huang, 2021). Some other molecules exhibited lower reactivity with PFA than with PAA (i.e., 5 times lower k_{PFA} for CBZ, 10 times lower k_{PFA} for catechol and a slightly lower k_{PFA} for phenol). This suggests that PFA and PAA globally share similar reaction pathways for certain types of molecular groups, but the oxidation power of PFA can vary greatly depending on the targeted molecule, being either lower or higher than that of PAA. This reactivity difference could also be due to the pH values, as the k_{PAA} values were reported at pH 5.0 (Kim and Huang, 2021), while the pH level in the present study was 7.0. Other differences in experimental conditions (e.g., different buffer species, different ratios between reactive species, or the presence of unknown reactive species formed during the degradation of peracids) could also play a role in these different behaviors. An even more diverse set of molecular structures should be investigated to fully understand the reactivity of PFA and potentially predict the kinetic rates of organic molecules (e.g., with quantitative structure–activity relationship models). Overall, PFA was found to be less oxidative than ozone towards the studied pharmaceuticals, as indicated by the significantly higher kinetic rate constants reported in the literature for ozone (from 10^4 to $> 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Altmann et al., 2014; Lee et al., 2014)).

II.4.3 Potential contribution of hydrogen peroxide to the oxidation mechanism

Since H₂O₂ is always present in PFA solutions, it was important to evaluate its contribution to the oxidation of organic compounds. Indeed, some authors have argued that the H₂O₂ present in PAA solutions does not significantly affect disinfection (Lubello et al., 2002), while others have suggested that it has a synergistic effect in removing *E. coli* (Flores et al., 2014). However, the contribution of H₂O₂ (ranging from 31 to 131 μM) on the oxidation of 10 μM amino acids (Du et al., 2018) and 10 μM antibiotics (Zhang et al., 2017) at pH 5 and/or 7 was minimal. Similarly, for PFA solutions, Gehr et al., (2009) showed that the PFA molecule is the only oxidant responsible for the removal of *E. coli*, while Ragazzo et al., (2013) hypothesized that the high concentration of H₂O₂ in some PFA solutions could lead to an increase in the removal of fecal indicators. For each kinetic experiment conducted with PFA (31.0 mg.L⁻¹ equivalent to 500 μM), a control solution containing the organic compound and pure H₂O₂ (at the same concentration as that present in the PFA solution, i.e., 30.3 mg.L⁻¹ of H₂O₂ equivalent to 892 μM) was thus prepared in order to evaluate the contribution of H₂O₂ to oxidation kinetics. No degradation of the studied organic molecules was observed after contact with pure H₂O₂ alone at pH 7.0, except for a 6.1 ± 1.0% removal of RAN in 60 min. Based on these results, it can be concluded that the background H₂O₂ concentration in the PFA solutions does not have an effect on the removal of model organic and pharmaceuticals. The high reactivity of PFA compared to that of H₂O₂ is likely due to the weaker O–OH bond energy, as it has been shown for PAA (38 kcal.mol⁻¹ for both PFA and PAA and 51 kcal mol⁻¹ for H₂O₂) (Bianchini et al., 2002).

II.4.4 Effect of the initial concentration of performic acid

To evaluate the impact of PFA initial concentration on the decomposition of organic compounds, FUR was chosen as a model compound because of its moderate reactivity with PFA, suitable for observing significant differences in various oxidation conditions. The observed rate constant (*k*_{obs}) of FUR increased linearly from 0.003 ± 0.001 to 0.011 ± 0.003 min⁻¹ for PFA concentrations ranging from 250 to 750 μM, and slightly decreased (or stabilized) to 0.008 ± 0.002 min⁻¹ at 1 000 μM PFA (Figure III. 9). This linear increase of the oxidation rate constant was previously obtained for LID, showing linearity for initial PFA concentrations ranging from 5 to 10 mg.L⁻¹ (which corresponds from 80 to 500 μM) (Nihemaiti et al., 2022). The increase of *k*_{obs} with the initial PFA concentration is consistent

with second-order oxidation kinetics. However, the threshold attained at PFA concentration $> 750 \mu\text{M}$ with no further improvement in reactivity could be related to some side reactions causing scavenging effects, which could occur with secondary oxidant species (e.g., singlet oxygen) or with H_2O_2 , but this should be confirmed by further experiments. This could also be explained by some deviation from pseudo-first-order conditions due to an excessive PFA autodecomposition at higher concentrations.

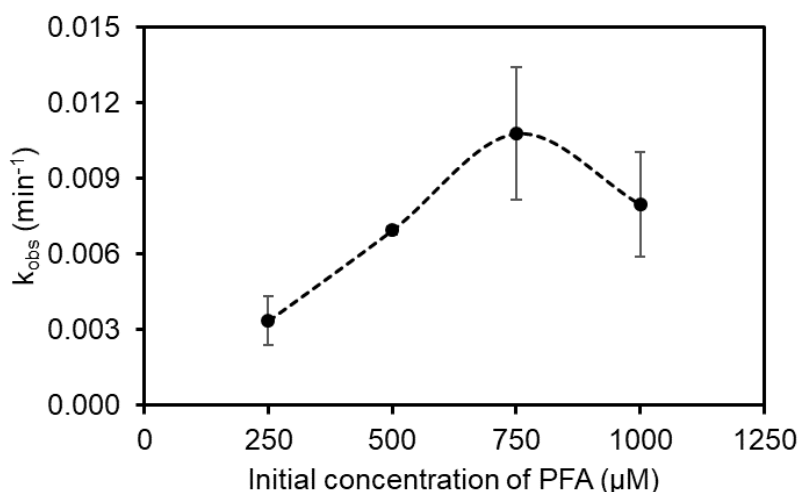


Figure III. 9. Effect of the initial concentration of PFA on the observed kinetic rate constant (k_{obs}) of furosemide. Experimental conditions: $[\text{FUR}]_0 = 1 \mu\text{M}$ in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.1, 20.0°C , $[\text{PFA}]_0 = 250, 500, 750$ and $1\ 000 \mu\text{M}$.

II.4.5 Effect of initial pH on oxidation of pharmaceuticals

The effect of pH on oxidation kinetics was evaluated to further understand the effectiveness of PFA under various conditions, since both PFA and some pharmaceuticals can be ionized depending on the solution's initial pH. It is also known that PFA's disinfection activity is hindered at pH values higher than its dissociation constant (pK_a of PFA = 7.1, (Everett and Minkoff, 1953; Luukkonen et al., 2015)). Studies on the impact of pH on PAA oxidation have produced various outcomes. Du et al., (2018) and Zhang et al., (2017) found that PAA speciation is the key factor driving oxidation efficiency, with its acidic form (PAAH) being the most reactive form at pH less than 8.2 (the pK_a value of PAA), while Ao et al.,(2021) have found that the speciation of the oxidized compound is the primary driver, with high reactivity of PAA observed in alkaline conditions. Oxidation experiments were thus conducted with DCF and LID (pK_a values of 4.2 and 7.95, respectively, Settimo et al.,(2014)) under different pH conditions (from 2.0 to 11.0) to determine the most reactive form of PFA (i.e., either the neutral form

PFAH at pH < 7.1 or the charged form PFA⁻) and/or the influence of the ionization of organic compounds. Therefore, 1 μM of DCF or LID was oxidized by 500 μM of PFA at 5 pH values: 2.0, 5.0, 7.0, 9.0 and 11.0 (Figure III. 10). The k_{app} value of LID at pH 8.0 was obtained elsewhere (Nihemaiti et al., 2022). The k_{app} (M⁻¹.s⁻¹) values for both compounds remained stable from pH 2.0 to 5.0, which can be attributed to PFAH (protonated form) being the most dominant form (> 99%) in this pH range (based on simulations of PFA species distribution, Annexe-III. 1). This also indicates that neither form of DCF (i.e., carboxylate ion vs carboxylic acid, both present around pH 4) had any synergistic or inhibitory influence on its reaction rate, in accordance with the carboxylic group not being an active site for PFA attack (part II.3.3). The reactivity of DCF and LID then gradually increased from pH 5.0 to 9.0 (Figure III. 10), which can be attributed to a greater presence of the PFA deprotonated form (PFA⁻). Above pH 9.0, the reactivity of LID remained quite stable while the reactivity of DCF dropped drastically, which cannot be explained by pKa values alone. The large increase of the LID reaction rate at pH values greater than 7.0 can, however, be explained by both the presence of PFA⁻ and its pKa value (e.g., the higher presence of its deprotonated amine form), as previously suggested (Nihemaiti et al., 2022). It is also known that the deprotonated form of tertiary amines is reactive with other oxidants, such as ozone (Liu et al., 2022; Sonntag and Gunten, 2012).

The results thus indicate a crucial role of the deprotonated form of PFA (PFA⁻ at pH > 7.1) for the oxidation of these pharmaceuticals. The speciation of the pharmaceuticals could also influence the reaction rate if deprotonation occurs at an active reaction site (a tertiary amine in the case of LID), but this requires further confirmation with other organic compounds and different pKa values. Acidic conditions appear to inhibit the oxidative capacity of PFA below its pKa value, suggesting a lower oxidizing power of PFAH. The higher oxidation power of PFA at alkaline pH would however require further investigation, since it is also unexpected because of its greater autodecomposition in these conditions.

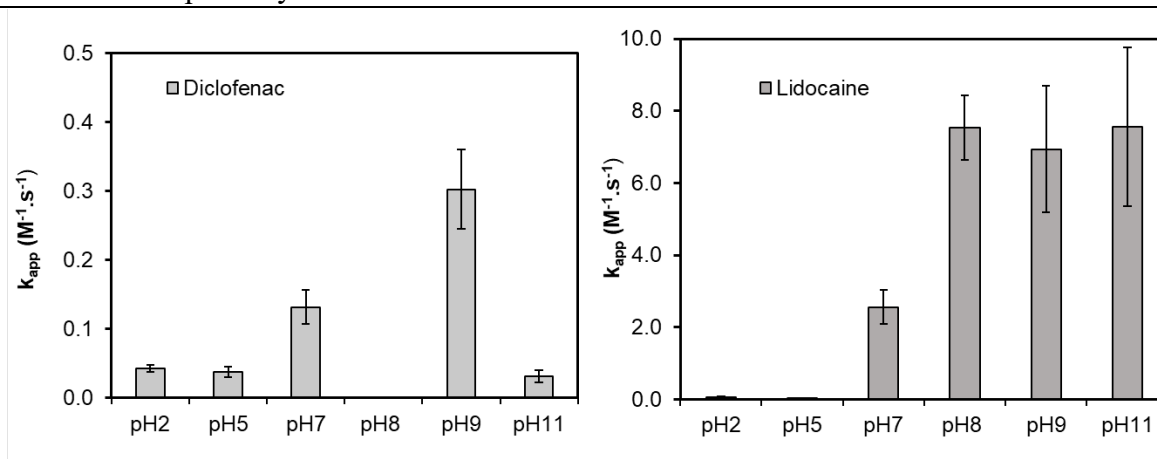


Figure III. 10. The apparent second-order rate constants of diclofenac (left) and lidocaine (right) with PFA at different pH levels: 2.0, 5.0, 7.0, 9.0, and 11.0. Experimental conditions: $[LID \text{ or } DCF]_0 = 1 \mu M$ in 10 mM phosphate buffer solution (PBS), $20^\circ C$, $[PFA]_0 = 500 \mu M$. Error bars represent the standard deviation from at least triplicate samples.

II.5 Influence of the performic acid dose in environmental water matrices

The reactivity of the seven pharmaceuticals for which oxidation kinetics were determined in part II.4.2 (RAN, LID, FUR, SMX, DCF, ACT and CBZ) was investigated in real WW effluent to assess the effect of the WW matrix. The WW quality parameters were as follows (mean \pm standard deviation (SD) over three samples): pH 7.9 ± 0.1 , total suspended solids $5.5 \pm 2.8 \text{ mg.L}^{-1}$, UV_{254} 1.1 ± 0.6 , nitrite $0.55 \pm 0.12 \text{ mgN.L}^{-1}$, ammonium $1.56 \pm 1.00 \text{ mgN.L}^{-1}$, phosphate $3.08 \pm 0.93 \text{ mgP.L}^{-1}$, dissolved organic carbon $8.06 \pm 0.73 \text{ mgC.L}^{-1}$, and temperature $22.9 \pm 0.6^\circ C$.

The removal of the chosen micropollutants in real WW was low and very selective. RAN was the best-eliminated compound, and its removal increased from 10 to 99% when the PFA concentration varied between 1 and 100 mg.L^{-1} (16 to $1613 \mu M$) (Figure III. 11). CBZ, ACT and DCF were recalcitrant to PFA oxidation, showing low removals ($< 10\%$) at all concentrations. SMX also exhibited low removals, but some increase was observed at 100 mg.L^{-1} ($1613 \mu M$), reaching $\sim 18\%$. FUR and LID were slightly removed at PFA concentrations $< 5 \text{ mg.L}^{-1}$ ($81 \mu M$), and their removal significantly increased at higher concentrations. Contrary to RAN, their removal did not exceed 35% even at the highest concentrations. In addition, a slightly negative removal (-5%) was obtained for FUR at a

1 mg.L⁻¹ (16 μM) PFA concentration, which can be considered as not significant due to analytical uncertainties (e.g., discrepancies in the extraction of internal standards and matrix effects), especially at low concentrations of micropollutants.

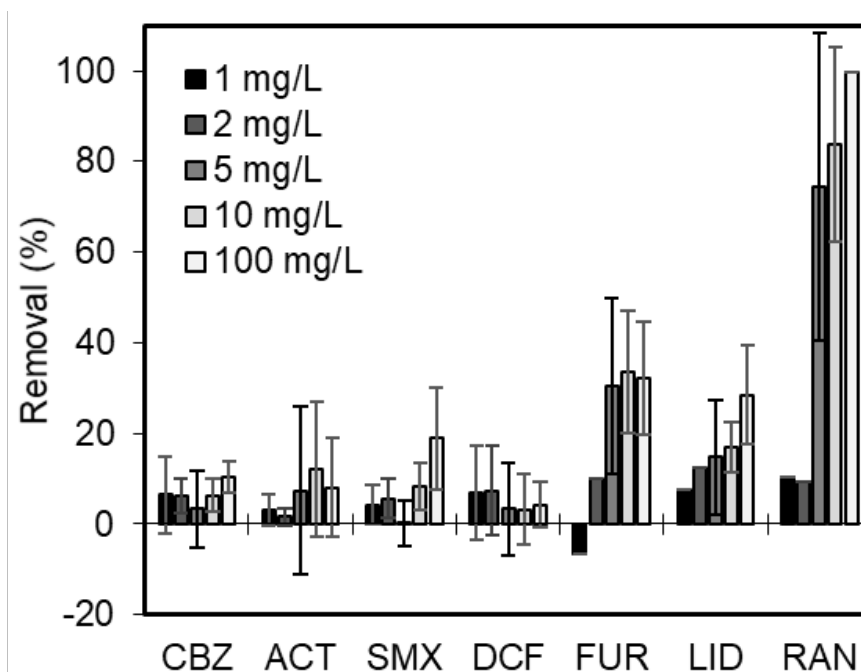


Figure III. 11. The removal of pharmaceuticals in wastewater by PFA. Experimental conditions: [Pharmaceutical]₀ = C₀ + 1 μg.L⁻¹ (~ 4 × 10⁻³ μM) spiked in WW, with C₀ the initial concentration of the compound in the WW effluent, reaction time = 60 min, pH = 7.88 ± 0.10, 20.0°C, [PFA]₀ = 1, 2, 5, 10 and 100 mg.L⁻¹ (16, 32, 81, 161, 1613 μM). Error bars represent the standard deviation from triplicate samples.

Overall, even though most pharmaceuticals exhibited lower removals than expected after 1h based on their oxidation rate constants in PBS, their reactivities in WW followed the same trends (part II.4.2), with RAN being the most reactive compound followed by LID and FUR. In PBS and at pH 7.0, 1 μM of LID and FUR resulted in 91 ± 1 and 38 ± 10% removal, respectively, with 31 mg.L⁻¹ (500 μM) of PFA (Figure III. 12).

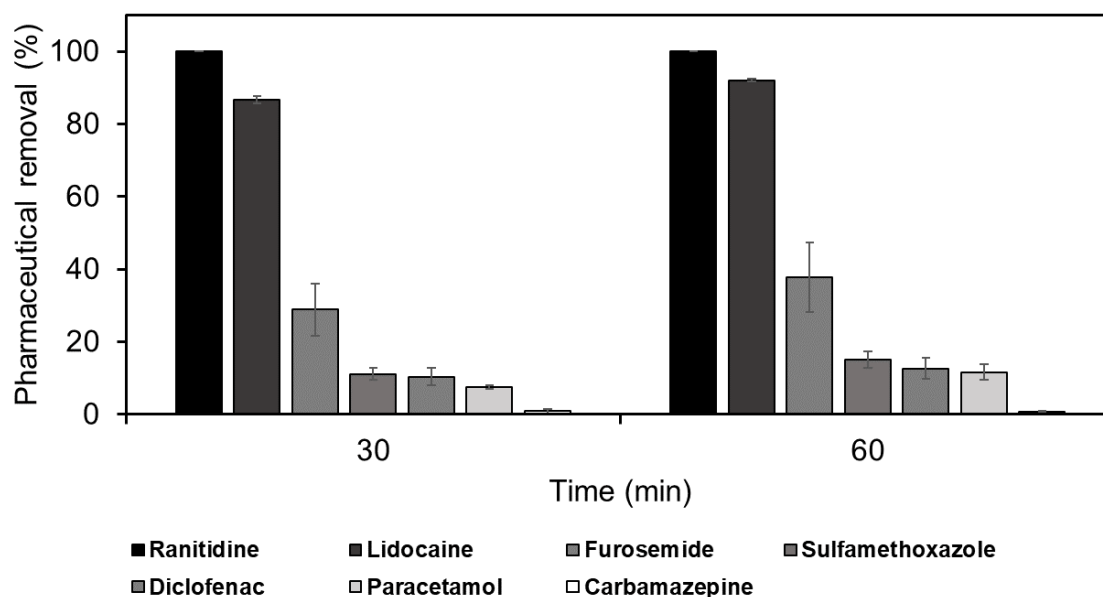


Figure III. 12. The removal of pharmaceuticals in 10 mM phosphate buffer solution (PBS, pH = 7.0, 20.0°C). Experimental conditions: [Pharmaceutical]₀ = 1 μM, [PFA]₀ = 500 μM. Error bars represent the standard deviation from triplicate samples.

At 100 mg.L⁻¹ (1613 μM) of PFA and at the pH of the WW effluent (7.9), it was expected that their removal rates would be even higher, especially since LID has been found to be more reactive at pH 8.0 than at pH 7.0 (k_{app} of 2.24 ± 0.14 and 7.54 ± 0.90 M⁻¹.s⁻¹ at pH 7.0 and 8.0, respectively) (Nihemaiti et al., 2022). The decrease of organic micropollutants (OMPs) removal in real WW can be related to the presence of total suspended solids (TSS), organic matter (OM) and to other species that could consume PFA (e.g., transition metals such as Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺) and thus compete with the OMPs removal. More systematic experiments (e.g., with synthetic OM) are needed to understand such competition effects during PFA oxidation.

II.6 Identification of transformation products

To better understand the oxidation mechanisms of organic compounds by PFA, transformation products (TPs) produced by the reaction between PFA and individual solutions of organic compounds in 10 mM PBS (pH 7.0) were characterized by HRMS. The exact masses of the parent compounds and their TPs, as well as their detection parameters and main fragments, are described in Annexe-III. 5 and 6. TPs were identified based on confidence levels proposed by Schymanski et al., (2015) up to either

level 3 (tentative candidate formulas), either level 2 (proposed formula with fragments matches from literature and/or databases) or to level 1 (confirmed with the injection of the analytical standard).

Among the model organic compounds (parts II.3 and II.4), only benzenethiol (BZT), 3-mercaptophenol (3MP), and catechol (CTL) were studied, as the other compounds or their TPs were not adequately detected. CTL was detected in positive mode as an unknown compound (m/z 204.9820) and in negative mode as its molecular ion (m/z 109.0290). 3MP was detected as dimer in the negative mode (m/z 249.0049), and BZT was not observed in either mode.

Benzenesulfonic acid (BZT_TP157, m/z 156.9962) was identified as the main TP of BZT and *m*-phenolsulfonic acid (3MP_TP173, m/z 172.9912) was found as the main TP of 3MP. Both TPs were more polar than the parent compounds, as indicated by their lower retention time (RT) than that of their parent compounds (Annexe-III. 5 and 6). The two TPs correspond to the addition of three oxygen atoms on the thiol (-SH) group of the parent compound. Some TPs of 3MP were also probably observed indirectly in HPLC-DAD measurements at reaction times > 30 min, due to the occurrence of co-elution signals leading to interferences and inconsistent measurements of 3MP concentrations (Table III. 1). No other TPs of 3MP were however detected by HRMS.

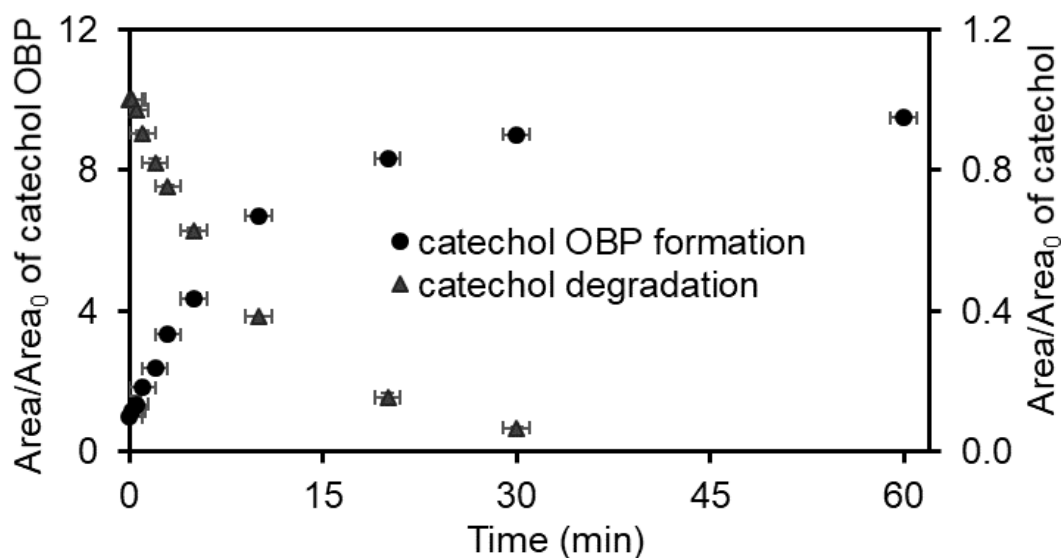


Figure III. 13. Formation of Catechol TP observed in HPLC-DAD. Experimental conditions: $[\text{catechol}]_0 = 1\mu\text{M}$, $[\text{PFA}]_0 = 500\mu\text{M}$, in 10 mM phosphate buffer solution (PBS), at pH 7.0 and 20.0°C.

Similarly, no TPs of CTL could be detected by HRMS, even though CTL was the most reactive model benzenic compound (part II.4.1) and a potential stable TP was also observed in HPLC-DAD (Figure III. 13).

Four TPs of RAN (m/z 315.1481) were observed in positive mode: RAN N-oxide and/or S-oxide (RAN_TP331, m/z 331.1434), RAN_TP347 (m/z 347.1386) corresponding to the addition of oxygen atoms on both thioether and tertiary amine groups, and RAN_TP363 (m/z 363.1325) with an additional oxygen atom on RAN_TP347 (Figure III. 14). The four TPs had a lower RT compared to RAN, in accordance with a higher polarity typically observed with the addition of oxygen atoms (e.g., the formation of N-oxides during ozonation) (Merel et al., 2017). RAN N-oxide and RAN S-oxide were confirmed up to the second level of confidence (Christophoridis et al., 2016).

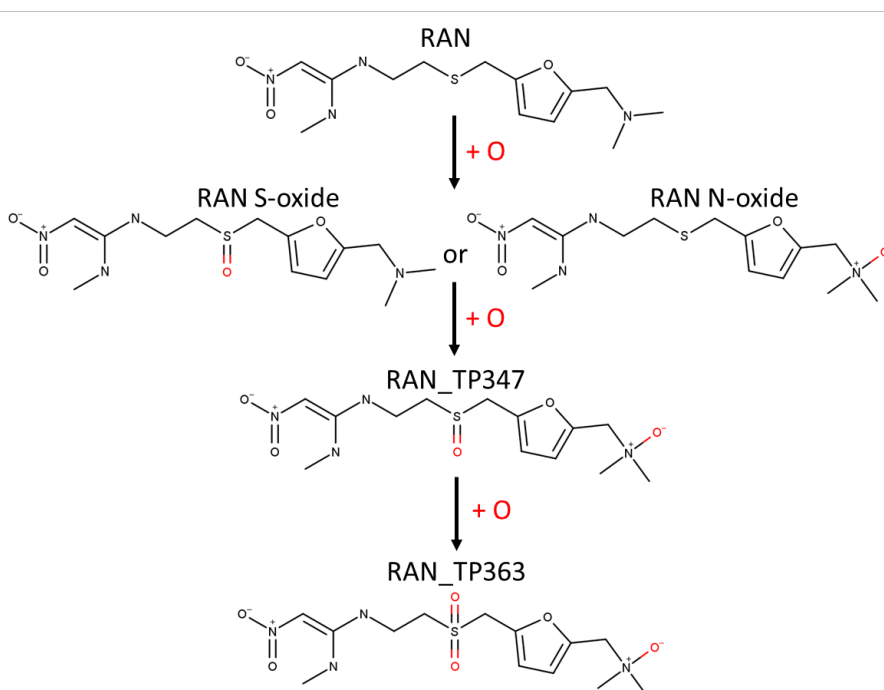


Figure III. 14. Proposed reaction pathways of ranitidine during PFA oxidation.

Another TP, with no addition of oxygen but a rearrangement of the aromatic ring, was detected at a low intensity in negative mode: RAN_TP345 (m/z 345.1240, formate adduct), potentially identified as a pyridinium derivative of RAN, as proposed by Carey et al. (1981) (Figure III. 15). A prior demethylation of RAN would be needed, which would require confirmation in the conditions of PFA oxidation.

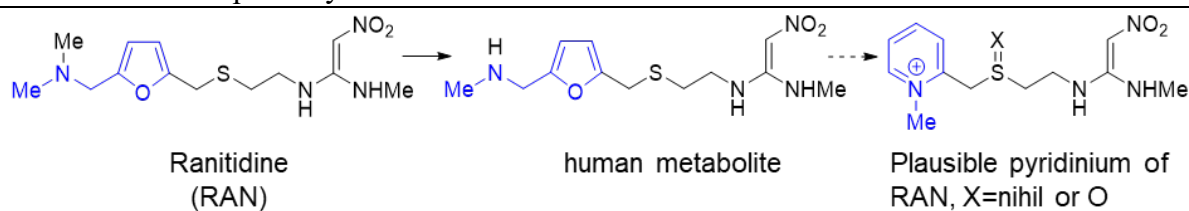


Figure III. 15. Plausible transformation mechanism of ranitidine in pyridinium of ranitidine (Carey et al., 1981).

The oxidation of SMX (m/z 254.0595) resulted in the detection of two TPs in positive mode, SMX_TP270 (m/z 270.0539) and SMX_TP268 (m/z 268.0382) (Figure III. 16). SMX_TP268 was confirmed up to the third level of confidence as 4-nitrososulfamethoxazole. Two molecular structures were proposed for SMX_TP270 (second level of confidence (Du et al., 2017; Kim et al., 2017)), both corresponding to hydroxylated SMX, either with the addition of an -OH group on the primary amine (SMX hydroxylamine, SMX_TP270a) or on the benzene ring (4-amino-3-hydroxy-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl)benzenesulfonamide, SMX_TP270b).

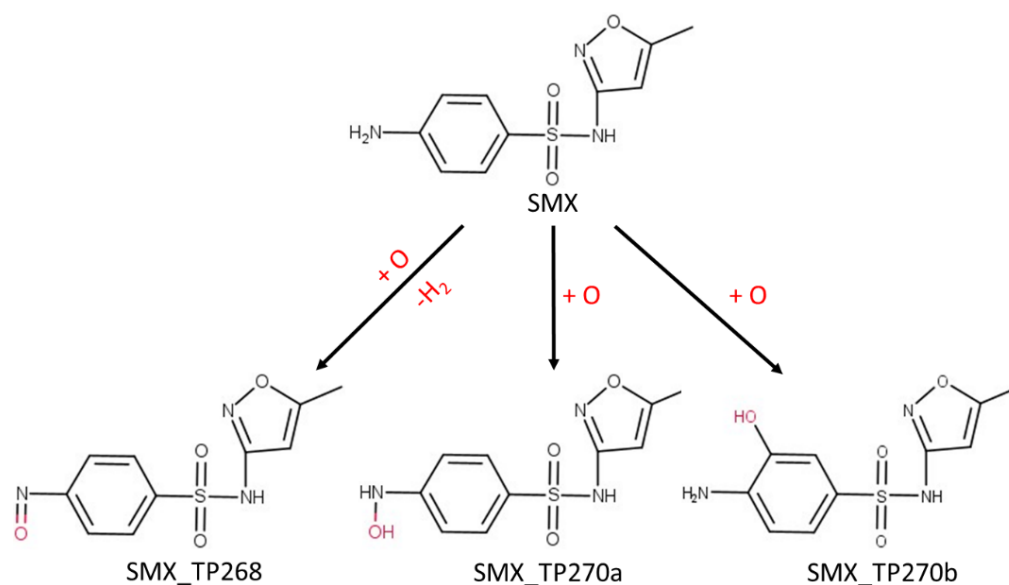


Figure III. 16. Proposed reaction pathway of sulfamethoxazole during PFA Oxidation.

Regarding other pharmaceuticals containing amine moieties, LID N-oxide (LID_TP251, m/z 251.1750) was identified as the main TP of LID (m/z 235.1804), as previously observed (Nihemaiti et al., 2022). Two TPs of FUR (m/z 329.0000) were identified in positive mode: saluamine (SAL, FUR_TP251, m/z 250.9882) and pyridinium of FUR (PoF, FUR_TP329, m/z 328.9991). The formation

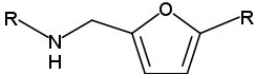
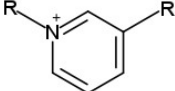
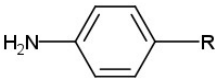
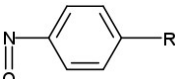
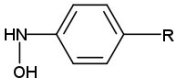
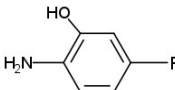
of pyridinium of FUR (no addition of oxygen but a rearrangement of the aromatic ring) was previously reported during anodic oxidation or with electro-Fenton process (Laurencé et al., 2014, 2011).

No TPs of DCF (m/z 296.0240) and CBZ (m/z 237.1021) were observed in these conditions, likely due to the low reactivity of these two pharmaceuticals with PFA. For ACT (m/z 152.0705), the formation of its dimer (ACT_TP301, m/z 301.1185) was observed after oxidation in positive mode. This dimer has also been reported in negative mode (m/z 299.1037) from the oxidation by δ -manganese dioxide (Kekes et al., 2020) or electrochemically (Nematollahi et al., 2009). The formation of dimers has also been reported from PAA oxidation of amino acids (Du et al., 2018).

For both model organic and pharmaceuticals, the addition of oxygen atoms on specific functional groups (such as thioether, thiol, tertiary amine) was the major mechanism observed, with N-oxides, S-oxides, or hydroxylated compounds being the main observed types of TPs (Table III. 3). Similar mechanisms were reported for PAA oxidation (Du et al., 2018; Emmons, 1957; Kim and Huang, 2021; Zhang et al., 2017) and ozonation (Christophoridis et al., 2016; Gulde et al., 2021) suggesting similar sites of attack by these three oxidants. This is also in accordance with the higher reactivity of compounds containing reduced-sulfur or amine molecular groups (parts II.3 and II.4). The TPs of SMX confirmed that aniline is a reactive site, even if its reactivity is very weak (considering the low consumption of PFA by SMX, sulfadiazine and aniline itself).

The TPs identified in this study were chemically similar to their parent compounds, and almost no TPs of lower mass could be detected. This indicates a low transformation effect of PFA even for the most reactive compounds (i.e., sulfur-containing compounds such as RAN, BZT or 3MP), leading to their low mineralization. This should however be confirmed with other analytical techniques to target smaller, more polar, or more volatile TPs (e.g., gas chromatography coupled to mass spectrometry). This low transformation of organic compounds, combined with the high selectivity of PFA towards specific organic moieties, suggests a low concern regarding the formation of numerous and toxic TPs during PFA disinfection, as compared to other oxidation processes.

Table III. 3. Reactive sites of the studied organic compounds with the possible pathways and produced transformation products for PFA oxidation, from the most reactive (1) to the least reactive (4) site (based on kinetic constants shown in Table III. 2).

Reactive site of studied organic compounds	Reactive site structure	Reaction mechanism	Possible oxidation byproducts (OBPs)
(1) Reduced-sulfur moiety (thiol and thioether) (e.g., 3MP, BZT, RAN)	R—SH R—S—R	O addition	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—S—OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—S—R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—S—R} \end{array}$
(2) Tertiary amine (e.g., LID, RAN)	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R—N—R} \end{array}$	O addition	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R—N}^+\text{—O}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$
(3) Furan ring with secondary amine at the benzylic position (e.g., FUR, demethylated RAN)		Ring rearrangement	
(4) Aniline (e.g., SMX)		O addition, Hydroxylation	  

N-oxides are known to be persistent and not biodegradable (Bourgin et al., 2018; Liu et al., 2022) and some aromatic N-oxides have been shown to induce genotoxicity or to be potential carcinogens (Chen and Zhang, 2013; Zou et al., 2009). The stability and persistence of other main TPs produced from PFA (S-oxide, sulfonyl compounds) should thus be evaluated to assess their potential impact in comparison to their parent molecules, as well as their respective toxicity.

III. CONCLUSION AND ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS

The increasing implementation of PFA disinfection units in WWTPs highlights the need to understand the effect of PFA on inorganic and organic compounds, as well as its behavior under various conditions (e.g., pH, presence of OM). Autodecomposition experiments revealed that PFA was more stable in acidic conditions compared to neutral or alkaline conditions. Conversely, the oxidation of DCF and LID was more effective in alkaline conditions. The influence of the deprotonated form of PFA (PFA^-) and its enhanced oxidation power while experiencing higher autodecomposition requires further investigation. Systematic PFA decomposition studies are still lacking to provide a comprehensive kinetic model that accurately reflects the behavior of PFA at various pH levels.

Major inorganic ions (such as ammonium, nitrite, bromide, chloride, and orthophosphate ions) did not consume PFA, indicating a low impact on the optimal dose of PFA to be used in WWTPs. PFA demonstrated a high selectivity towards specific organic moieties (e.g., reduced sulfur, tertiary amines), with apparent low transformation and mineralization of organic compounds, even for highly reactive ones (i.e., sulfur-containing compounds such as ranitidine, benzenethiol or 3-mercaptophenol). This suggests a low concern for the formation of numerous and toxic TPs. However, it is crucial to evaluate the stability, persistence and potential toxicity of S-oxides, sulfonyl, or N-oxides compounds in the environment to assess their impact compared to their parent molecules. The high selectivity of PFA towards reduced sulfur is also consistent with recent findings showing its high reactivity with cysteine and methionine, responsible for its specific disinfection properties (i.e., bacterial inactivation through accumulation in cells and intracellular oxidation) (J. Wang et al., 2023).

Due to the presence of TSS, OM and/or transition metals, pharmaceuticals were less effectively eliminated in real WW compared to PBS. The impact of TSS has been observed on PFA disinfection (Rocher and Azimi, 2021), but it would require further investigation regarding oxidation reactions, as well as the competition between OM and micropollutants.

Overall, PFA does not appear to be an efficient oxidant for the advanced treatment of micropollutants. Therefore, future research could focus on its activation (e.g., through irradiation or metals) to enhance the removal of organic compounds while still utilizing its advantages in disinfection.

**CHAPITRE IV– REMOVAL OF
PHARMACEUTICALS THROUGH UV-
C/PERFORMIC ACID ADVANCED OXIDATION
PROCESS: KINETICS AND IDENTIFICATION OF
REACTIVE SPECIES**

SOMMAIRE

CHAPITRE IV– REMOVAL OF PHARMACEUTICALS THROUGH UV-C/PERFORMIC ACID ADVANCED OXIDATION PROCESS: KINETICS AND IDENTIFICATION OF REACTIVE SPECIES.....	185
I. INTRODUCTION	191
II. RESULTS AND DISCUSSION	194
II.1 Peracid photolysis under UV-C irradiation.....	194
II.2 Quantification of OH• radicals during UV-C/PFA and UV-C/PAA.....	197
II.3 Kinetic rate constants of pharmaceuticals under UV-C/PFA in phosphate buffer solution	200
II.4 The role of reactive radicals in the degradation of pharmaceuticals under UV-C/PFA.	204
II.4.1 Identification of reactive species by Electron Paramagnetic Resonance (EPR).....	204
II.4.2 Contribution of reactive species to the degradation of pharmaceuticals by UV-C/PFA	207
II.5 Influence of the initial pH	210
II.6 Identification of oxidation transformation products in phosphate buffer solution...	213
II.7 Degradation of pharmaceuticals by UV-C/PFA in wastewater	215
II.8 Potential influence of dissolved organic matter in the degradation of pharmaceuticals by PFA and UV-C/PFA.....	217
III. ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE	222

Removal of pharmaceuticals through UV-C/Performic Acid advanced oxidation process: kinetics and identification of reactive species

Christelle Nabintu Kajoka¹, Stephan Brosillon², Corine Reibel³, Yacine Khadija Diop¹, Marcos Oliveira⁴, Vincent Rocher⁴, Ghassan Chebbo¹, Johnny Gasperi⁵, Julien Le Roux^{1,*}, submitted to Chemical Engineering Journal

1 LEESU, Ecole des Ponts, Univ Paris Est Creteil, F-94010 Creteil, France

2 IEM - Institut Européen des Membranes, Université de Montpellier, F-34090 Montpellier, France

3 ICGM-Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, F-34293 Montpellier cedex, France

4 SIAAP - Service Public de l'assainissement Francilien (SIAAP), Direction Innovation, F-92700 Colombes, France

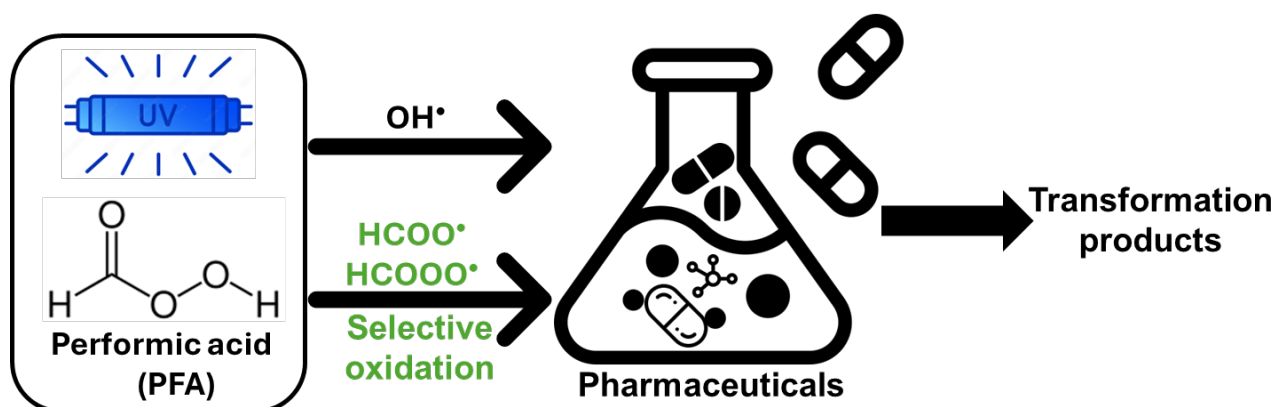
5 GERS-LEE - Laboratoire Eau et Environnement, Université Gustave Eiffel, F-44344 Bouguenais, France

*Corresponding author: Tel.: +33(0)182392080; e-mail: julien.le-roux@u-pec.fr

HIGHLIGHTS

- UV-C/performic acid (PFA) is an emerging efficient advanced oxidation process for the removal of pharmaceuticals.
- Singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) is generated via PFA autodecomposition and further amplified by UV-C/PFA.
- Hydroxyl (OH^\bullet) and peroxy (HCOO^\bullet and HCOOO^\bullet) radicals are the main reactive species under UV-C/PFA.
- OH^\bullet radicals produced under UV-C/PFA are primarily generated by the background H_2O_2 concentration in the PFA solution.

GRAPHICAL ABSTRACT



KEYWORDS

organic peracid, peracetic acid, performic acid, wastewater treatment, advanced oxidation processes, transformation products, UV-C photolysis

ABSTRACT

Performic acid (PFA), known for its disinfectant properties in wastewater treatment, has gained increased attention due to its high capacity to remove various microorganisms. Due to its limited oxidation capacity against various micropollutants in wastewater, this study explores the activation of PFA via UV-C photolysis to investigate the degradation kinetics of six pharmaceuticals (lidocaine, furosemide, sulfamethoxazole, diclofenac, acetaminophen, and carbamazepine). The synergy of UV-C photolysis with PFA has proven highly effective, resulting in an advanced oxidation process that significantly enhances the removal of persistent pharmaceuticals compared to PFA alone. For instance, diclofenac, acetaminophen, and sulfamethoxazole, initially unreactive with PFA, were entirely degraded in less than ten minutes under UV-C/PFA in a phosphate buffer solution. This enhanced reactivity is attributed to the generation of various reactive species, including hydroxyl (OH^\bullet) and peroxy (HCOO^\bullet and HCOOO^\bullet) radicals, as confirmed by electron paramagnetic resonance analysis, with OH^\bullet radicals primarily originating from the background H_2O_2 concentration in the PFA solution. While UV-C/PFA was not producing a higher quantity of OH^\bullet radicals compared to UV-C/ H_2O_2 , it demonstrates distinct advantages due to the selective contribution of peroxy radicals to the degradation of several pharmaceuticals. As previously observed for PFA alone, pH levels affect the reactivity of pharmaceuticals under UV-C/PFA, as distinct oxidation mechanisms were observed within the pH range of 2.0 to 11.0. Overall, UV-C/PFA yields transformation products of lower molar mass compared to PFA oxidation, thus potentially leading to a higher mineralization compared to PFA oxidation. In WW effluent, all pharmaceuticals showed enhanced degradation with UV-C/PFA compared to PFA alone. However, removal rates were slightly lower than expected, primarily due to scavenging effects from unidentified WW constituents.

I. INTRODUCTION

Surface water quality is increasingly being degraded due to microbiological and chemical pollution from wastewater (WW). Indeed, conventional WW treatment plants (WWTPs) were not designed to eliminate efficiently this type of pollution, which has sparked interest in implementing additional (chemical or physical) treatments to improve the quality of discharged WW. Chlorine and ozone are oxidants commonly used to eliminate microorganisms and micropollutants from water and WW. However, they can also react with organic and inorganic compounds in water and generate disinfection by-products (DBPs) under certain conditions, such as trihalomethanes, haloacetic acids, and N-nitrosamines for chlorination (Le Roux et al., 2011), and bromate, N-oxides (Kharel et al., 2020), and sulfoxides (B. Zhang et al., 2021) in the case of ozonation. Some of these DBPs are known to be cytotoxic or genotoxic (Plewa et al., 2008), and some can even be carcinogenic (Mitch et al., 2003).

Peracids, specifically performic and peracetic acids (PFA and PAA, respectively), are gaining increased attention as alternative disinfectants. Both peracids are of emerging concern, with PAA which has been more studied due to its commercial availability as a ready-to-use solution. Recently, PFA has been increasingly used and documented due to its effectiveness against a wide range of microorganisms, including bacteria, viruses, spores, antibiotic-resistant bacteria, mycobacteria, and microscopic fungi (Campo et al., 2020; Gehr et al., 2009; Karpova et al., 2013). In addition, its effectiveness in inactivating two regulated indicator bacteria for bathing water quality, namely *Escherichia coli* and *Enterococcus*, as indicated by the EU Bathing Waters Directive (2006/7/EC), has been demonstrated in primary (Gehr et al., 2009), secondary (Ragazzo et al., 2020), and tertiary (Luukkonen et al., 2015) WW treatment, as well as in combined sewer overflow (CSO) reservoirs (Chhetri et al., 2015, 2014). PFA and PAA are also used because they form very few DBPs compared to traditional disinfectants (Guzzella et al., 2004; Karpova et al., 2013; Luukkonen et al., 2015) and are easy to implement technically (Kitis, 2004). As described previously (Gehr et al., 2009), due to its instability, PFA is produced on-site both at laboratory or industrial scale through a catalyzed reaction (the addition of sulfuric acid) between hydrogen peroxide (H_2O_2) and formic acid (FA). The resulting solution is an equilibrium mixture of FA, water, and two oxidants, PFA and H_2O_2 .

Although PFA has been tested and used as a new WW disinfectant at full-scale in Europe (Ragazzo et al., 2020; Rocher and Azimi, 2021), its ability to eliminate organic micropollutants (OMPs) that are consistently present in WW and known to have adverse effects (Boxall, 2004; Teodosiu et al., 2018) has been scarcely investigated. For instance, the oxidation of 60 mg.L^{-1} of bisphenol-A (BPA) spiked in deionized water by 20 mg.L^{-1} of PFA did not result in BPA degradation within 1 hour of the reaction (Luukkonen et al., 2015). Moreover, Gagnon et al., (2008) previously demonstrated the poor removal (< 8%) of eight pharmaceuticals (six parent compounds: clofibrac acid, ibuprofen, naproxen, triclosan, carbamazepine, diclofenac, and two metabolites: salicylic acid and 2-hydroxy-ibuprofen) from primary-treated WW by PFA. Additionally, Ragazzo et al., (2020) found that PFA had a weak oxidation power towards organic substances commonly found in WW, such as phenols at PFA doses about $0.7\text{-}1.4 \text{ mg.L}^{-1}$ and reaction times of 14-30 min or with hormones like estrone at doses about $2\text{-}20 \text{ mg.L}^{-1}$ and within 30 min of reaction. More recently, Nabintu Kajoka et al., (2023) studied the removal of model organic compounds and pharmaceuticals by PFA in batch reactors, revealing the selective reactivity of PFA. This study showed the high reactivity of PFA with reduced-sulfur moieties (total removal of ranitidine, 3-mercaptophenol, and benzenethiol in less than 1 min in a phosphate buffer solution) and deprotonated nitrogen-containing compounds (lidocaine) in both phosphate buffer solution and real WW. However, based on the lower reactivity of most pharmaceuticals, this study also showed that PFA is generally a weaker oxidant compared to common oxidants such as ozone or PAA.

In order to increase the removal rate of recalcitrant PFA pharmaceuticals, PFA can be activated to generate reactive species through an advanced oxidation processes (AOP) as previously investigated for another peracid (PAA), through UV-C irradiation (Xiuwei Ao et al., 2021; Cai et al., 2017; Hollman et al., 2020) and various metals such as cobalt (Kim et al., 2020) or reduced iron (Kim et al., 2019). These prior investigations with PAA demonstrated increased organic compound removal through the generated PAA-based AOP, and this high removal was attributed to the production of reactive radical species such as hydroxyl and peroxy radicals. Similarly, PFA activation can be achieved through different methods, for instance, the activation by UV-C irradiation to generate a PFA-based AOP. The activation of PFA by UV-C irradiation to generate a PFA-based AOP (i.e., UV-C/PFA system)

generates a background AOP (UV-C/H₂O₂) due to the H₂O₂ concentration always present in the PFA solution (~ 19.5% w/w). The impact of this background AOP on the removal of pharmaceuticals under UV-C/PFA needs investigation, as the background H₂O₂ is typically considered as a residue, not an oxidant, in the PFA disinfection systems.

Therefore, the reactivity of pharmaceuticals was investigated for the first time with PFA coupled with UV-C photolysis. More specifically, the study aimed to 1) evaluate the peracid photolysis, the produced reactive species and the role of the background H₂O₂ concentration in the production of these reactive species, 2) determine the kinetic rate constants for the degradation of six pharmaceuticals oxidized by UV-C/PFA in phosphate buffer solution, 3) identify the organic radical species produced through the UV-C/PFA AOP and assess their specific contributions to the removal of lidocaine, diclofenac and acetaminophen, i.e., determine the specific contribution of PFA to radicals production in addition to that of H₂O₂, 4) investigate the influence of initial pH on the reaction kinetics and degradation mechanisms of two pharmaceuticals: one PFA-reactive compound (lidocaine) and a non-reactive one (diclofenac), 5) investigate the removal rates of the pharmaceuticals in wastewater effluent by UV-C/PFA.

More specifically, the study aimed to 1) evaluate the peracid photolysis, the related produced reactive species and the role of the residual H₂O₂ concentration in the production of these reactive species, given that PFA and PAA always contain different amount of H₂O₂, 2) determine the kinetic degradation rate constants of six pharmaceuticals oxidized under UV-C/PFA in phosphate buffer solution, 3) identify the possible organic radical species produced through the UV-C/PFA AOP and assess their specific contributions to the removal of lidocaine, diclofenac and acetaminophen 4) determine the impact of the initial pH on the reaction kinetics and mechanisms of lidocaine and diclofenac, 5) investigate the removal rates of the pharmaceuticals in WW effluent by UV-C/PFA.

To the best of the authors' knowledge, this study is among the first to highlight the benefits of coupling PFA with UV-C irradiation for removing pharmaceuticals in wastewater.

II. RESULTS AND DISCUSSION

II.1 Peracid photolysis under UV-C irradiation

To better understand the degradation of pharmaceuticals by UV-C/PFA, the photolysis of PFA at 254 nm was first studied at varying pH levels, using a UV-C lamp fluence of 0.32 mW/cm² (equivalent to 9.24×10^{-8} Einstein.L⁻¹.s⁻¹ according to the conversion calculation of Sun et al., (2014)). The photolysis of PAA at 254 nm was also conducted for comparison purposes. A preliminary experiment conducted by adding the peracid to DI water without pH regulation, showed that the pH levels of the solution dropped to 3.8 for PFA and 5.9 for PAA. In experiments conducted in PBS (10 mM), the pH was regulated to 7.1 and 7.7, and the final pH, measured at the end of each experiment, exhibited less than 0.5 units of fluctuation.

In our previous study (Nabintu Kajoka et al., 2023) we highlighted that autodecomposition of peracid followed first-order kinetics. In the present study, across all studied pH levels, PFA decomposition involved both autodecomposition and photolysis. In DI water at pH 3.8 (Figure IV. 1a), the photolysis rate constant for PFA was $1.23 \pm 0.03 \times 10^{-1}$ min⁻¹, while in PBS at pH levels 7.1 and 7.7, it was $6.34 \pm 1.22 \times 10^{-1}$ and $5.79 \pm 0.45 \times 10^{-1}$ min⁻¹, respectively. Compared to PFA autodecomposition, photolysis increased PFA decay by a factor of 9 to 14 at the three tested pH levels (k_{PFA} of autodecomposition = $8.74 \pm 0.12 \times 10^{-3}$ min⁻¹ in DI water at pH 3.8, and $6.68 \pm 0.4 \times 10^{-2}$ and $6.46 \pm 0.5 \times 10^{-2}$ min⁻¹ in PBS respectively at pH 7.1 and 7.7, Nabintu Kajoka et al., (2023)).

On the other hand, in the case of PAA (Figure IV. 1b), for acidic conditions (resulting from the addition of PAA to DI water, inducing a pH level of 5.9), PAA photolytic decomposition mostly relied on autodecomposition, with a rate constant value ($k_{\text{photolysis}} = 3.30 \times 10^{-3}$ min⁻¹) closely aligned with the previously observed value for autodecomposition at the same pH ($k_{\text{autodecomposition}} = 3.60 \times 10^{-3}$ min⁻¹, Nabintu Kajoka et al., (2023)). However, in neutral and alkaline conditions (PBS at pH 7.1 and 7.7), both autodecomposition and photolysis contributed to PAA decomposition, with $k_{\text{photolysis}}$ values of 1.55×10^{-2} min⁻¹ and 2.00×10^{-2} min⁻¹, respectively. These values were approximately 5 times higher

than that reported for PAA autodecomposition at pH 7.7 ($k_{\text{autodecomposition}} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, Nabintu Kajoka et al., (2023)).

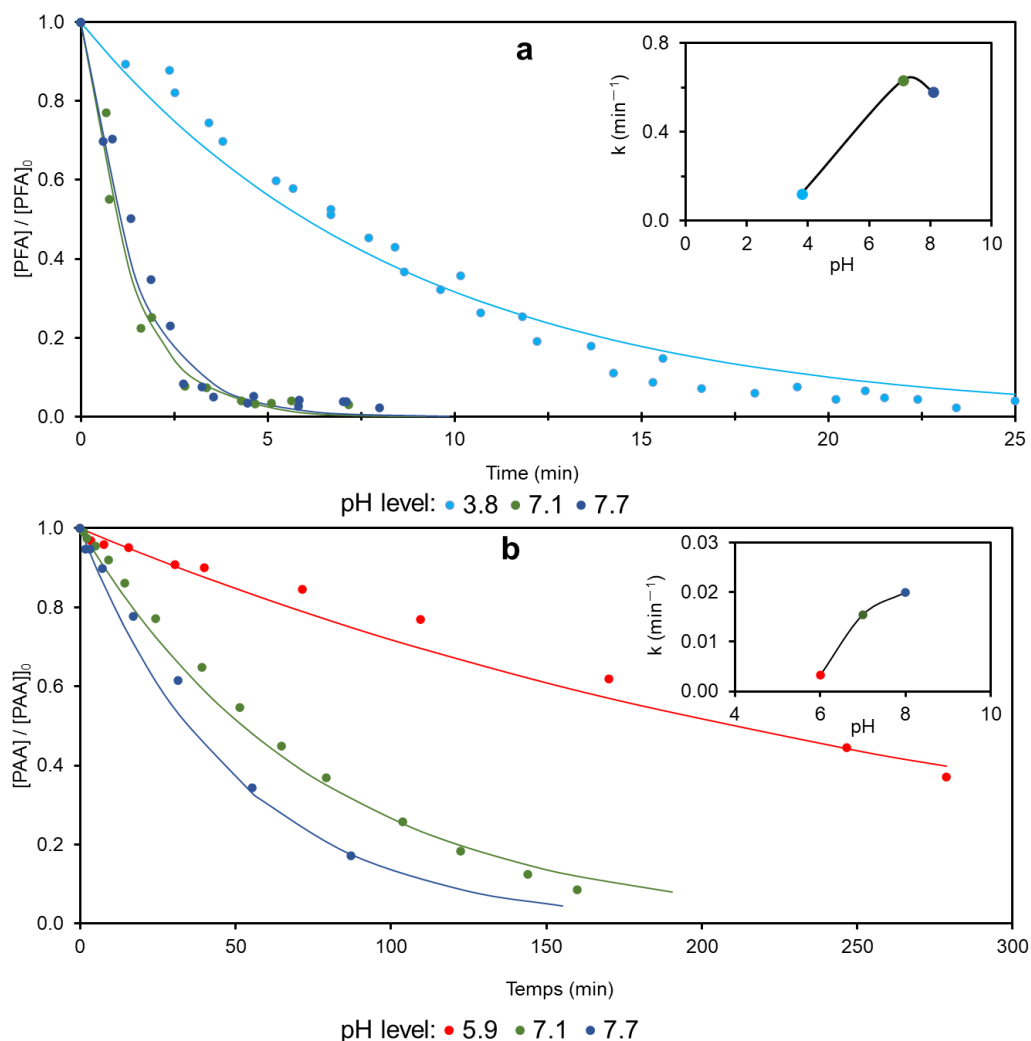


Figure IV. 1. Photolytic decomposition of PFA (a) and PAA (b) in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at various initial pH levels, except at pH 3.8 and 5.9, representing the photolytic decomposition of PFA and PAA, respectively, in DI water without pH control. $[PFA \text{ ou } PAA]_0 = 1.8 \pm 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ (equivalent to 29 μM of PFA and 23 μM of PAA).

The rate constants for both PFA and PAA photolysis exhibited a similar trend to that of autodecomposition, with degradation occurring approximately 5-6 times faster under neutral and alkaline pH conditions when compared to acidic conditions (Figure IV. 1). The higher UV-C photolysis rate constants observed for PFA in neutral and alkaline pH conditions can be attributed to its increased UV absorption at $\lambda = 254 \text{ nm}$ in alkaline conditions ($\epsilon_{\text{PFA}} = 11.93 \pm 0.31 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ at pH

9.2) compared to that in acidic conditions ($8.57 \pm 0.13 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ at pH 3.8) and the potential consumption of PFA by bicarbonate (data not shown).

For PAA, the molar absorption coefficient values at $\lambda = 254 \text{ nm}$ in acidic ($\epsilon_{\text{PAA}} = 7.8 \pm 0.42 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ at pH 5.9) and alkaline ($7.35 \pm 0.40 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ at pH 9.2) conditions were quite similar. It is worth noting that the ϵ_{254} value obtained for PAA in acidic conditions closely matched literature values of $8.0 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, whereas the value in alkaline conditions ($7.35 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) was notably lower than the reported value of $41.6 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Cai et al., 2017). The ϵ_{PAA} values calculated in acid and alkaline conditions were similar despite the higher $k_{\text{photolysis}}$ obtained for PAA in alkaline conditions (Figure IV. 1). Moreover, the $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ at $\lambda = 254 \text{ nm}$ was determined to be $18.72 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, in accordance with the literature ($18.54 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, Cai et al., (2017)).

In summary, the degradation of peracids during UV-C photolysis primarily involves autodecomposition, direct photolysis, and the potential reactions with reactive radicals formed in the system. Identifying and understanding their respective contributions necessitates further investigation (part II.3). The high photolytic degradation of peracids (PFA and PAA) observed under neutral and alkaline pH conditions may also be influenced by the presence of hydroxide ions (OH^-), which could interact with the produced radicals as already observed for hydroxyl (OH^\bullet , (Deng et al., 2022)) and persulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, (Liu et al., 2016)) radicals.

However, PFA exhibited greater photolysis degradation compared to PAA, despite both having nearly the same decomposition activation energy: $95.4 \text{ KJ}.\text{mol}^{-1}$ for PFA (Sun et al., 2011) and $92.1 \text{ KJ}.\text{mol}^{-1}$ for PAA (Yuan et al., 1997a). The higher photolytic degradation rate constants for PFA compared to PAA can be attributed to the elevated concentration of H_2O_2 in the PFA solution ($1.78 \mu\text{M}$ H_2O_2 per μM of PFA solution and $0.36 \mu\text{M}$ H_2O_2 per μM of PAA solution). This high H_2O_2 concentration leads to greater production of OH^\bullet radicals (part II.2), subsequently accelerating the photolytic decomposition. This has been confirmed by the high apparent quantum yield of PFA ($34.83 \text{ mol}.\text{Einstein}^{-1}$, pH 3.8) compared to that of PAA ($1.11 \text{ mol}.\text{Einstein}^{-1}$, pH 5.9). In addition, the apparent PAA quantum yield (without any radical quencher) is close to the reported literature values in acidic conditions of $1.20 \text{ mol}.\text{Einstein}^{-1}$ (Cai et al., 2017) or $0.88 \text{ mol}.\text{Einstein}^{-1}$ (Zhang and Huang,

2020). These quantum yields exceeding unity suggest the occurrence of radical chain reactions upon UV-C irradiation of PFA and PAA.

II.2 Quantification of OH• radicals during UV-C/PFA and UV-C/PAA

AOPs are based on the production of reactive species, including OH• radicals, which are known to enhance the reactivity of OMPs that are recalcitrant to conventional oxidation processes. This section aimed to investigate the possibility of generating OH• radicals by coupling UV-C photolysis with PFA (UV-C/PFA), as previously demonstrated for PAA (UV-C/PAA) (Cai et al., 2017; Zhang and Huang, 2020) and to determine the optimal PFA concentration for subsequent experiments. OH• radicals are known for their non-selectivity and high oxidation efficiency towards numerous micropollutants (Yang et al., 2014), owing to their high redox potential of 2.80 V/ESH (Paillard et al., 1988), and can be easily measured with probe compounds. (Paillard et al., 1988; Yang et al., 2014). OH• radicals were indirectly quantified using pCBA as the probe compound ($k_{\text{pCBA}/\text{OH}\cdot} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, Rosenfeldt & Linden, (2007)), because previous studies have demonstrated that pCBA cannot be oxidized by organic radicals produced in PAA-based AOPs (Chen et al., 2019; J. Wang et al., 2021).

In the first experiment, pCBA (1 μM) was oxidized by UV-C/PFA using four PFA concentrations: 16, 161, 500, and 806 μM (equivalent to 1, 10, 31, and 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) under a UV-C fluence of $0.50 \pm 0.01 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ($2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). These PFA concentrations corresponded to approximately equivalent mass concentrations of H_2O_2 (29, 288, 892, and 1 439 μM , equivalent to 1, 10, 30, and 49 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Figure IV. 2 demonstrates that the degradation of pCBA, which serves as an indicator of OH• radical production, exhibited an increase as the PFA concentration increased from 16 to 500 μM , after which the kinetic constant stabilized up to 806 μM . This increase in OH• radical production can be linked to the simultaneous increase of both PFA and background H_2O_2 . However, the stabilization of OH• radical production at higher PFA concentrations ($> 500 \mu\text{M}$) can be attributed to scavenging effects resulting from potential side reactions between PFA or background H_2O_2 and the generated reactive radicals, including OH• and others. This phenomenon is comparable to that occurring in the UV-

C/H₂O₂ and UV-C/PAA processes (considering its UV-C/H₂O₂ background AOP), where high oxidant concentrations (e.g., > 0.59 mM of H₂O₂ or 0.10 mM of PAA) can act as active scavengers.

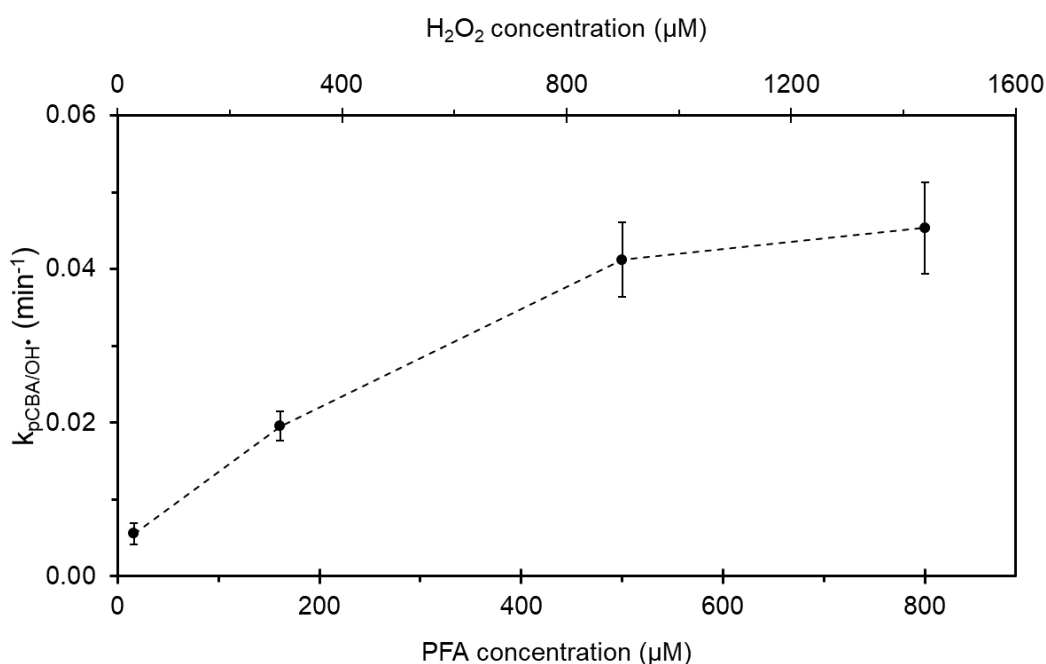


Figure IV. 2. Effect of PFA concentration on the rate constant of pCBA degradation by UV-C/PFA. Experimental conditions: [pCBA]₀ = 1 μM in phosphate buffer solution (10 mM, pH 7.0), [PFA]₀ = 16 to 806 μM, [H₂O₂]₀ = 29 to 1 439 μM, 30 min of reaction, UV-C fluence = 0.50 mW/m² = 2.33 ± 0.03 × 10⁻⁷ Einstein.L⁻¹.s⁻¹.

Indeed, H₂O₂ and PAA are renowned for their strong reactivity with OH• radicals, with rate constants of k_{H₂O₂/OH•} of 2.7 × 10⁷ M⁻¹.s⁻¹ (Buxton et al., 1988; Miklos et al., 2018) and k_{PAA/OH•} of 9.3 ± 0.3 × 10⁸ M⁻¹.s⁻¹ (Zhang et al., 2020), respectively, often leading to the formation of less reactive radicals such as HO₂• in the case of H₂O₂ (Can-Güven et al., 2022; Liao et al., 2016). As an increase in PFA concentration leads to an increase in H₂O₂ concentration (in the same ratio), it is worth considering the existence of an optimal H₂O₂ concentration in the UV-C/PFA process, as it has been observed in other AOPs such as UV-C/H₂O₂ (Liao et al., 2016; Qiu et al., 2019) or ozone/H₂O₂ (Chen and Wang, 2021). This excess of H₂O₂ concentration might be photon flux dependent and could potentially lead to the consumption of the produced OH• radicals, subsequently decreasing OH• radical yield. Therefore, 500 μM of PFA (containing 892 μM of H₂O₂) was chosen as the optimal concentration for OH• radical production in the subsequent experiments. Another goal was to find out

if PFA itself can generate OH^\bullet radicals in addition to the background H_2O_2 concentration present in the UV-C/PFA/ H_2O_2 system (and called UV-C/PFA for simplicity), which would provide an additional advantage compared to the common AOP UV-C/ H_2O_2 . The production of OH^\bullet radicals was thus compared between the UV-C/peracid and UV-C/ H_2O_2 systems with equivalent H_2O_2 concentrations.

Control experiments without UV-C irradiation provided conclusive evidence that PFA and PAA autodecomposition do not result in OH^\bullet radical production (Figure IV. 3a) since there was no decomposition of pCBA in the presence of PFA or PAA alone. This finding directly contradicts the assumption made in the literature that peracid disinfection relies on a radical mechanism involving species such as OH^\bullet radicals (Gehr et al., 2009; Karpova et al., 2013; Lubello et al., 2002; Luukkonen et al., 2015; Shi and Li, 2007).

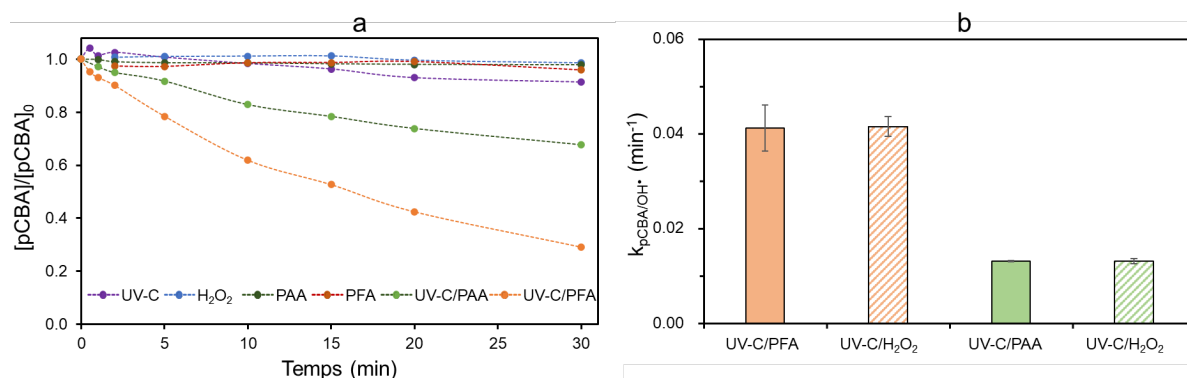


Figure IV. 3. Rate constants of pCBA degradation by UV-C photolysis, H_2O_2 , PAA, PFA, UV-C/PAA, and UV-C/PFA (a), contribution of H_2O_2 on OH^\bullet radical production in UV-C/peracid system (through UV-C/ H_2O_2 at equivalent concentrations of H_2O_2). $[\text{pCBA}]_0 = 1 \mu\text{M}$ in phosphate buffer solution (10 mM, pH 7.0), $[\text{PFA}]_0 = 500 \mu\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 892 \mu\text{M}$, 30 min of reaction, UV-C fluence = $0.50 \pm 0.01 \text{ mW/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

The comparison of OH^\bullet radicals production between UV-C/PFA and UV-C/PAA (Figure IV. 3b) at concentrations of 31 mg.L^{-1} of peracids (equivalent to $500 \mu\text{M}$ of PFA and $408 \mu\text{M}$ of PAA), demonstrated a significantly higher pCBA degradation kinetic constant for UV-C/PFA (orange) compared to UV-C/PAA (green). The experiments conducted with pure H_2O_2 at the same H_2O_2 background concentrations present in PFA or PAA solutions (i.e., $892 \mu\text{M}$ and $147 \mu\text{M}$, respectively) showed that the production of OH^\bullet radicals in the UV-C/ H_2O_2 system was comparable to that in the

UV-C/PFA or UV-C/PAA systems (Figure IV. 3b). The ratio between the kinetic rate constants for pCBA degradation under UV-C/PFA and UV-C/PAA is 4, which closely matches with the ratio between the background concentrations of H₂O₂ in peracids, equivalent to 6. This indicates that the OH• radicals in the UV-C/PFA or UV-C/PAA systems are primarily derived from the photolysis of H₂O₂ background concentration present in the peracid solution, contrary to what has been suggested in the literature (i.e., production of OH• radicals during UV-C/PAA from PAA photolysis, (Zhang et al., 2020)). If PAA or PFA can indeed produce OH• radicals, they are present in negligible quantities compared to what is produced by the background H₂O₂ concentration. To the best of our knowledge, this is the first time H₂O₂ contribution in UV-C/PFA or UV-C/PAA systems has been evidenced in terms of OH• radical production. For the same peracid concentration, as the concentration of H₂O₂ is higher in PFA (~ 20% w/w) than in PAA (~ 4% w/w) solutions, pCBA was highly degraded in UV-C/PFA compared to the UV-C/PAA system, due to the higher production of OH• radicals in the former system. These experiments however emphasize the need to identify other potential reactive radicals produced by PFA (part II.4.1), as already evidenced for PAA when activated by UV-C photolysis (Cai et al., 2017; Zhang et al., 2020; Zhang and Huang, 2020).

II.3 Kinetic rate constants of pharmaceuticals under UV-C/PFA in phosphate buffer solution

Six pharmaceuticals (lidocaine (LID), furosemide (FUR), sulfamethoxazole (SMX), diclofenac (DCF), acetaminophen (ACT), carbamazepine (CBZ)) at 1 μM were oxidized by UV-C/PFA (500 μM of PFA with a UV-C fluence of 0.50 mW/cm² equivalent to $2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7}$ Einstein.L⁻¹.s⁻¹) in PBS (10 mM, pH 7.0). These pharmaceuticals were selected due to their consistent detection in Parisian WW discharges (Guillosoy, 2019), and they had previously been examined for oxidation by PFA (Nabintu Kajoka et al., 2023). Therefore, it was essential to assess how UV-C/PFA treatment could enhance their reactivity, since, apart from LID and FUR, the remaining four pharmaceuticals exhibited lower reactivity with PFA. The plot of ln([pharmaceutical]/[pharmaceutical]₀) vs. time resulted in a straight line (data not shown), confirming that the photolytic degradation of pharmaceuticals by UV-C/PFA followed first-order kinetics. After 5 min of reaction time, FUR, SMX, DCF, and ACT exhibited degradation yields ≥ 80%, whereas only 45% of LID was degraded. CBZ displayed the lowest reactivity, with a degradation yield of less than 4%. The UV-C/PFA kinetic rate constants for

all six pharmaceuticals ranged from $4.76 \pm 0.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for CBZ to $5.45 \pm 0.09 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ for ACT (Table IV. 1). In comparison to the apparent kinetic rate constants of these pharmaceuticals when oxidized with PFA alone (Table IV. 1, data obtained from Nabintu Kajoka et al., (2023)), the $k_{\text{UV-C/PFA}}$ values were approximately 22 to 171 times higher than k_{PFA} , except for LID, whose $k_{\text{UV-C/PFA}}$ was only 1.2 times higher than k_{PFA} . This increased reactivity of pharmaceuticals with UV-C/PFA is likely attributed to the generation of various secondary oxidants resulting from the activation of PFA. As UV-C/H₂O₂ is the primary source of OH• radicals (part II.2) in the UV-C/peracid system, a supplementary experiment was conducted by substituting PFA with pure H₂O₂ at the same concentration as that found in the PFA solution (892 μM of H₂O₂ in 500 μM of PFA solution) to investigate its contribution to the degradation of pharmaceuticals. For all the investigated pharmaceuticals, the $k_{\text{UV-C/PFA}}/k_{\text{UV-C/H}_2\text{O}_2}$ ratios ranged from 1.2 (CBZ) to 14.9 (FUR), indicating that, apart from the OH• radicals generated from the background H₂O₂ concentration, other reactive species played a more significant role in the degradation of these pharmaceuticals. These additional reactive species reacted selectively with some pharmaceuticals, such as FUR, ACT, LID, and SMX, while showing lower reactivity towards CBZ and DCF (as evidenced by their low $k_{\text{UV-C/PFA}}/k_{\text{UV-C/H}_2\text{O}_2}$ ratio, Table IV. 1). Since OH• radicals are known for their non-selectivity, if they were the sole secondary oxidants generated by UV-C/PFA, the k_{obs} for all pharmaceuticals would likely be within the same order of magnitude. Interestingly, among the four pharmaceuticals, FUR exhibited the most pronounced reactivity with these additional reactive species (14.9 times higher than with OH• radicals). For the two pharmaceuticals that showed high reactivity with UV-C/PFA compared to PFA alone but had a low $k_{\text{UV-C/PFA}}/k_{\text{UV-C/H}_2\text{O}_2}$ ratio (DCF and CBZ), their increased reactivity may be attributed to the presence of OH• radicals or to direct UV-C photolysis. Therefore, a control experiment with UV-C photolysis alone was conducted with the six pharmaceuticals and revealed kinetic rate constants ($k_{\text{UV-C}}$) varying between $1.35 \pm 0.26 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for CBZ and $2.91 \pm 0.03 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ for DCF. The $k_{\text{UV-C}}$ values of DCF, SMX, and FUR were close to their $k_{\text{UV-C/H}_2\text{O}_2}$, indicating that direct UV-C photolysis played a major role in their degradation compared to OH• radicals produced from UV-C/H₂O₂ ($k_{\text{UV-C/H}_2\text{O}_2}/k_{\text{UV-C}}$ ratio of 1.0, 1.1, and 1.3, respectively). As direct UV-C photolysis can also generate OH• radicals, the degradation of these compounds could be indirectly attributed to these OH• radicals (further quenching experiments are needed to explore this hypothesis, part II.4.2). The

experiment also confirmed that CBZ degradation was due to the presence of OH• radicals and not to direct UV-C photolysis ($k_{UV-C/H_2O_2}/k_{UV-C}$ ratio of 30.3). In addition to the contribution of direct UV-C photolysis to the degradation of DCF, SMX and FUR, the $k_{UV-C/PFA}/k_{UV-C}$ ratio of the three compounds (1.6, 2.8 and 18.8, respectively), revealed that they were also degraded by additional reactive radicals (especially FUR). Such reactive species may thus play an important role in the degradation of pharmaceuticals even though they seem very selective. The $k_{UV-C/PFA}$ of LID exceeded its k_{PFA} by 20% and this heightened reactivity was primarily attributed to the additional reactive species rather than OH• radicals ($k_{UV-C/PFA}/k_{UV-C/H_2O_2}$ ratio of 4.1) and did not rely on UV-C photolysis ($k_{uv-c}/PFA/k_{uv-c} = 788.5$).

There is no literature available about UV-C/PFA process, but Cai et al., (2017), studied the reactivity of six pharmaceuticals, including DCF and CBZ, with UV-C/PAA, and found kinetic rate constants of 1.38 ± 0.03 and $8.25 \pm 0.31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectively, which were considerably higher than the values for UV-C/PFA ($4.76 \pm 0.85 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ and $4.76 \pm 0.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively). This difference may be attributed to the significantly higher UV-C intensity used in the study by Cai et al., (2017) ($2.12 \times 10^{-6} \text{ Einstein.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) compared to that employed in the present study ($3.40 \pm 0.05 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), which likely resulted in a higher production of reactive radicals and/or also higher photolysis rates. Another study reported a k_{obs} of $\sim 0.11 \text{ min}^{-1}$ for DCF with UV-C/PAA, using a high light intensity (2.1 mW/cm^2 equivalent to $9.73 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Zhang et al., 2020)).

We can conclude that all pharmaceuticals were influenced by the produced reactive species, either OH• radicals (based on $k_{UV-C/H_2O_2}/k_{UV-C}$ in this order: LID > ACT > FUR > CBZ > DCF, with the last two compounds being less impacted), or by additional reactive species, unidentified as of present knowledge (based on the $k_{UV-C/PFA}/k_{UV-C/H_2O_2}$ ratio: FUR > ACT > LID > SMX > DCF ~ CBZ). Therefore, the oxidation of pharmaceuticals by UV-C/PFA is a complex process, is molecule-dependent, and includes direct UV-C photolysis, oxidation by PFA alone, H₂O₂ photolysis, and in some cases, oxidation by various reactive species, including OH• radicals. This experiment highlights the need to further investigate the identity and the contribution of these reactive species produced during UV-C/PFA (part II.4).

Table IV. 1: Pseudo-first-order rate constant (k_{obs} , min^{-1}) of pharmaceuticals under PFA (data from Nabintu Kajoka et al., (2023)), UV-C/PFA, UV-C/ H_2O_2 , and UV-C alone (this work).

Compounds	k_{PFA}	$k_{UV-C/PFA}$	k_{UV-C/H_2O_2}	k_{UV-C}	$\frac{k_{UV-C/PFA}}{k_{PFA}}$	$\frac{k_{UV-C/PFA}}{k_{UV-C/H_2O_2}}$	$\frac{k_{UV-C/PFA}}{k_{UV-C}}$	$\frac{k_{UV-C/H_2O_2}}{k_{UV-C}}$
LID	$(9.30 \pm 0.90) \times 10^{-2}$	$(1.08 \pm 0.06) \times 10^{-1}$	$(2.64 \pm 0.47) \times 10^{-2}$	$(1.37 \pm 0.34) \times 10^{-4}$	1.2	4.1	788.5	193.1
FUR	$(1.19 \pm 0.51) \times 10^{-2}$	$(3.76 \pm 0.9) \times 10^{-1}$	$(2.52 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	$(2.01 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	31.5	14.9	18.8	1.3
SMX	$(4.00 \pm 0.73) \times 10^{-3}$	$(3.33 \pm 0.47) \times 10^{-1}$	$(1.14 \pm 0.18) \times 10^{-1}$	$(1.19 \pm 0.01) \times 10^{-1}$	83.3	2.9	2.8	1.0
DCF	$(3.95 \pm 1.09) \times 10^{-3}$	$(4.76 \pm 0.85) \times 10^{-1}$	$(3.30 \pm 0.42) \times 10^{-1}$	$(2.91 \pm 0.03) \times 10^{-1}$	120.4	1.4	1.6	1.1
ACT	$(3.20 \pm 0.67) \times 10^{-3}$	$(5.45 \pm 0.09) \times 10^{-1}$	$(9.40 \pm 1.68) \times 10^{-2}$	$(1.57 \pm 0.23) \times 10^{-3}$	170.5	5.8	346.5	59.7
CBZ	$(2.12 \pm 0.32) \times 10^{-4}$	$(4.76 \pm 0.32) \times 10^{-3}$	$(4.09 \pm 0.18) \times 10^{-3}$	$(1.35 \pm 0.26) \times 10^{-4}$	22.5	1.2	35.3	30.3

Experimental conditions: [pharmaceutical]₀ = 1 μM , [PFA]₀ = 500 μM , [H_2O_2]₀ = 892 μM in UV-C/ H_2O_2 experiments, [PBS] = 10 mM, pH 7.10, 20 ± 1 °C, UV-C fluence = 0.50 ± 0.01 $\text{mW}/\text{cm}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7}$ Einstein. $\text{L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

II.4 The role of reactive radicals in the degradation of pharmaceuticals under UV-C/PFA.

II.4.1 Identification of reactive species by Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

EPR measurements using spin trap compounds are often applied to directly identify the reactive radicals produced in AOPs. In this regard, DMPO and TMP were employed as spin-trapping reagents for free radicals and $^1\text{O}_2$ species, respectively, produced by PFA and UV-C/PFA. TBA and MeOH were also employed to selectively quench OH^\bullet radicals or both OH^\bullet and R-O^\bullet radicals, respectively (Cai et al., 2017; Deng et al., 2022; Kim et al., 2020). After 5 min of reaction with DMPO, there was no signal of any radicals under PFA alone (Figure IV. 4a). However, characteristic peaks corresponding to OH^\bullet radicals (DMPO- OH^\bullet , with hyperfine splitting constants of $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.9$ G, a four-fold characteristic peak with intensities in the ratio 1:2:2:1) were observed in the UV-C/PFA and UV-C/ H_2O_2 systems. In Figure IV. 4a, the H_2O_2 background concentration was used to compare OH^\bullet radical production between the UV-C/PFA and UV-C/ H_2O_2 systems. It can be observed that at the same H_2O_2 dose (1.78 mM, 60.68 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), UV-C/ H_2O_2 produces more OH^\bullet radicals than UV-C/PFA, possibly owing to the scavenging effect of formate ions ($\text{pK}_a = 3.75$) present in the PFA solution, as the experiments were conducted in PBS at $\text{pH } 7.06 \pm 0.10$. This finding is consistent with what has been previously observed between UV-C/PAA and UV-C/ H_2O_2 . Despite the higher quantum yield of PAA (0.88 mol/Einstein) compared to that of H_2O_2 (0.50 mol/Einstein), UV-C/PAA produces fewer OH^\bullet radicals due to the scavenging effect of acetate ions and other peroxy radicals produced (Zhang and Huang, 2020). Furthermore, the addition of TBA (5 mM) in both systems (UV-C/PFA and UV-C/ H_2O_2) had the same effect: a significant decrease in the intensity (refers to the peak-to-peak amplitude after adjusting the baseline to zero) of OH^\bullet radical signals (Figure IV. 4a).

In the UV-C/PFA system, the intensity of OH^\bullet radicals increased from 1 min to 6 min of irradiation, reaching a maximum intensity, and then decreased from 6 min to 8 min, disappearing completely at 10 min (Figure IV. 4b). This is consistent with what was observed in the kinetic experiments where compounds that were reactive with OH^\bullet radicals (but not completely degraded by UV-C/PFA in less than 5 min) exhibited slower degradation after 10 min of reaction time. This decrease in reactivity can be attributed to the depletion of reactive radical species because of the total decomposition of PFA, as previously observed for PAA (Kim et al., 2020). For example, the removal rate of LID was

approximately 62% in 10 min and 68% in 30 min, and the removal of CBZ was 7% in 10 min and 13% in 30 min. The removal of both compounds increased by less than 7 percentage points in 20 min of reaction, primarily due to the decrease in OH^\bullet radical production within this time range.

Furthermore, additional radical peaks were observed in the UV-C/PFA system when the initial concentration of DMPO was increased up to 50 mM (Figure IV. 4c, peaks marked by triangles). These peaks exhibited the following hyperfine splitting constants: $a_N = 15.4$ G and $a_H = 23$ G, which could correspond to peroxy radicals, specifically HCOO^\bullet and HCOOO^\bullet (Figure IV. 4c). This interpretation is based on previously proposed reactions for the UV-C photolysis of PAA (Cai et al., 2017; Zhang and Huang, 2020), as well as on hypotheses of radical formation during the autodecomposition of PFA (Ding et al., 2023). Interestingly, the addition of TBA (50 mM) or MeOH (100 mM) did not significantly affect the intensity of these additional radicals (Figure IV. 4c). This suggests that while MeOH is commonly used as a scavenger for several types of reactive radicals, including OH^\bullet , it was only able to quench part of the radicals generated by UV-C/PFA. Some studies mentioned the use of 2,4-hexadiene instead of MeOH in PAA-based AOPs to achieve more broader quenching results (Kim et al., 2020; Zhang and Huang, 2020).

Furthermore, the $^1\text{O}_2$ signal (a third-fold characteristic peak with intensities in the ratio 1:1:1 corresponding to the 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO), an oxidation product generated by the reaction between TMP and $^1\text{O}_2$) was detected in both PFA and UV-C/PFA systems, while no signal was observed in the TMP solution (Figure IV. 5). This observation indicates that $^1\text{O}_2$ was generated in both systems through PFA decomposition, as previously noted during PAA autodecomposition (Deng et al., 2022). Moreover, at the same reaction time (10 min), the peak intensity was significantly higher in UV-C/PFA than in the PFA system, suggesting that the UV-C photolysis of PFA increases the formation of $^1\text{O}_2$. Generally, in both systems, the intensity of $^1\text{O}_2$ increased with reaction time (Figure IV. 6). A supplementary experiment confirmed that the phosphate buffer did not influence the formation of $^1\text{O}_2$ (comparison of intensity between experiments conducted in DI water and phosphate buffer solution at the same PFA concentration, Figure IV. 6).

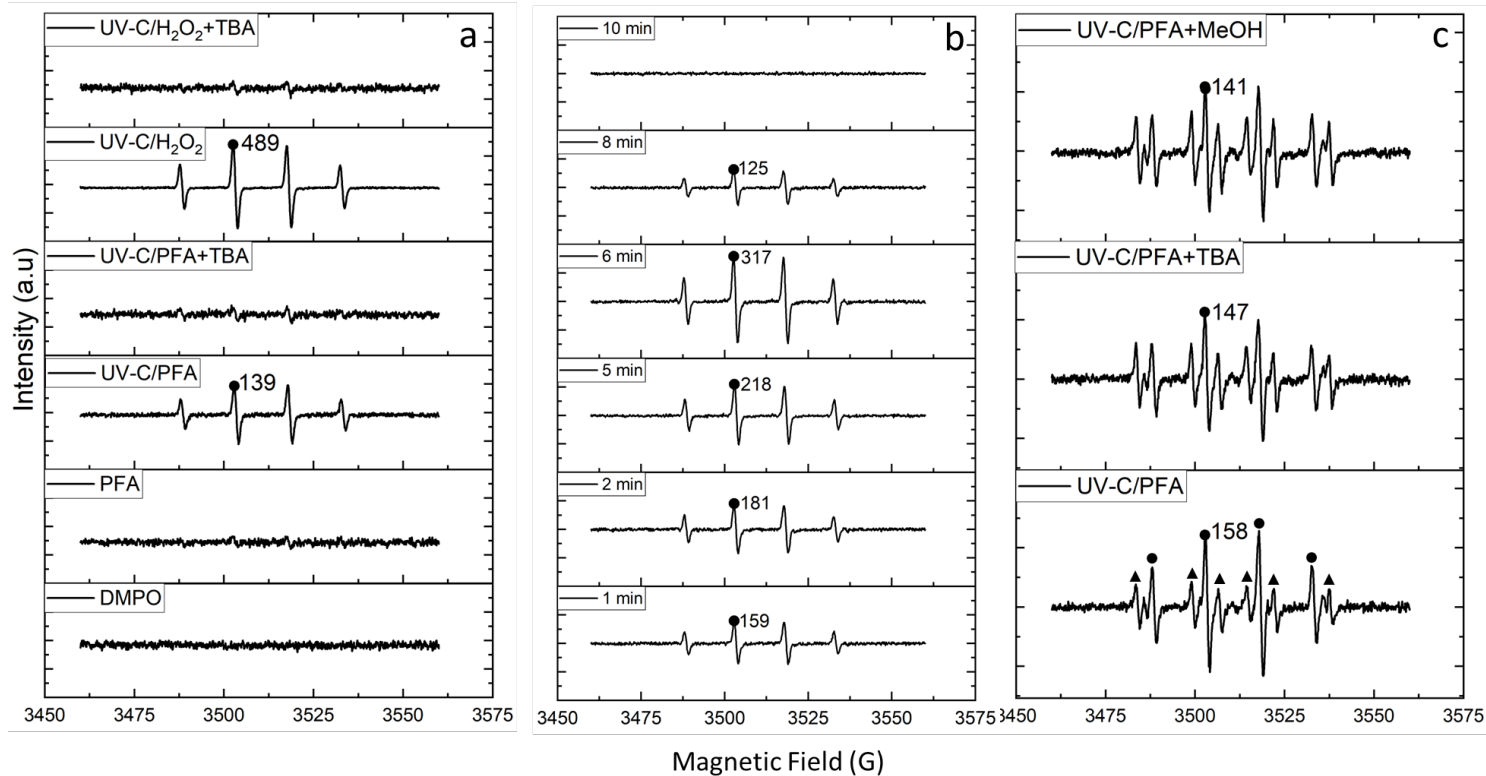


Figure IV. 4: Spin trapping EPR spectra of (a) DMPO, PFA, UV-C/PFA, UV-C/PFA + TBA, UV-C/H₂O₂ and UV-C/H₂O₂ + TBA, (b) UV-C/PFA at different reaction times, and (c) UV-C/PFA, UV-C/PFA + TBA, and UV-C/PFA + MeOH, with points corresponding to OH[•] radicals and triangles to other radical signals. Conditions: [DMPO] = 2 mM for a and b, 50 mM for c, [PFA]₀ = 1.00 mM, [H₂O₂]₀ = 1.78 mM, [TBA]₀ = 5 mM for a and b, 50 mM for c, [MeOH]₀ = 100 mM for c, initial pH 7.06 ± 0.10. The intensity is in an arbitrary unit.

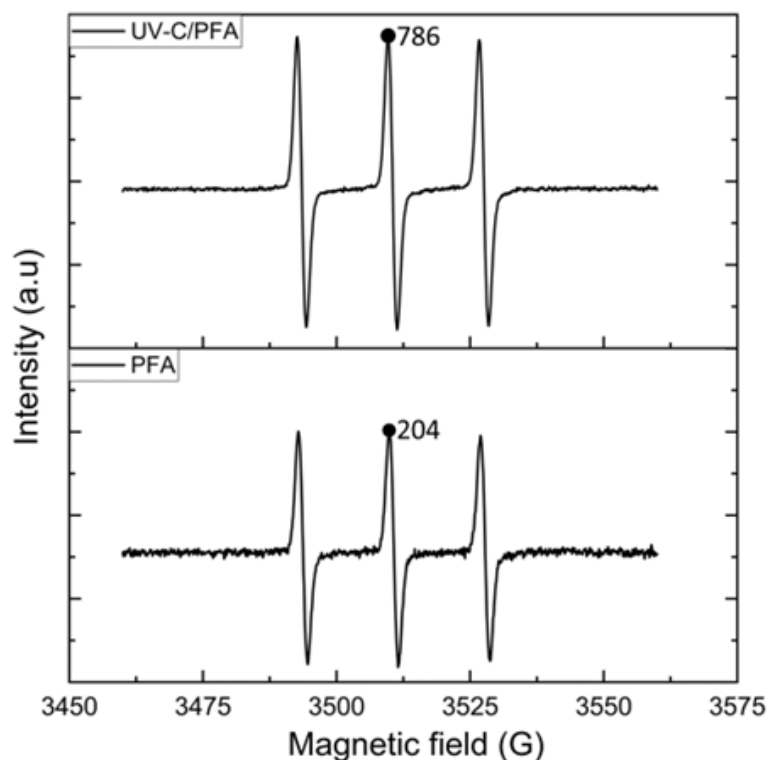


Figure IV. 5: EPR spectra of TEMPO generated by the oxidation of TMP by $^1\text{O}_2$ produced through PFA autodecomposition and PFA photodegradation (UV-C/PFA) in a phosphate buffer solution. Conditions: $[\text{TMP}] = 50 \text{ mM}$, $[\text{PFA}]_0 = 1.00 \text{ mM}$, 10 min of reaction, initial pH 7.0. The intensity refers to the peak-to-peak amplitude after adjusting the baseline to zero and is in an arbitrary unit.

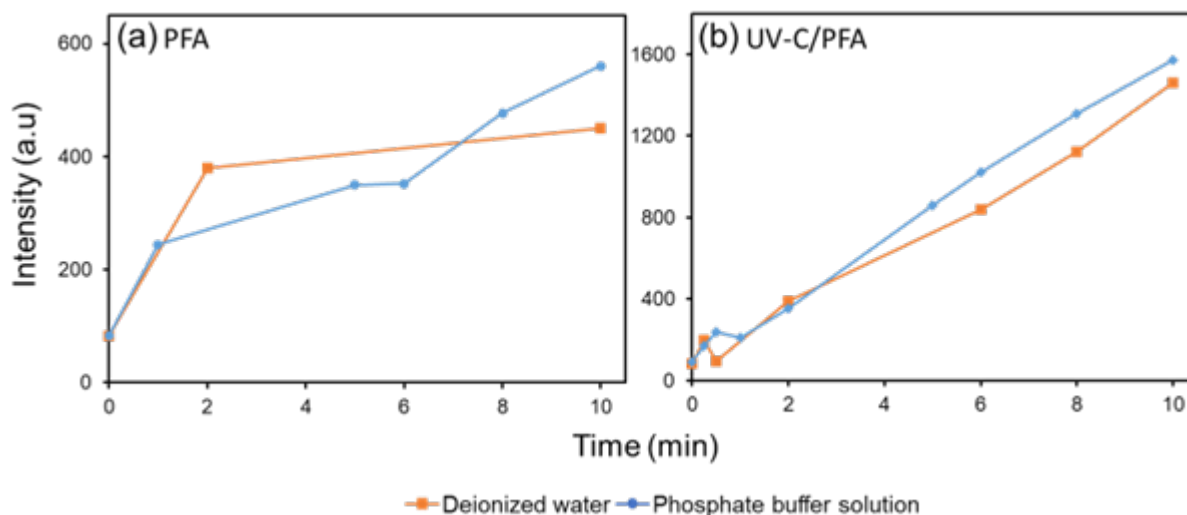


Figure IV. 6: Semi quantification of TEMPO generated by the oxidation of TMP by $^1\text{O}_2$ produced through PFA autodecomposition (a) and photodegradation (UV-C/PFA) (b) in deionized water and phosphate buffer solution. Conditions: $[\text{TMP}] = 50 \text{ mM}$, $[\text{PFA}]_0 = 1.00 \text{ mM}$, initial pH 7.0. The intensity refers to the peak-to-peak amplitude after adjusting the baseline to zero and is in an arbitrary unit.

II.4.2 Contribution of reactive species to the degradation of pharmaceuticals by UV-C/PFA

As observed previously (part II.3), UV-C/PFA enhances the reactivity of most studied pharmaceuticals due to the formation of various reactive species (OH^\bullet , R-O^\bullet , and $^1\text{O}_2$). To quantify the contribution of each reactive species to the degradation of pharmaceuticals, kinetics experiments were conducted with TBA and MeOH used as quenching agents.

LID, DCF, and ACT were selected as the model compounds to include one PFA-reactive compound (LID) and two non-reactive PFA compounds (DCF and ACT), with ACT known for its potential susceptibility to R-O^\bullet radicals, as indicated by the kinetic rate constants presented earlier (Table IV. 1). The contribution of each oxidation species was estimated based on the rate constants (min^{-1}) obtained under UV-C/PFA+TBA and UV-C/PFA+MeOH, as described in Eq IV. 1 - Eq IV. 2.

$$\% \text{OH}^\bullet = \frac{k_{\text{UV-C/PFA}} - k_{\text{UV-C/PFA+TBA}}}{k_{\text{UV-C/PFA}}} * 100 \text{ Eq IV. 1}$$

$$\% \text{R-O}^\bullet = \left(\frac{k_{\text{UV-C/PFA}} - k_{\text{UV-C/PFA+MeOH}}}{k_{\text{UV-C/PFA}}} * 100 \right) - \% \text{OH}^\bullet \text{ Eq IV. 2}$$

Quenching agents had varying impacts on the three pharmaceuticals (Figure IV. 7). TBA highly inhibited the degradation of LID and DCF but had little to none impact on ACT. The inhibitory effect of MeOH for LID and ACT was even stronger than that of TBA, reinforcing the hypothesis that, apart from OH^\bullet radicals, organic radicals (R-O^\bullet) were present and partly responsible for the degradation of some pharmaceuticals (for LID and ACT, but less so in the case of DCF) in the UV-C/PFA system, as observed from kinetic constants ratios (part II.3). Therefore, OH^\bullet radicals contributed 32.9%, 43.4%, and 8.9% to the degradation of LID, DCF, and ACT, respectively (Table IV. 2), whereas the additional radicals (apart from OH^\bullet radicals) that could be inhibited by the presence of MeOH contributed 45.6%, 10.6%, and 52.5% to the degradation of LID, DCF, and ACT, respectively. These estimations also support the earlier results (part II.3), where the simultaneous contribution of OH^\bullet and R-O^\bullet radicals was observed for LID, and the higher contribution of R-O^\bullet radicals was also highlighted for ACT. The higher contribution of OH^\bullet radicals in DCF degradation, can be explained by the fact that OH^\bullet radicals can be generated by direct UV-C photolysis. The remaining percentage can be attributed to other reactive species, such as PFA itself for PFA-reactive compounds (LID) but also $^1\text{O}_2$. The reduced kinetic rate constant for LID after radical quenching by MeOH, as compared to PFA

alone, is attributed to a decreased availability of PFA for oxidation due to its photolytic decomposition.

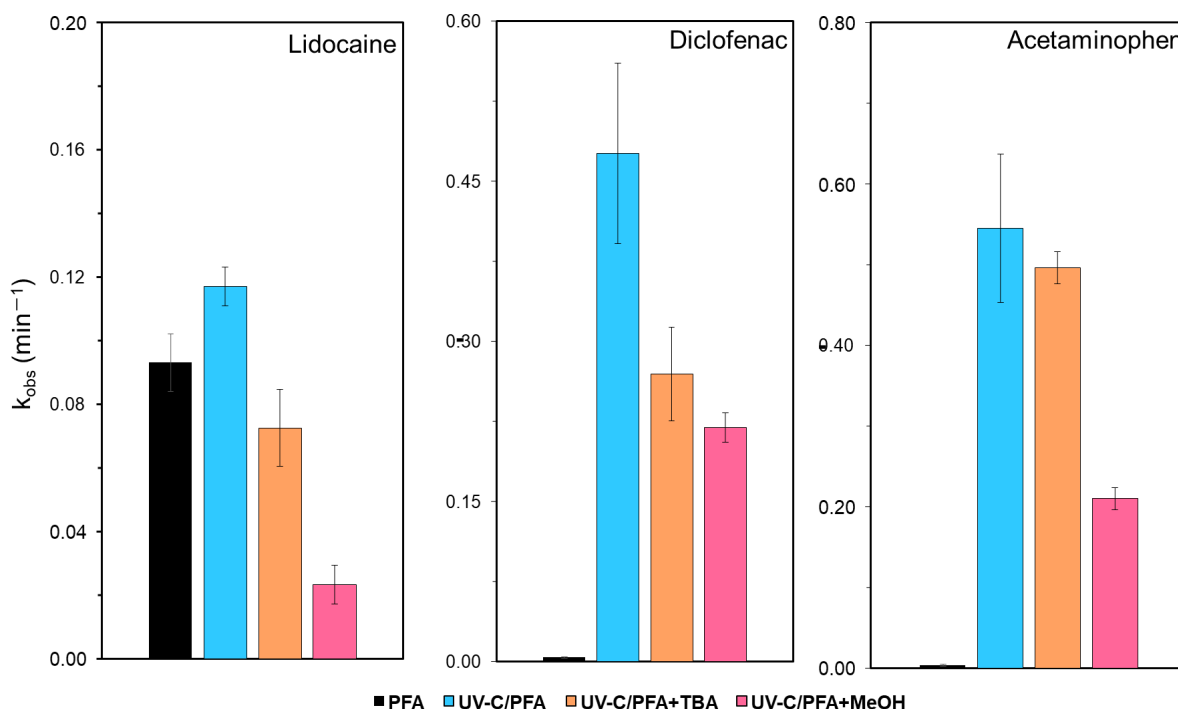


Figure IV. 7: Contribution of UV-C photolysis, OH^\bullet radicals, and additional organic radicals to the degradation kinetics of lidocaine, diclofenac, and acetaminophen under UV-C/PFA. Experimental conditions: $[\text{pharmaceutical}]_0 = 1 \mu\text{M}$, $[\text{PFA}]_0 = 500 \mu\text{M}$, $[\text{TBA}] = [\text{MeOH}] = 200 \text{ mM}$, $[\text{PBS}] = 10 \text{ mM}$, $\text{pH } 7.10$, $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{UV-C fluence} = 0.50 \pm 0.01 \text{ mW/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

When comparing the different rate constants obtained with LID, it becomes apparent that PFA itself contributes up to 86.2% of its degradation under UV-C/PFA. However, the total of all estimated contributions from various reactive species exceeds 100% (i.e., ~165% for LID) (Table IV. 2). This indicates that under UV-C/PFA, the contribution of PFA is less significant compared to its use alone, primarily due to the high PFA photolysis rate. This point should be considered when thinking about using this AOP at real WWTP, for example by using these processes sequentially rather than simultaneously to fully exploit PFA selective reactivity for certain compounds (such as LID).

In the case of DCF, the sum of the contributions from various reactive species also exceeds 100% (Table IV. 2). This is mainly due to the substantial contribution of UV-C photolysis alone,

accounting for 61.1%. Since no quenching by TBA was employed during the UV-C photolysis experiment, there could be a slight contribution of OH• radicals (produced by UV-C photolysis) within this 61.1% contribution. These results overall corroborate previous findings for DCF under UV-C/PAA, where 56% of its degradation was ascribed to direct photolysis (after the quenching of the OH• radicals generated from UV-C photolysis with TBA), 32% to OH• radicals, and 12% to other organic radicals (Zhang et al., 2020). On the contrary, in the case of ACT, the combined contributions from various reactive species reach less than 100% (Table IV. 2). This aligns with the results from the EPR experiments (part II.4.1), which demonstrate that MeOH is unable to quench all the organic radicals produced under the UV-C/PFA system.

Table IV. 2: Quantification of the contribution of each reactive species under UV-C/PFA (calculation based on Eq IV. 1 and Eq IV. 2).

	% UV-C photolysis	% PFA	% OH• radicals	% R–O• radicals
Lidocaine	0.1	86.2	32.9	45.6
Diclofenac	61.1	0.8	43.4	10.6
Acetaminophen	0.3	0.6	8.9	52.5

II.5 Influence of the initial pH

Since both PFA and pharmaceuticals are ionizable compounds, the influence of initial pH was investigated during the oxidation of LID and DCF under UV-C/PFA at five different pH levels, ranging from 2.0 to 11.0. This analysis aimed to provide insights into the effectiveness of the PFA-based AOP under various pH conditions. The pKa values for PFA, DCF, and LID are 7.1 (Everett and Minkoff, 1953; Luukkonen et al., 2015), 4.2, and 7.95, respectively (Settimo et al., 2014).

As illustrated in Figure IV. 8, the various pH levels had distinct impacts on the kinetic degradation of LID and DCF under the UV-C/PFA. For LID, the k_{obs} (min^{-1}) exhibited the following trend: $0.64 \pm 0.07 \times 10^{-1}$ (pH 2.0), $1.01 \pm 0.24 \times 10^{-1}$ (pH 7.0), $2.88 \pm 0.09 \times 10^{-1}$ (pH 9.0), and $2.56 \pm 0.34 \times 10^{-1}$ (pH 11.0), with a slight unexpected decrease at pH 5.0 (0.35

$\pm 0.10 \times 10^{-1}$). This aligns with prior findings regarding LID oxidation by PFA alone, where the apparent second-order rate constant increased with increasing pH (from 2.0 to 8.0, stabilizing up to pH 11.0) (Nabintu Kajoka et al., 2023). This effect was attributed to the higher presence of its deprotonated tertiary amine form at pH \sim 8, making the molecule more susceptible to oxidation by various oxidants such as ozone (Liu et al., 2022; Sonntag and Gunten, 2012). Additionally, the deprotonation of PFA (dominance of PFA⁻ form at pH > 7.1), with PFA⁻ described as the more reactive form of PFA (Nabintu Kajoka et al., 2023), also contributes to the high degradation of LID in alkaline conditions under oxidation by PFA alone. In the case of UV-C/PFA, there was also an increase in k_{obs} between pH 2.0 and 7.0, followed by a slight stabilization between pH 9.0 and 11.0. This similar trend in LID reactivity between PFA and UV-C/PFA can be attributed to the major contribution of the PFA molecule to LID degradation under UV-C/PFA (part II.4.2).

On the other hand, the k_{obs} of DCF increased in the following order: $2.87 \pm 0.34 \times 10^{-1}$ (pH 2.0), $5.80 \pm 1.97 \times 10^{-1}$ (pH 5.0), $7.02 \pm 0.22 \times 10^{-1}$ (reaching a maximum at pH 7.0), and then decreased from $3.25 \pm 0.30 \times 10^{-1}$ (pH 9.0) to $2.37 \pm 0.07 \times 10^{-1}$ (pH 11.0). This corresponds to findings in the literature regarding DCF degradation under UV-C/PAA, where k_{obs} increased from 9.60×10^{-2} at pH 3.0 to 1.90×10^{-1} at pH 8.5 before decreasing to 1.54×10^{-1} at pH 11.0 (Zhang et al., 2020), although the k_{obs} were lower than those observed in the UV-C/PFA system. Since DCF is significantly influenced by the presence of all produced radicals (OH[•] and R-O[•]), its k_{obs} increased with the increasing PFA photolysis kinetic rate from pH 3.8 to 7.1, then decreased at higher pH values (pH > 9.0) due to the slight decrease of PFA photolysis at higher pH levels > 7.7 (Figure IV. 8 and part II.1). This decrease in the k_{obs} of PFA photolysis corresponds to the reduced production of free radicals, specifically OH[•] radicals, which contributed up to 43.4% to the degradation of DCF under UV-C/PFA (part II.1).

Additionally, the lower k_{obs} observed for DCF under UV-C/PFA at alkaline pH levels could be attributed to the stronger scavenging effect of OH[•] radicals, in combination with the higher photolysis rate of PFA. In this scenario, the produced OH[•] radicals might also react with PFA until its complete depletion, in addition to their reaction with pharmaceuticals, consequently reducing the degradation rate of DCF (resulting in lower k_{obs}). This effect arises due to the absence of organic radical production caused by the complete depletion of PFA. This aligns with findings from the oxidation of carbamazepine, naproxen, and ibuprofen under UV-C/PAA,

where the degradation of the first two pharmaceuticals was hindered in alkaline pH conditions (due to the high contribution of OH^\bullet radicals in their degradation, > 67% at the three studied pH values: 5.09, 7.10, 9.65). One reason is that the apparent rate constant of OH^\bullet radicals with the protonated form of PAA (PAAH, $1.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) is lower than with the deprotonated form (PAA^- , $8.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Buxton et al., 1988), resulting in a lower scavenging effect at lower pH values. On the contrary, the k_{obs} for naproxen was not negatively impacted (it even increased) because its degradation was less influenced by OH^\bullet radicals (with a contribution of > 50% at the three studied pH levels: 5.09, 7.10, 9.65).

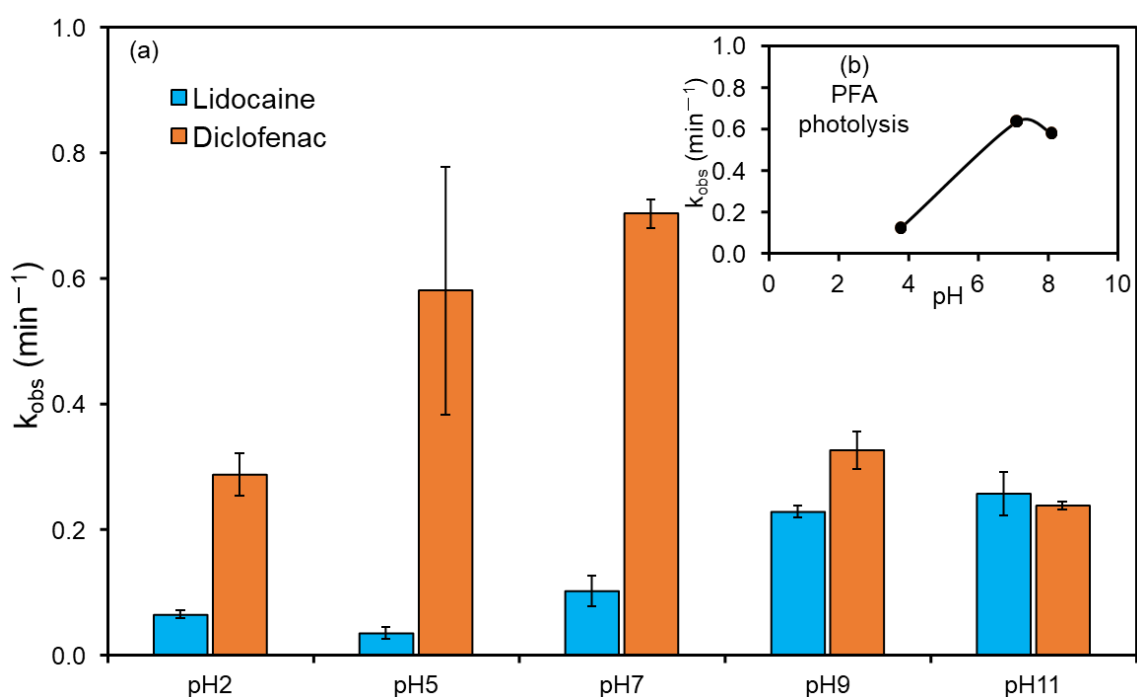


Figure IV. 8: The observed rate constants (min^{-1}) of lidocaine and diclofenac under UV-C/PFA at different pH levels: 2.0, 5.0, 7.0, 9.0, and 11.0 (a), the photolysis of PFA (b). Experimental conditions: (a) $[\text{LID or DCF}]_0 = 1 \mu\text{M}$ in 10 mM phosphate buffer solution (PBS), 20°C , $[\text{PFA}]_0 = 500 \mu\text{M}$, (b) $[\text{PFA}]_0 = 1.8 \pm 0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($29 \mu\text{M}$) in 10 mM PBS at 2 initial pH levels (7.1 and 7.8), except for pH 3.8 representing the photolysis of PFA in DI water without controlling pH. Error bars represent the standard deviation (SD) from at least triplicate samples. UV-C fluence = $0.50 \pm 0.01 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2} = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Furthermore, dissolved carbonate/bicarbonate (resulting from the dissolution of CO_2 from air at alkaline pH levels) can act as scavenging agents for DCF and LID degradation, due to the

high reactivity of OH• radicals with bicarbonate ($8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) and carbonate ($3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Buxton et al., 1988). Moreover, the high concentration of OH⁻ at alkaline pH conditions can hinder the reactivity of DCF by consuming OH• radicals, as previously observed during its degradation by another UV-C/PAA system (Zhang et al., 2020) and another PAA-based AOP (phosphate-induced activation of PAA) (Deng et al., 2022). It has also been noted that the redox potential of OH• radicals is lower at alkaline pH than at acidic or neutral pH, according to the Nernst equation (Rao and Hayon, 1974). This difference can also explain the reduced reactivity of DCF or the less pronounced increase in reactivity of LID in alkaline conditions. The pH scavenging effect impacts the reactivity of DCF more significantly than that of LID, given that OH• radicals contributed only to 32.9% of LID degradation as opposed to 43.4% for DCF.

II.6 Identification of transformation products in phosphate buffer solution

The transformation products (TPs) generated during the degradation of LID and DCF under PFA and UV-C/PFA were investigated at different pH levels, ranging from 2.0 to 11.0, using UPLC-IMS-QTOF. The mass measurements corresponding to the parent compounds (LID and DCF) and the identified TPs are shown in Annexe-IV. 1 and 2, along with the MS/MS spectra and proposed fragmentation patterns (when available). For most compounds, especially LID, the MS2 spectra did not contain many fragments, which is why the identification often did not reach the third level of identification according to Schymanski et al., (2015). The TPs were labeled following the increasing order of *m/z* values (details are in Annexe-IV. 1).

For LID oxidized with PFA alone, 11 TPs (*m/z* 218.2101, 234.2044, 246.2112, 251.1755, 251.1763, 290.2683, 369.1886, 377.1408, 413.2152, 457.2436, and 545.2929) were detected in positive mode. In the case of UV-C/PFA, 10 TPs (*m/z* 202.2147, 218.2101, 230.2477, 234.2044, 246.2112, 251.1755, 251.1763, 262.2360, 274.2725, 290.2683) were all detected in positive mode. Among these TPs, only five were common to both oxidation processes (*m/z* 218.2101, 234.2044, 251.1755, 251.1763, and 290.2683). No TP was identified during the oxidation by PFA alone at pH lower than 7.0, probably due to the low reactivity of PFA in acidic conditions (Nabintu Kajoka et al., 2023).

As observed previously for PFA oxidation (Nabintu Kajoka et al., 2023; Nihemaiti et al., 2022), lidocaine N-oxide (*m/z* 251.1755) was the most intense TP under PFA and UV-C/PFA oxidation, as shown in Annexe-IV. 1. It was detected at pH 9 and 11 (with and without UV-C

photolysis), and at a very low intensity at pH 7.0 in UV-C/PFA. This TP was also previously detected during the oxidation of LID by PFA alone at pH 7.0 (Nabintu Kajoka et al., 2023; Nihemaiti et al., 2022) and 8.0 (Nihemaiti et al., 2022). Its high presence at alkaline conditions could result from the high reactivity of the deprotonated tertiary amine group of LID, as observed for PFA (Nabintu Kajoka et al., 2023) and UV-C/PFA (part II.5).

Under UV-C/PFA, four TPs were common at all pH levels (m/z 218.21010, 234.2044, 246.2112, and 274.2725). This suggests that the production of these TPs is independent of the pH value. One TP (m/z 290.2683) was exclusively found only at pH 9.0 and 11.0, while two TPs (m/z 202.2147 and 230.2477) were observed only in acidic conditions at pH 2.0 and 5.0.

For DCF oxidation, no TPs were observed at all pH values under PFA oxidation alone, likely due to the low oxidation rate of DCF by PFA (Nabintu Kajoka et al., 2023). However, six TPs (m/z 214.0420, 258.0323, 297.1522, 347.0557, 403.9218a, and 403.9218b) were identified under UV-C/PFA in negative mode, and one (m/z 234.2054) in positive mode. These TPs were identified up to the second level of confidence (Schymanski et al., 2015). Among these TPs, five were detected at pH 2.0 and 5.0 (m/z 214.0420, 234.2054, 258.0323, 297.1523, and 347.0557), four TPs were detected at pH 7.0 (m/z 214.0420, 258.0323, 297.1522, 347.0557), three TPs were detected at pH 9.0 (m/z 234.2054, 297.1522, 347.0557), and three TPs were detected exclusively at pH 11.0 (m/z 297.1522, 403.9218a, and 403.9218b).

DCF_TP3_258 (m/z 258.0323) was identified as 8-Chloro-9H-carbazol-1-yl)acetic acid, which corresponded to the loss of a chlorine atom from DCF and the recombination of the remaining carbon with the chlorobenzen group. DCF_TP1_214 (m/z 214.0420) was identified as 1-chloro-8-methyl-9H-carbazole, corresponding to the loss of the carboxylic group from DCF_TP3_258 (m/z 258.0323). Both compounds were confirmed up to the second level of confidence based on data available in the literature (Lekkerkerker-Teunissen et al., 2012; Li Zhang et al., 2021).

However, due to the inability to propose structures for these TPs, it remains challenging to establish a direct correlation between their exclusive presence and the related pH conditions. Notably, the TPs formed by PFA oxidation had higher molecular weights compared to those obtained from UV-C/PFA. This difference resulted from the enhanced oxidation rates obtained with advanced oxidation and distinct oxidation mechanisms: UV-C/PFA involves processes like homolytic bond dissociation, photocleavage, and ring cleavage induced by OH^\bullet radicals (Hong et al., 2022; Porcar-Santos et al., 2024; Z. Wang et al., 2023) from the background UV-

C/H₂O₂, leading to smaller molar mass TPs, while PFA primarily adds oxygen atoms, resulting in higher molar mass TPs (Nabintu Kajoka et al., 2023).

To further elucidate the different processes leading to the generation of these TPs, TBA and MeOH were added as quenching agents under UV-C/PFA at pH 7.0. For LID, no TPs were observed in the presence of TBA and MeOH. However, it is challenging to draw a conclusion given that even without the quenching agents, no TPs were prominently observed at pH 7.0, apart from lidocaine N-oxide (which was observed at a very low intensity compared to other pHs). In contrast, two TPs of DCF were still observed in the presence of TBA (*m/z* 214.0420 and 297.1522), and three TPs were observed in the presence of MeOH (*m/z* 214.0420, 258.0323, and 297.1522). This suggests that these TPs were not produced from reactions involving free radical species. As DCF is less reactive with PFA alone, it can be inferred that the first two TPs were likely due to the direct UV-C photolysis of DCF, as they were even observed during the oxidation of DCF by UV-C photolysis and UV-C/H₂O₂ (Lekkerkerker-Teunissen et al., 2012). However, since DCF_TP3_258 (*m/z* 297.0420) appeared only after MeOH was added, indicating that this TP was probably influenced by the aforementioned quencher.

II.7 Degradation of pharmaceuticals by UV-C/PFA in wastewater

To assess the impact of the UV-C/PFA system on pharmaceutical degradation in realistic conditions, six pharmaceuticals were spiked into WW treated effluent and then subjected to oxidation by 10 mg.L⁻¹ (161 µM) of PFA under UV-C photolysis (60 min of reaction). The WW effluent quality parameters are detailed in Table IV. 3.

Prior to spiking, analysis of the non-spiked WW samples (experiment conducted over three days) revealed the presence of these pharmaceuticals at varying concentrations (C₀), ranging from 0.25 µg.L⁻¹ for SMX to 1.25 µg.L⁻¹ for DCF. In one sample, FUR and ACT were found at concentrations of approximately 3.42 µg.L⁻¹ and 16.73 µg.L⁻¹, respectively.

As expected (based on the *k*_{obs} values of pharmaceuticals under UV-C/PFA compared to PFA alone, Table IV. 1), the removal rates yield for all pharmaceuticals were higher in the UV-C/PFA system (Figure IV. 9), ranging from 10.85 ± 2.51% for CBZ to 76.14 ± 5.52% for DCF. For PFA alone, the maximum removal yield observed for these six compounds was 33.64 ± 13.56% for FUR (Nabintu Kajoka et al., 2023). These removal rates were consistent with the kinetic rate constant results (part II.3), where DCF was among the most reactive

compounds, CBZ was the least reactive, and the smallest difference between PFA and UV-C/PFA removal yields was observed in the degradation of LID.

Table IV. 3: Wastewater effluent quality from the Seine Valenton WWTP (value = mean \pm standard deviation (SD) over three samples).

Water quality parameter	Value
pH	7.9 \pm 0.1
Total suspended solids	5.5 \pm 2.8 mg.L ⁻¹
Abs UV ₂₅₄	1.1 \pm 0.6
Nitrite	0.55 \pm 0.12 mgN.L ⁻¹
Ammonium	1.56 \pm 1.00 mg.L ⁻¹
Phosphate	3.08 \pm 0.93 mgP.L ⁻¹
DOC	8.06 \pm 0.73 mgC.L ⁻¹
Temperature	22.9 \pm 0.6°C

All the observed removal rates were, however, lower than expected. In kinetic experiments in PBS, four pharmaceuticals (DCF, SMX, ACT, and FUR) were completely degraded by 31 mg.L⁻¹ (500 μ M) of PFA in less than 5 min. The fact that none of these pharmaceuticals were completely removed in 60 min when spiked in WW effluent indicates that, as previously observed for PFA alone (Nabintu Kajoka et al., 2023), their removal was hindered by WW constituents, such as total suspended solids, dissolved organic matter (DOM), alkalinity or dissolved salts.

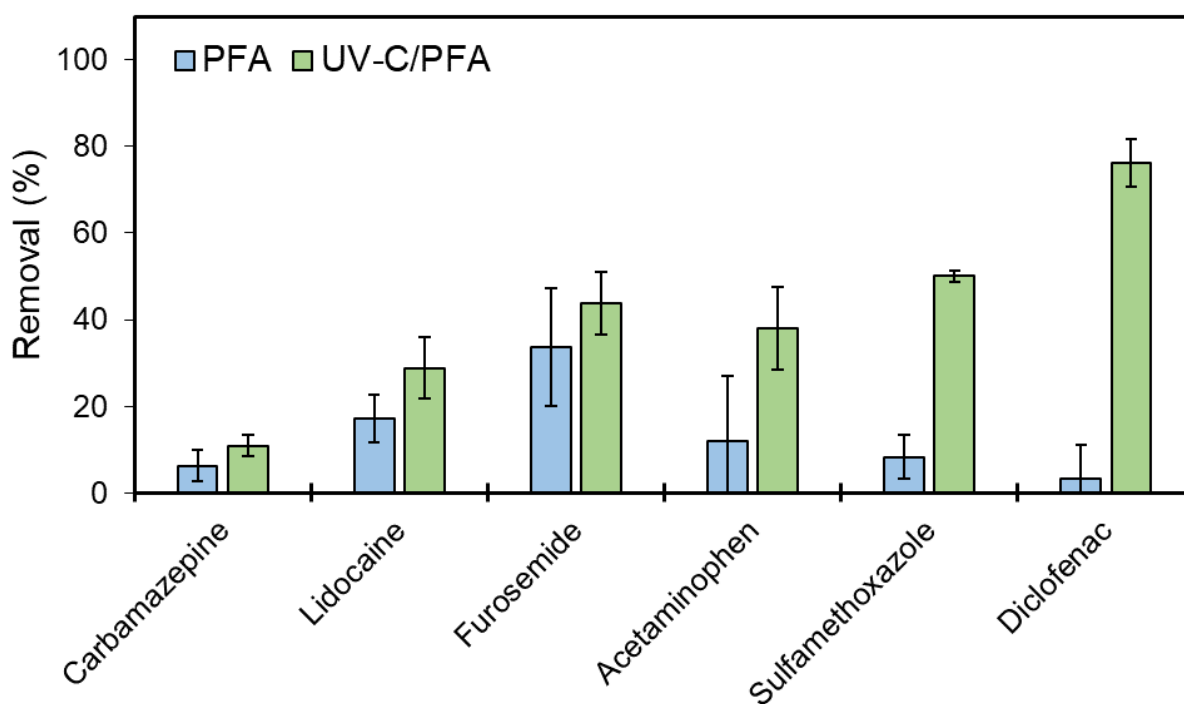


Figure IV. 9 : The removal of pharmaceuticals in wastewater by UV-C/PFA and PFA (data obtained from Nabintu Kajoka et al., (2023)). Experimental conditions: $[\text{Pharmaceutical}]_0 = C_0 + 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ spiked in WW, with C_0 the initial concentration of the pharmaceutical in the wastewater effluent, reaction time = 60 min, $\text{pH} = 7.88 \pm 0.10$, 20.0°C , $[\text{PFA}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1} = 161 \mu\text{M}$, and UV-C fluence = $0.50 \pm 0.01 \text{ mW/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Error bars represent the standard deviation from triplicate samples.

II.8 Potential influence of dissolved organic matter in the degradation of pharmaceuticals by PFA and UV-C/PFA

The removal rate of the six studied pharmaceuticals by UV-C/PFA were lower than expected in WW effluent, as previously observed during the oxidation of these pharmaceuticals by PFA alone (Nabintu Kajoka et al., 2023). An additional experiment was thus conducted in order to elucidate the influence of some WW constituents such as DOM, and indirectly the dissolved salts, on pharmaceuticals removal. WW effluent from the Seine Centre WWTP (quality parameters detailed in Table IV. 4), was fractionated on macroporous resins (DAX-8, XAD-4 and AGMP-50) to separate various constituents of DOM (hydrophobic – HPO, transphilic – TPI, and basic hydrophilic organic matter – HPI-B, respectively). Since the dissolved salts are not retained by any resin, they are always present at the outlet of each resin.

Table IV. 4: Summary of the quality parameters of the nitrified wastewater effluent from Seine Centre WWTP (value = mean \pm standard deviation (SD) over three analysis).

Water quality parameter	Value
pH	7.10 \pm 0.02
UV ₂₅₄	0.188
Nitrate	24.7 mgN.L ⁻¹
Nitrite	0.18 mgN.L ⁻¹
Ammonium	1.1 \pm mg.L ⁻¹
Phosphate	0.34 mg P.L ⁻¹
DOC	6.27 mgC.L ⁻¹

The outlet of the resin DAX-8 (transphilic – TPI and the total hydrophilic fraction – HPI_T) contained all the WW constituents apart from the HPO fraction retained by this resin. The outlet of the resin XAD-4 contains the total hydrophilic fraction (HPI_T) because the TPI fraction has been retained by the resin XAD-4, which means that these two resins retained the total HPO fraction. As the AGMP-50 resin retains the HPI-B fraction, its outlet contained all the non-retained DOM fraction, especially the acidic and neutral hydrophilic fraction (HPI_A + HPI_N). It is important to mention that as the dissolved salts are not retained by any resin, they are always present in the outlet of each resin. After the fractionation, the UV₂₅₄ dropped from 0.20 cm⁻¹ in the nitrified WW to 0.13, 0.08 and 0.11 cm⁻¹ respectively in the outlet of DAX-8, XAD-4, and AGMP-50 resins, thus confirming the retention of various DOM fractions. Four pharmaceuticals (RAN, LID, FUR and DCF) were spiked in PBS, nitrified WW effluent and samples collected at the outlet of each resin and subjected to PFA and UV-C/PFA oxidation. The pH level was 7.08 in 10 mM PBS, 7.04 in nitrified WW, and 7.03, 7.08 and 7.08 at the outlet of DAX-8, XAD-4, and AGMP-50 resins, respectively. After PFA (total reaction time of 30 min) or UV-C/PFA (total reaction time of 5 min) oxidation, the final pH level was 3.19 \pm 0.07 and 2.80 \pm 0.27, respectively.

RAN was completely removed by both PFA and UV-C/PFA (data not shown), and its removal rate was independent of the reaction time. This means that its removal rate was not impacted by the presence of any fraction of the DOM or dissolved salts. Unfortunately, this does not explain why its removal rate in WW effluent was slightly lower than in PBS, as observed previously (Nabintu Kajoka et al., 2023).

The results for LID, FUR and DCF regarding the oxidation by PFA (left) and UV-C/PFA (right) are shown in Figure IV. 10. The removal of these three pharmaceuticals by PFA and UV-C/PFA displayed different behaviors (Figure IV. 10). There was an overall increase in the removal rate of the three pharmaceuticals with increasing reaction time (in each sample) and the inhibiting effect of the components of the WW matrix was more noticeable at shorter reaction times, specifically 5 and 10 min for PFA oxidation and 1 to 3 min for UV-C/PFA oxidation.

In the case of PFA oxidation, the removal rate of LID in nitrified WW decreased compared to that in PBS, while the removal rate of FUR remained nearly the same, and the removal rate of DCF increased. This could be explained by the fact that PFA can interact with various WW constituents, resulting in its depletion in favor of other reactive species like OH^\bullet radicals. Such a decrease of PFA concentration could account for the reduced degradation of PFA-reactive compounds (i.e., LID, part II.4.2). Conversely, the favored production of reactive species might explain the higher removal of DCF, especially considering its lower reactivity with PFA. The intermediate reactivity of FUR with PFA accounts for its relatively consistent removal rate between PBS and WW effluent.

When coupled with UV-C/PFA, the removal rate of the most reactive compound, LID, in PBS decreased compared to that achieved in the same matrix by PFA alone, while the removal of FUR and DCF increased significantly (e.g., from ~ 4% to ~ 100% for DCF and from ~ 7% to ~ 85% for FUR, both at 5 min of reaction). In the case of UV-C/PFA oxidation, the removal rate of LID remained < 35% at 5 min in all samples (lower than with PFA alone, e.g., 44% at 5 min and 86% at 30 min), mainly due to significant PFA decomposition by UV-C photolysis and WW constituents present in nitrified WW and hydrophilic fractions. Conversely, FUR and DCF exhibited removal rates > 50%, primarily due to the generation of reactive species resulting from the transformation of both PFA and H_2O_2 through UV-C photolysis and their interaction with WW constituents.

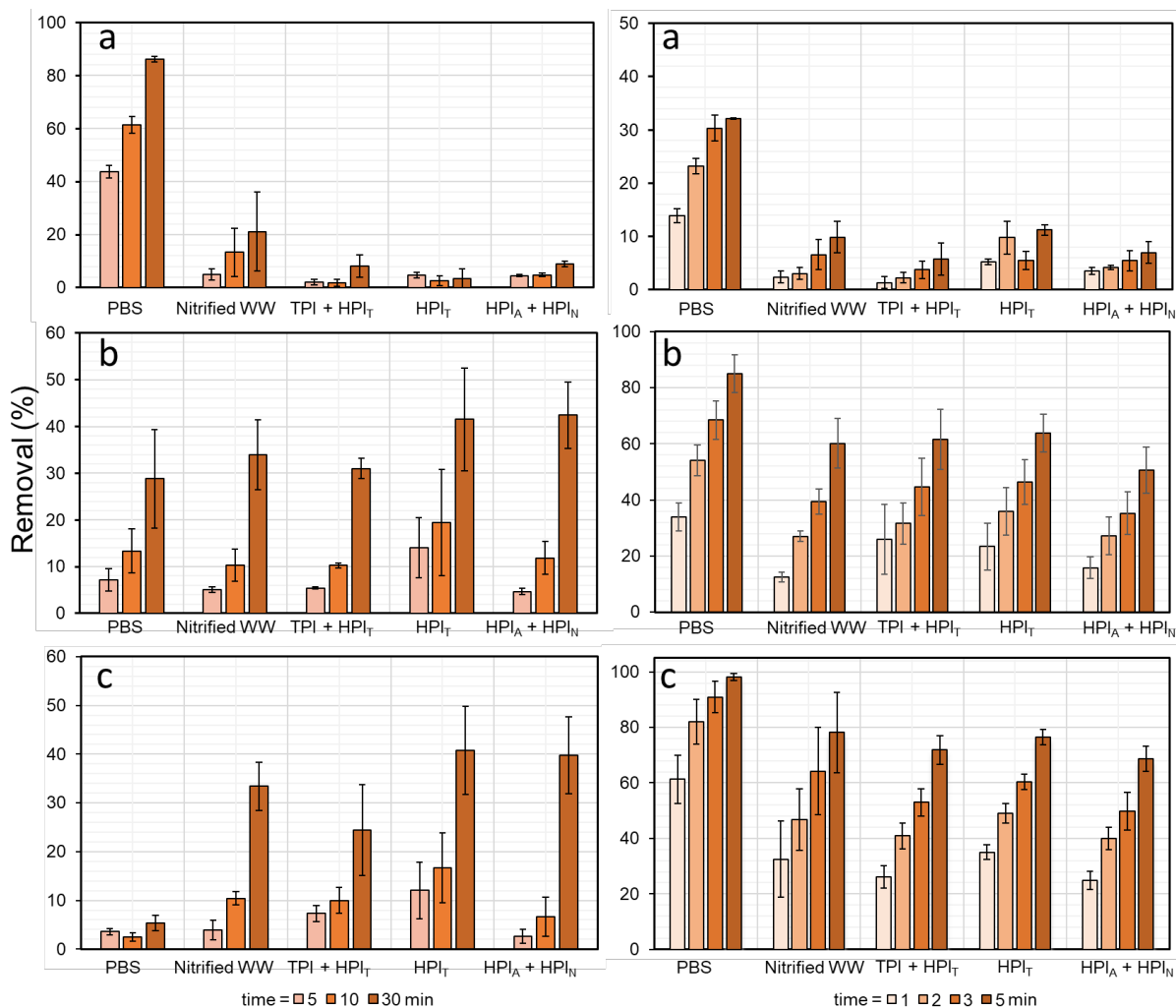


Figure IV. 10: Removal rate of pharmaceuticals (a = lidocaine (LID), b = furosemide (FUR), c = diclofenac (DCF)) by PFA (left) and UV-C/PFA (right) in different samples: phosphate buffer solution (PBS), nitrified wastewater (WW) and the outlet of three resins (DAX-8 = TPI + HPI_T, XAD-4 = HPI_T and AGMP-50 = HPI_A + HPI_N). Experimental conditions: [pharmaceutical]₀ = 1 μM, [PFA]₀ = 500 μM (31 mg.L⁻¹), UV-C fluence = 5.03 ± 0.01 W/m² = 2.33 ± 0.03 × 10⁻⁷ Einstein.L⁻¹.s⁻¹. Results for oxidation of the three pharmaceuticals in PBS by PFA were obtained from Nabintu Kajoka et al., (2023). Value = mean ± standard deviation (SD) over three samples.

Overall, in the case of UV-C/PFA oxidation, the removal rate of the three pharmaceuticals decreased in nitrified WW compared to PBS, with the most significant decrease observed for LID (attributed to the limited availability of PFA molecules for this PFA-reactive compound). The notable decrease of LID removal rate in the present case could be attributed to the additional source of PFA decomposition, for instance UV-C photolysis. The systematic decrease removal rate in nitrified WW for both FUR and DCF could be explained by the presence of reactive

radicals, such as OH^\bullet radicals, involved in the removal of these pharmaceuticals. These radicals were produced potentially in greater quantities (compared to when PFA was applied alone) by PFA decomposition, both through its interaction with WW constituents and its photolytic decomposition. These radicals could also react with WW constituents such as DOM, resulting in the lower removal yield observed for the mentioned pharmaceuticals.

When comparing the removal rates in nitrified WW to those by both PFA and UV-C/PFA in the three hydrophilic fractions (the outlet of the three resins), there were no significant changes, except for LID, where a slight decrease was observed under PFA oxidation. Additionally, for all pharmaceuticals, there was no difference in removal rates among the tested DOM hydrophilic fractions. The reduced removal rates of LID in the three hydrophilic fractions compared to the results in nitrified WW suggest that, in nitrified WW, the hydrophobic fraction (retained by the DAX-8 resin and absent in any sample of all DOM fractions tested) may interact with PFA. This interaction could potentially lead to the formation of reactive complexes that specifically react with LID. The consistent removal rates in all the investigated hydrophilic fractions during the oxidation of these three pharmaceuticals with PFA indicate that DOM had an equivalent impact on their removal rates. The observed decrease in pharmaceutical removal rates in WW effluent (Nabintu Kajoka et al., 2023) compared to those in PBS may be attributed to other matrix components, possibly transition metals. Figure IV. 10 This limited interaction between DOM and PFA could also explain the low levels of DBPs reported in previous studies during tertiary WW disinfection using PFA (Dell'Erba et al., 2007; Ragazzo et al., 2013; Luukkonen and Pehkonen, 2017; Rocher and Azimi, 2021).

III. ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE

This study systematically investigated the degradation kinetics of six pharmaceuticals (lidocaine, furosemide, sulfamethoxazole, diclofenac, acetaminophen, and carbamazepine) by UV-C/PFA. The coupling of UV-C photolysis with PFA proved to be an efficient AOP, significantly enhancing the removal of all pharmaceuticals compared to PFA alone. This improved degradation resulted from the generation of various reactive species, including OH• and peroxy (HCOO• and HCOOO•) radicals. The OH• radicals were originating exclusively from the UV-C photolysis of the background H₂O₂ concentration contained in the PFA solution. However, when coupled with UV-C photolysis, the contribution of PFA molecule to lidocaine (LID) degradation was less than expected due to the UV-C photolysis of PFA. Hence, determining the order in which the two processes should be coupled is crucial to make the most of the benefits of each one of them. For example, a first reactor could be employed for PFA disinfection and reaction with PFA-reactive molecules, then a second UV-C reactor added in series would perform an AOP to treat the most recalcitrant pharmaceuticals. Even though UV-C/PFA does not produce higher quantity of OH• radicals compared to UV-C/H₂O₂, the activation of PFA by UV-C photolysis appears advantageous compared to that of H₂O₂, particularly due to the substantial contribution of peroxy radicals to the degradation of lidocaine, furosemide, sulfamethoxazole, and acetaminophen.

In addition, pH had an influence on the reactivity of both PFA and the investigated pharmaceuticals across a pH range of 2.0–11.0. LID exhibited the highest kinetic rate constant at pH ≥ 7.0, attributed to the deprotonation of its tertiary amine group and the PFA molecule, while diclofenac (DCF) demonstrated the maximum rate constant at pH 7.0. Notably, DCF being highly susceptible to direct UV-C photolysis and to reaction with OH• radicals, it exhibited significantly lower rate constants in acidic and alkaline conditions due to OH• scavenging effects. Different oxidation mechanisms were responsible for the degradation of the investigated pharmaceuticals by both PFA and UV-C/PFA at different pH values. This was confirmed by the detection of various transformation products identified for LID and DCF in the pH range of 2.0 to 11.0. Some TPs were present at all pH values, while others were specific to some conditions (acidic or alkaline).

In WW effluent, all pharmaceuticals experienced greater degradation with UV-C/PFA compared to PFA alone, but the removal rates were less than expected (based on their kinetic rate constants in phosphate buffer solution) due to scavenging effects from WW constituents

such as total suspended solids, alkalinity, organic matter, or dissolved salts. The contribution of dissolved organic matter to this scavenging was negligible for several pharmaceuticals (except LID), highlighting the potential role of dissolved salts such as transition metals (e.g., Fe^{2+}), as previously hypothesized/observed (Nabintu Kajoka et al., 2023). The insights gained from this study provide a valuable foundation for further research on UV-C/PFA and other PFA-based AOPs. Future investigations could be dedicated to the toxicity of oxidized waters and transformation products compared to other AOPs, which will advance the development of UV-C/PFA as a novel strategy for micropollutant removal in water treatment. Hence, additional research is required to explore the enhanced potential of this UV-C/PFA process for removing a mixture of numerous pharmaceuticals in wastewater effluent and quantifying the resultant transformation products.

**CHAPITRE V – SYNERGISTIC REMOVAL
OF PHARMACEUTICALS IN WASTEWATER
BY PFA-BASED ADVANCED OXIDATION:
PERFORMIC ACID COUPLED TO UV-C
PHOTOLYSIS AND/OR OZONE AT
LABORATORY AND PILOT-SCALE**

SOMMAIRE

CHAPITRE V – SYNERGISTIC REMOVAL OF PHARMACEUTICALS IN WASTEWATER BY PFA-BASED ADVANCED OXIDATION: PERFORMIC ACID COUPLED TO UV-C PHOTOLYSIS AND/OR OZONE AT LABORATORY AND PILOT-SCALE.....	225
I. INTRODUCTION.....	229
II. RESULTS AND DISCUSSION.....	231
II.1 Batch experiment for the oxidation of 30 pharmaceuticals at laboratory scale.....	231
II.2 Comparison between PFA-based advanced oxidation processes at laboratory scale	243
II.3 Pilot experiment for the oxidation of pharmaceuticals spiked in nitrified wastewater	246
II.3.1 Comparison between laboratory and pilot scale experiments for PFA treatment	247
II.3.2 Removal of 28 pharmaceuticals pilot scale experiments for different AOPs ..	250
II.3.2.1 Oxidation by PFA and UV-C/PFA at pilot scale	253
II.3.2.2 Oxidation by ozone/PFA and UV-C/ozone/PFA at pilot scale.....	255
II.3.2.3 Oxidation by ozone/H ₂ O ₂ and UV-C/ozone/H ₂ O ₂ at pilot scale.....	259
II.4 Comparison between PFA-based advanced oxidation processes at pilot scale.....	260
II.5 Monitoring of transformation products	263
II.5.1 Target analysis of nitrosamines and bromates at pilot scale	263
II.5.2 Target analysis of 10 transformation products at laboratory scale and pilot scale	263
III. CONCLUSION AND ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE.....	272

Synergistic removal of pharmaceuticals in wastewater by PFA-based advanced oxidation: performic acid coupled to UV-C photolysis and/or ozone at laboratory and pilot-scale

Christelle Nabintu Kajoka¹, Marcos Oliveira², Barbara Giroud³, Viky Sinopoli², Waly Ba², Yacine Khadija Diop¹, Emmanuelle Vulliet³, Ghassan Chebbo¹, Vincent Rocher², Johnny Gasperi⁴, Julien Le Roux^{1,*}, Stephan Brosillon⁵. In preparation for submission

1 LEESU, Ecole des Ponts, Univ Paris Est Creteil, F-94010 Creteil, France

2 SIAAP - Service Public de l'assainissement Francilien (SIAAP), Direction Innovation, F-92700 Colombes, France

3 Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA-Lyon, MATEIS, UMR 15 5510, Villeurbanne, France

4 GERS-LEE - Laboratoire Eau et Environnement, Université Gustave Eiffel, F-44344 Bouguenais, France

5 IEM - Institut Européen des Membranes, Université de Montpellier, F-34090 Montpellier, France

*Corresponding author: Tel.: +33(0)182392080; e-mail: julien.le-roux@u-pec.fr

KEYWORDS

organic peracid, disinfection, hydrogen peroxide, chemical oxidation, transformation products

I. INTRODUCTION

Wastewater (WW) contains a substantial quantity and diversity of microbiological and organic micropollutants that are not completely removed or degraded by conventional wastewater treatment plants (WWTPs) and are therefore released into the natural environment. To prevent microbial contamination, WWTPs can include a final disinfection of the WW effluent before discharge. In the last decade, the removal of organic micropollutants (OMPs) from WW has gained increasing attention, particularly due to specific regulations in European countries such as Switzerland and Germany (Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014). Similar regulations are being adopted in other countries as well (e.g., some regions in Italy), and chemical oxidation is among the potential processes that can be employed. Some WWTPs have already been upgraded with such advanced treatment, for example with an ozonation step (Margot et al., 2013; Bourgin et al., 2018). Ozone is a commonly used oxidant that removes microorganisms and micropollutants from water, but it also reacts with organic and inorganic compounds and can generate, disinfection by-products (DBPs) such as bromates, N-oxides (Kharel et al., 2020) and sulfoxides (B. Zhang et al., 2021). Some of these DBPs are known to be cytotoxic or genotoxic (Plewa et al., 2008), and some can even be carcinogenic (Mitch et al., 2003). In this context, performic acid (PFA) has emerged as an alternative disinfectant and is increasingly being used and documented because it is effective against a wide range of microorganisms (bacteria, viruses, spores, antibiotic-resistant bacteria, mycobacteria, and microscopic fungi) (Campo et al., 2020; Gehr et al., 2009; Karpova et al., 2013).

Globally, the oxidation of OMPs using PFA has been underexplored, particularly in real WW, and specifically at pilot or industrial scales. Despite the increasing number of PFA disinfection units in various WWTPs, the overall oxidation capability of PFA has proven to be poor. A prior study by Gagnon et al., (2008) revealed poor removal rates (< 8% with 6 mg.L⁻¹ of PFA) of eight pharmaceuticals at pilot scale, including six parent compounds (clofibric acid, ibuprofen, naproxen, triclosan, carbamazepine, diclofenac) and two metabolites (salicylic acid, 2-hydroxy-ibuprofen), from primary-treated WW using PFA. The low quality of the lightly treated effluent, indicated by the high level of dissolved organic carbon (DOC: 90–110 mgC.L⁻¹), could contribute to the poor removal of these pharmaceuticals. Furthermore, at an industrial scale, Ragazzo et al., (2020) similarly reported limited oxidation efficiency of PFA towards organic substances present in WW, such as phenols (at PFA doses of 0.7-1.4 mg.L⁻¹ and reaction times of 14-30 min) and hormones like estrone (at doses of 2-20 mg.L⁻¹ and within 30 min of

reaction). More recently, Nabintu Kajoka et al., (2023) investigated the removal of pharmaceuticals by PFA (1 to 100 mg.L⁻¹) in treated WW at the laboratory scale. This study unveiled the selective reactivity of PFA, achieving high removal rates (35 to 99%) for reduced-sulfur and deprotonated nitrogen-containing compounds (ranitidine, lidocaine, furosemide), while demonstrating lower removal (< 20%) of other pharmaceuticals (sulfamethoxazole, acetaminophen, diclofenac, carbamazepine) even at 100 mg.L⁻¹ of PFA. Further experiments (chapter IV) revealed that the removal of six pharmaceuticals (lidocaine, furosemide, sulfamethoxazole, acetaminophen, diclofenac, carbamazepine) in WW was improved when PFA was coupled to UV-C photolysis at the laboratory scale. This enhancement resulted from the generation of reactive radicals, including OH• radicals derived from the H₂O₂ present in the PFA solution, as part of a background UV-C/H₂O₂ process occurring in the UV-C/PFA process.

The pairing of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process: ozone/H₂O₂) has also been effectively employed in water treatment to accelerate ozone decomposition and enhance the production rate of OH• radicals (von Sonntag and von Gunten, 2012), thereby targeting ozone resistant OMPs. Considering that PFA solutions inherently contain a high quantity of H₂O₂, an advanced oxidation processes (AOP) of ozone/PFA (with a background ozone/H₂O₂) process could be investigated. Therefore, the present study aims to evaluate the removal of pharmaceuticals by PFA alone or in combination with UV-C photolysis or ozone, as part of PFA-based AOP, both at laboratory- and pilot-scale. Control experiments involving H₂O₂, and ozone alone serve as reference points for comparison. The removal of 28 or 30 pharmaceuticals (at pilot- and lab-scale, respectively), spiked into WW effluent, was quantified following each treatment and subjected to a comparative analysis between each oxidation process.

Additionally, as undesired byproducts, including bromate and nitrosamines, are occasionally generated during WW ozonation (von Sonntag and von Gunten, 2012), this study also investigated the formation of these DBPs by PFA and PFA-based AOPs. In addition, 10 transformation products (TPs) were also quantified in all (advanced) oxidation processes. To the best of the authors' knowledge, this is the first comprehensive evaluation of the removal of pharmaceuticals by PFA and PFA-based AOPs, at both batch and pilot scale and with real WW effluent.

II. RESULTS AND DISCUSSION

This study investigated the removal of 28 (pilot scale) and 30 (laboratory scale) pharmaceuticals spiked into real WW at a concentration of $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ using various oxidation processes, including PFA and PFA-based AOPs such as UV-C/PFA, ozone/PFA, and UV-C/ozone/PFA. Among the pharmaceuticals examined in this study, seven of them (amisulpride, carbamazepine, citalopram, clarithromycin, diclofenac, irbesartan, and venlafaxine) are included in the EU Watch-List. This list comprises compounds that require monitoring in the environment as part of risk assessment efforts (chapter 0, part II). A first set of experiments was performed at the laboratory scale, to study the removal of pharmaceuticals in batch reactors with controlled conditions.

II.1 Batch experiment for the oxidation of 30 pharmaceuticals at laboratory scale

Treated WW was collected from the Seine Valenton WWTP. The general characteristic of the WW is given in Table V. 1. Notably, there was significant variability of the pharmaceuticals' concentrations in the WW effluent before spiking, with some, such as ranitidine, acetamiprid, clindamycin, roxithromycin, and trimethoprim, never being detected, while others, like acetaminophen ($16.73 \mu\text{g.L}^{-1}$) and furosemide ($3.42 \mu\text{g.L}^{-1}$), exhibited high levels in one sample. A general comment can be made that the oxidation of pharmaceuticals by PFA, ozone or PFA-based AOPs had a minor influence on the pH of the solution. For instance, in the non-spiked treated WW, the average pH value was 7.88 ± 0.10 , which increased to 8.17 ± 0.06 after the pharmaceuticals were spiked. After 60 min of reaction, the average pH levels were as follows: 8.21 ± 0.27 for PFA, 8.18 ± 0.36 for UV-C/PFA, 8.03 ± 0.12 for ozone, and a slight decrease to 7.47 ± 0.05 for ozone/PFA.

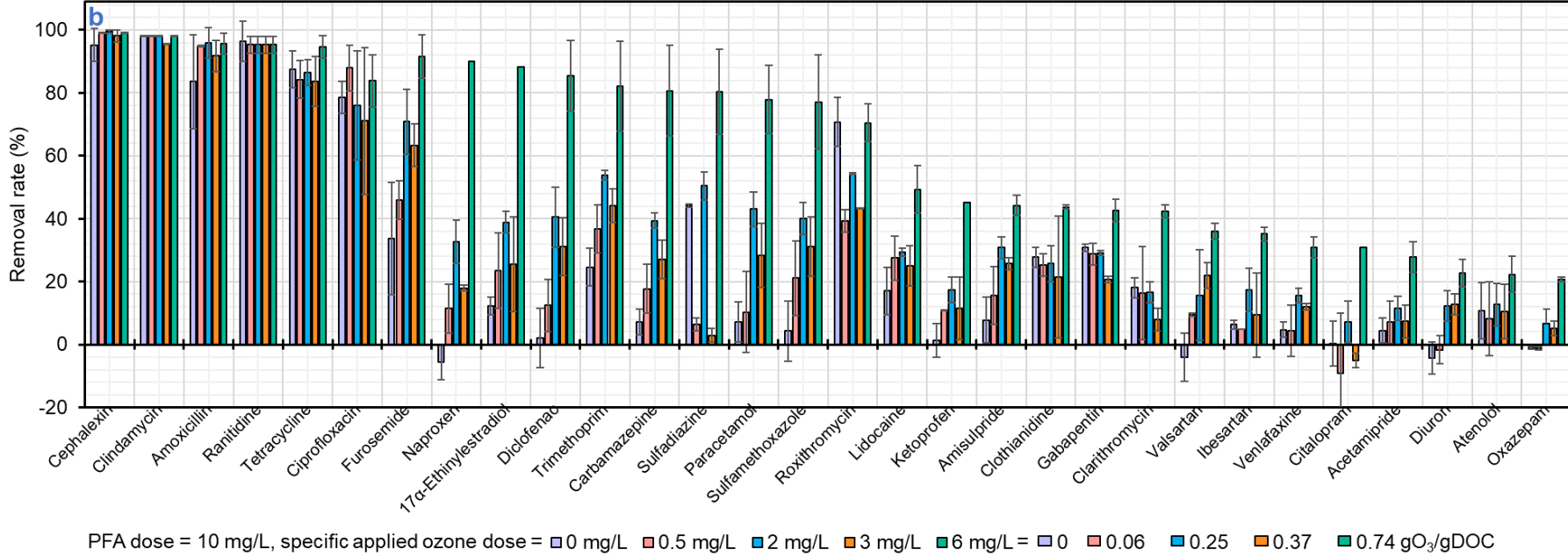
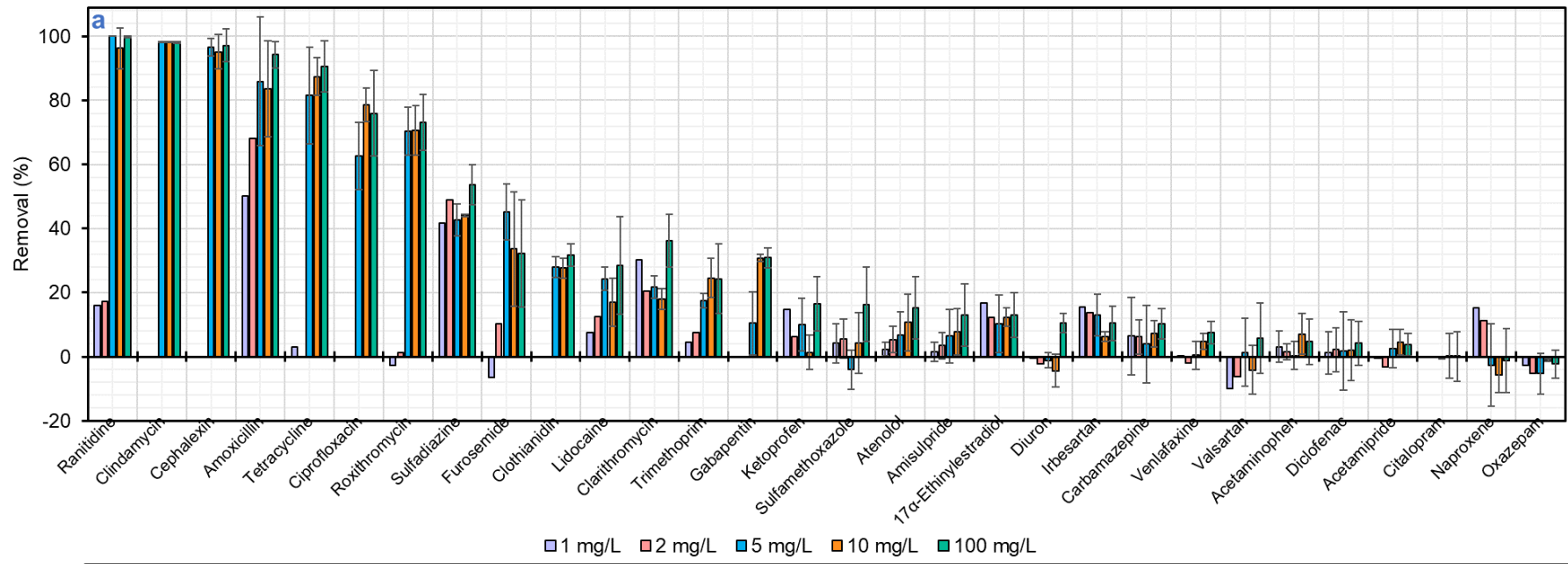
Five PFA doses were employed in the first oxidation experiments with PFA alone: 1, 2, 5, 10 and 100 mg.L^{-1} (Figure V. 1a). This experiment was replicated on three different days (on June 20th, November 14th, and 15th 2022). Error bars represent the standard deviation (SD) from triplicate samples and SD ranged from 0.01 to 30.26 % (Figure V. 1a).

Despite previous findings indicating that DOM does not directly influence the removal rate of pharmaceuticals (chapter IV, part II.8), the removal of several pharmaceuticals (i.e., amoxicillin, tetracycline, furosemide, lidocaine, sulfamethoxazole, citalopram, and naproxen) exhibited higher variability between replicates. This variability might be attributed to variations in the WW matrix components between the sampling dates (e.g., TSS, DOC and

UV₂₅₄ levels, Table V. 1), thus leading to different interactions with the pharmaceuticals and/or the oxidant species. Lower average pharmaceutical removal rates were noticed with the first treated WW (which had slightly higher DOC and UV₂₅₄ values: 9.01 mg.L⁻¹ and 2.08, respectively), while higher removal rates were observed with the two other WW ((DOC and UV₂₅₄ values of 7.49 ± 0.17 mgC.L⁻¹ and 0.67 ± 0.01, respectively). In general, the removal rate of pharmaceuticals exhibited a consistent trend, aligning with the observations made in the first part of the results (Nabintu Kajoka et al., 2023). Compounds containing reduced sulfur and deprotonated tertiary amine groups were found to be the most reactive.

PFA (at a concentration of 10 mg.L⁻¹) was coupled to either UV-C photolysis (UV-C/PFA, UV-C fluence of 5.03 ± 0.01 W/m² = 2.33 ± 0.03 × 10⁻⁷ Einstein.L⁻¹.s⁻¹) or ozone (ozone/PFA) at four specific applied doses (0.06, 0.25, 0.37 and 0.74 gO₃/gDOC) to enhance the removal of potential PFA recalcitrant pharmaceuticals. Globally, compared to PFA alone, ozone/PFA (Figure V. 1b) and UV-C/PFA (Figure V. 1c) increased the removal rate of many pharmaceuticals, especially with increasing ozone dose (Figure V. 1b). This behavior can be attributed to the increased decomposition of PFA and/or ozone into other reactive species (such as peroxy and OH• radicals) due to their coupling. The produced radicals may exhibit distinct reactivity towards the investigated pharmaceuticals. While peroxy radicals are selective and less reactive, OH• radicals are non-selective and very reactive towards a wide range of pharmaceuticals.

In order to better understand the various results obtained for the 30 pharmaceuticals in different oxidation conditions, a multivariate statistical analysis (Principal Component Analysis - PCA) was conducted. Variables considered by the PCA were the percentages of removal obtained for each oxidation process condition, for each pharmaceutical (individuals). The first three principal components (PC) of the PCA explained 91.2% of the systematic variance in the dataset (PC1-3: 67.8%, 17.6%, 5.8%, Figure V. 2). Based on the results, the 30 pharmaceuticals were classified into four main groups (Figure V. 2). PC1 was representative of the general reactivity of OMPs with all oxidation processes, with higher removals observed for compounds from group 1, average removals for compounds from groups 2 and 3, and low removals for group 4. PC2 indicated the specific reactivity of group 1a (amoxicillin and sulfadiazine) with low concentrations of PFA (1 and 2 mg.L⁻¹). PC3 was related to group 3, showing a specific reactivity with the ozone/PFA process as compared to other groups.



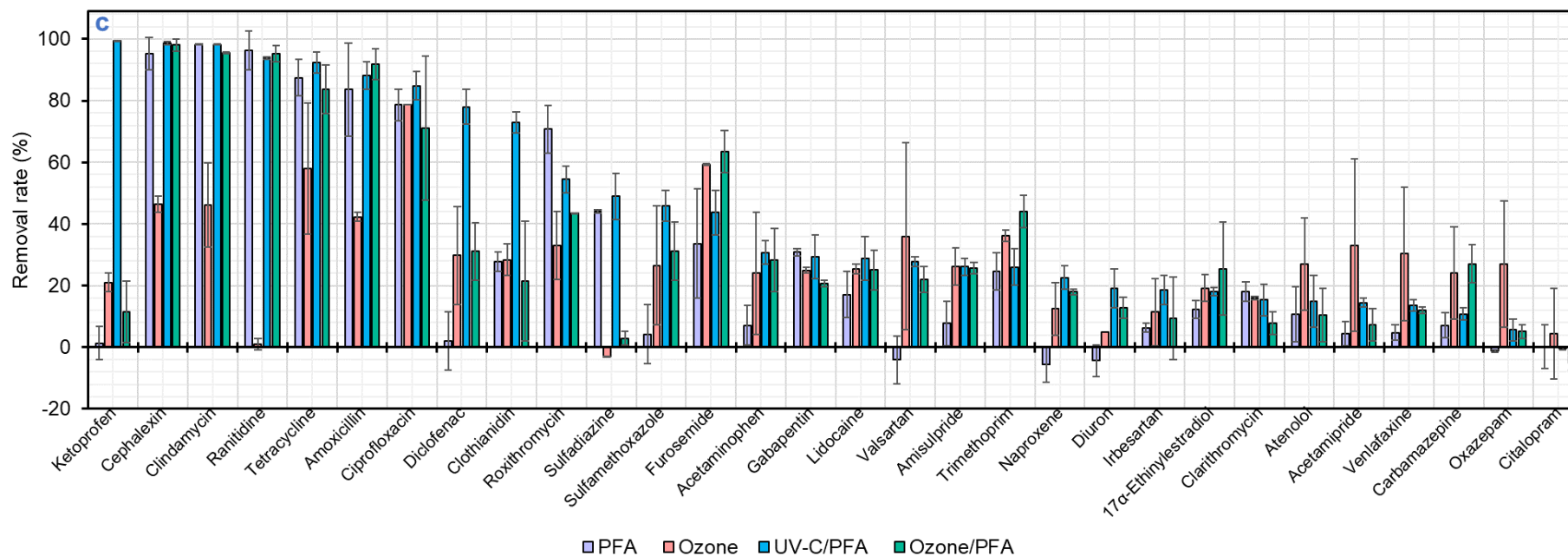


Figure V. 1: Average removals of each 30 pharmaceuticals as a function of (a) PFA dose (mg.L^{-1}), (b) ozone dose (applied ozone dose = $3 \text{ mg.L}^{-1} = 0.37 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$) under ozone/PFA, (c) different oxidation processes in the treated wastewater effluent. Experimental conditions: $[\text{Pharmaceutical}]_0 = C_0 + 1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ spiked in WW, with C_0 the initial concentration of the compound in the WW effluent, reaction time = 60 min, initial pH = 7.88 ± 0.10 , 20.0°C , and UV-C fluence = $5.03 \pm 0.01 \text{ W/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Error bars represent the standard deviation from triplicate samples.

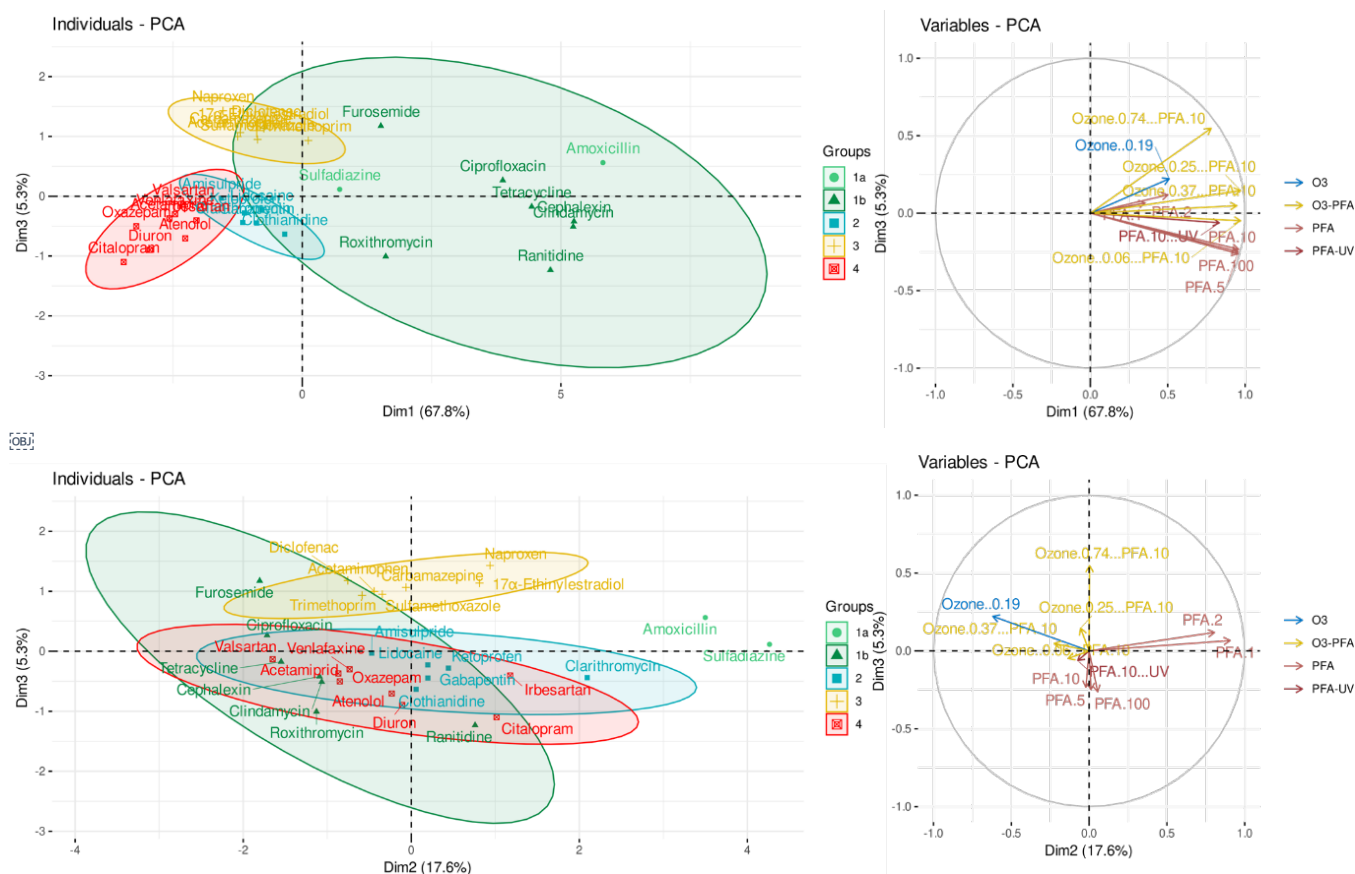


Figure V. 2: Principal component analysis (PCA) of the 30 pharmaceuticals oxidized at laboratory scale by different oxidation processes: score plot of pharmaceuticals (left) and variables (right) for the second or first and third principal components (PCs). The direction of the arrows shows the correlations of variables (single compounds) with given PCs. Ellipses delimit 95% of samples for each group assuming a t-distribution.

❖ Group 1

The first group consisted of nine pharmaceuticals (Figure V. 2, group 1a and 1b), including ranitidine, clindamycin, cephalixin, amoxicillin, tetracycline, ciprofloxacin, roxithromycin, sulfadiazine and furosemide. These pharmaceuticals showed high reactivity with PFA, UV-C/PFA, ozone/PFA and an intermediate reactivity with ozone. The removal rates of furosemide (59%) and tetracycline (58%) by ozone were lower than expected. This is surprising, considering that higher removal rates (> 80%) were reported in highly treated WW from a membrane bioreactor, in hospital WW (potentially with lower TSS but not indicated in this study) at 0.25 gO₃/gDOC for furosemide (Lee et al., 2014), and in secondary domestic WW

(TSS = 2.5 mg.L⁻¹) for tetracycline at 0.5 gO₃/gDOC (Yacouba et al., 2021). Even more surprising, ranitidine and sulfadiazine showed no degradation by ozone (0.19 gO₃/gDOC) despite also having high kO₃ values (> 10⁵ M⁻¹.s⁻¹) and a reported complete removal of ranitidine in hospital WW from secondary treatment at 0.25 gO₃/gDOC (Lee et al., 2014; Yacouba et al., 2021). The low removal of these pharmaceuticals with ozone can be attributed to the high TSS values (9.40 ± 1.68 mg.L⁻¹), as TSS are known to have a significantly negative impact on ozonation, as previously observed during the ozonation of various pharmaceuticals such as sulfadiazine (Guillossou et al., 2020).

PFA is known to react with electron-rich sites due to its peroxy group (-O-O-), which can be considered electron-deficient, a characteristic previously reported for PAA (Chipiso et al., 2016). At a PFA dose of 5 mg.L⁻¹, ranitidine, clindamycin, cephalexin, amoxicillin, and tetracycline achieved nearly complete removal. As previously observed (Nabintu Kajoka et al., 2023), the high reactivity of ranitidine and amoxicillin with PFA can be attributed to the presence of thioether and/or tertiary amine groups, leading to the formation of transformation products, including N- and S-oxide compounds for ranitidine. Similarly, cephalexin and clindamycin exhibited high reactivity with PFA due to their thioether groups, highly reactive with peracids, either with PFA (J. Wang et al., 2023; Nabintu Kajoka et al., 2023) or PAA (Du et al., 2018; Zhang et al., 2017). In contrast, a high reactivity of tetracycline and ciprofloxacin was observed with PFA, while a previous study found the phenol group in tetracycline to be unreactive with PFA, and ciprofloxacin was considered less reactive (based on its low PFA consumption in pure water) (Nabintu Kajoka et al., 2023). This high removal of tetracycline, ciprofloxacin, and the removal of roxithromycin could be attributed to their electron-rich sites, including multiple aromatic rings and neutral tertiary amine groups, known to react with PFA (Nabintu Kajoka et al., 2023; Nihemaiti et al., 2022). Furthermore, the removal rate of furosemide by PFA was expected due to its relatively high kinetic rate constant with PFA, primarily driven by its furan group, as previously reported (Nabintu Kajoka et al., 2023). Sulfadiazine exhibited an overall low reactivity compared to the other pharmaceuticals in group 1 but showed the highest reactivity with PFA alone (as indicated by its major contribution to PC2), despite its low PFA consumption (Nabintu Kajoka et al., 2023). This reactivity was probably related to the aniline group, with potential oxygen addition and/or hydroxylation (Nabintu Kajoka et al., 2023).

Given that PFA solutions consistently contain high background H_2O_2 concentrations, combining PFA with ozone is expected to generate OH^\bullet radicals. This was supported by EPR analysis, which detected the presence of OH^\bullet radicals in the ozone/PFA system (data not shown). Therefore, apart from the action of PFA or ozone ($k_{\text{O}_3} > 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), the degradation of pharmaceuticals by ozone/PFA can also be attributed to the presence of additional radical species (higher reported $k_{\text{OH}^\bullet} > 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Similarly, the removal of the nine pharmaceuticals by UV-C/PFA can be attributed to direct photolysis (for photosensitive compounds) and to all reactive species in the system, including PFA, species derived from UV-C photolysis and PFA activation. These reactive species can be either selective, targeting specific pharmaceuticals (peroxyl radicals), or non-selective, affecting all pharmaceuticals (like OH^\bullet radicals). These reactive species contribute differently to pharmaceutical removal. The nine pharmaceuticals exhibited removal rates $> 80\%$, except three pharmaceuticals (44% for furosemide, 49% for sulfadiazine, and 54% for roxithromycin). The lower removal rates of these three pharmaceuticals may be attributed to their lower quantum yield ($0.006 \text{ mol.Einstein}^{-1}$ for sulfadiazine, (Wols and Hofman-Caris, 2012), and $0.029 \text{ mol.Einstein}^{-1}$ for furosemide, (Starling et al., 2019)) compared to the other pharmaceuticals (e.g., $0.372 \text{ mol.Einstein}^{-1}$ for amoxicillin, (Wols and Hofman-Caris, 2012)).

Two pharmaceuticals, sulfadiazine, and amoxicillin (Group 1a) were particularly reactive at the lowest doses of PFA, but not as prone to ozone oxidation as other molecules (Figure V. 2b). In the ozone/PFA system, the removal rate of sulfadiazine also showed an initial decrease when increasing the applied ozone dose up to $0.37 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$, and its removal rate was higher at $0.74 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$. Roxithromycin exhibited a similar behavior in the ozone/PFA system, but its removal in the UV-C/PFA system was hindered compared to PFA. These results can be explained by two factors: first, the produced selective reactive species, such as peroxyl radicals, may exhibit lower reactivity with these two pharmaceuticals compared to PFA, and induce a lower removal rate as the PFA molecule is decomposed under AOPs and is no longer available in sufficient quantities for the oxidation of these PFA-reactive compounds. Similar observations were previously made during the oxidation of a PFA-reactive compound (lidocaine) by UV-C/PFA (chapter IV, II.4.2). However, the absence of kinetic rate constants for these aforementioned radicals makes it challenging to confirm this hypothesis. Another contributing factor may be that OH^\bullet radicals, while more reactive than PFA, are less selective and can be consumed in various competing reactions, particularly with DOM. Consequently, some PFA-reactive compounds like roxithromycin and sulfadiazine could no longer be preferentially

targeted under these conditions. Similar findings have been reported during the removal of ozone-reactive pharmaceuticals in secondary WW by the peroxone AOP ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{ozone}$) (Bourgin et al., 2017).

❖ Group 2

The second group comprised six pharmaceuticals (Figure V. 2, group 2): clothianidin, lidocaine, clarithromycin, gabapentin, ketoprofen and amisulpride. These pharmaceuticals exhibited intermediate to low reactivity with PFA and ozone/PFA, with a removal rate of $\sim 50\%$ at the highest ozone dose ($0.74 \text{ gO}_3/\text{DOC}$). Their reactivity with ozone alone also ranged from intermediate to low (kinetic rates $k_{\text{O}_3} > 10^5 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ for amisulpride, $k_{\text{O}_3} < 10^4 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ for lidocaine and clarithromycin, and the lowest being $0.4 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ for ketoprofen). The results obtained under ozonation ($0.19 \text{ gO}_3/\text{DOC}$) are in accordance with the literature. For instance, a 28% removal rate was observed for clothianidin, which is close to the 31% reported during its ozonation in secondary WW at $0.45 \text{ gO}_3/\text{DOC}$ (Sales-Alba et al., 2023). Similarly, the removal of gabapentin and ketoprofen was $\sim 25\%$, as also reported in secondary WW at $0.3 \text{ gO}_3/\text{DOC}$ (Lee et al., 2023). However, despite the higher removal rates ($> 70\%$) previously reported for clarithromycin (Lee et al., 2023), lidocaine (Lee et al., 2014), and amisulpride (Gulde et al., 2021), even at lower ozone doses ($0.25 \text{ gO}_3/\text{DOC}$), these pharmaceuticals exhibited lower removal rates ($\leq 26\%$) in the present study, probably due to WW matrix constituents (e.g., DOM and/or TSS). Additionally, these six pharmaceuticals displayed intermediate reactivity with UV-C/PFA, except for ketoprofen, which was completely removed under UV-C/PFA due to its high quantum yield ($29.8 \times 10^{-2} \text{ mol.Einstein}^{-1}$, (Wols and Hofman-Caris, 2012)).

Lidocaine was expected to be more reactive with PFA due to its relatively high kinetic rate constant related to its deprotonated tertiary amine group, as previously reported (Nabintu Kajoka et al., 2023). As explained for furosemide (group 1), the removal of lidocaine in WW was hindered compared to results obtained in a phosphate buffer solution (Nabintu Kajoka et al., 2023), likely due to the presence of some WW constituents. Similarly, clothianidin exhibited a low removal rate, despite containing a thioether group (PFA-reactive site). Amisulpride and clarithromycin, despite also having a tertiary amine group, showed lower removals. This disparity arises from the fact that PFA exhibits a greater reactivity with deprotonated tertiary amine groups than with neutral and acidic forms (Nihemaiti et al., 2022). The higher pKa of amisulpride (8.28) compared to that of lidocaine (7.75) explains its lower deprotonation rate at the pH of WW (8.17), which in turn results in its lower removal rate. Similarly, clarithromycin cannot undergo deprotonation. Finally, the limited removal of gabapentin can be attributed to

the absence of a recognized PFA-reactive site. Since its primary amine function is not reactive with PFA (as evidenced by the lower degradation of amino acids like glutamic and aspartic acids by PFA, (J. Wang et al., 2023)), its intermediate degradation with PFA and UV-C/PFA may be a result of reactive species, such as OH^\bullet radicals, produced through the activation of PFA by the WW constituents and UV-C photolysis, as gabapentin is reactive with OH^\bullet radicals ($k_{\text{OH}^\bullet} = 9.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). This phenomenon has been previously demonstrated for diclofenac when assessing the impact of DOM on the oxidation of pharmaceuticals (chapter IV, II.8).

The slightly increased removal rate of intermediate and low PFA-reactive pharmaceuticals by ozone/PFA and UV-C/PFA can be attributed to the production of free radicals in the systems, specifically OH^\bullet radicals, as these pharmaceuticals also have high kinetic rate constants with OH^\bullet radicals (reported $k_{\text{OH}^\bullet} > 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). This can explain their higher removal rates with an increasing ozone dose, and the associated greater OH^\bullet radical exposure. However, the higher ozone dose was probably insufficient to achieve their complete degradation. Conversely, existing research has shown that for substances such as clothianidin (Sales-Alba et al., 2023), lidocaine (Lee et al., 2014), clarithromycin, gabapentin, and ketoprofen (Lee et al., 2023), removal rates $> 75\%$ were achieved by increasing the ozone dose or by combining a higher ozone dose of $0.7 \text{ gO}_3/\text{DOC}$ with 5 to 10 mg.L^{-1} of H_2O_2 . Therefore, the removal rates of these pharmaceuticals primarily depended on ozone and OH^\bullet radical exposure in ozone-based (advanced) oxidation processes.

❖ Group 3

The third group comprised seven pharmaceuticals (Figure V. 2, group 3): naproxen, 17α -ethinylestradiol, diclofenac, trimethoprim, carbamazepine, acetaminophen, and sulfamethoxazole. These pharmaceuticals were not reactive with PFA except trimethoprim which had an increasing removal rate with the increasing PFA dose (up to 24% at 100 mg.L^{-1}), and sulfamethoxazole reaching 16% of removal at 100 mg.L^{-1} of PFA.

The low PFA reactivity observed for sulfamethoxazole, carbamazepine, acetaminophen, and diclofenac aligned with the low kinetic rate constants obtained in phosphate buffer solution (Nabintu Kajoka et al., 2023). In addition, as previously discussed for sulfadiazine (group 1) and detailed in prior studies on oxidation by PFA (Nabintu Kajoka et al., 2023) and PAA (Kim and Huang, 2021), the limited removal rate of sulfamethoxazole can be attributed to its aniline group and the associated mechanisms involves oxygen addition and/or hydroxylation.

Similarly, the limited reactivity of 17 α -ethinylestradiol and naproxen is consistent with previous findings, as PFA exhibited little reactivity with certain aromatic and amide compounds (Nabintu Kajoka et al., 2023). The low reactivity of carbamazepine could be attributed to its non-deprotonated amine group, which remained stable due to steric hindrance caused by aromatic rings or the electron-withdrawing effect of the carboxy group, as previously demonstrated (Nabintu Kajoka et al., 2023). In contrast, it was expected that naproxen might undergo some degradation at high PFA doses (i.e., 100 mg.L⁻¹), as it was effectively degraded in secondary WW by a high PAA dose (50 mg.L⁻¹) within 18 h of reaction (Hey et al., 2012), but a maximum of 15% removal rate was observed in the present study. In a previous research (Nabintu Kajoka et al., 2023), trimethoprim was identified as less reactive with PFA, despite some variability in the obtained results. Thus, its observed lower removal rate in the present study can be attributed to either its secondary amine (as evidenced by the lower reactivity of histidine with PFA, (J. Wang et al., 2023)) or its neutral tertiary amine groups.

In addition, these pharmaceuticals exhibited high reactivity with ozone, with $k_{O_3} > 6.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Their removal rates increased with the increasing ozone dose, indicating their sensitivity to ozone and OH \cdot radicals. The observed removal rates of these pharmaceuticals under ozonation were however lower ($\leq 36\%$ at 0.25 gO₃/gDOC) compared to reported values ($> 80\%$ for secondary WW from most WWTP and a minimum of 50% for some WWTP, both at ozone dose $\geq 0.25 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$, (Lee et al., 2013, 2023)). The variations in removal rates across different WWTPs were occasionally attributed to differences in WW matrices, including varying levels of organic matter (nature and quantity of electron-rich moieties), nitrites or bicarbonate ions. Therefore, the higher (and ozone dose-dependent) degradation of intermediate (trimethoprim) and low PFA-reactive compounds by ozone/PFA, can be attributed to the production of free radicals in the system, specifically OH \cdot radicals, as these pharmaceuticals also have high kinetic rate constants with OH \cdot radicals (with $k_{OH\cdot} > 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Furthermore, these pharmaceuticals exhibited intermediate removal rates under UV-C/PFA (due to the production of various reactive species), except diclofenac which exhibited high removal rate ($\sim 80\%$). This result is consistent with previous observations for ketoprofen (group 2) and can be attributed to its high quantum yield ($29.2 \times 10^{-2} \text{ mol.Einstein}^{-1}$, (Wols and Hofman-Caris, 2012)). In addition, the enhanced removal of diclofenac under UV-C/PFA aligns with earlier findings (chapter IV, II.4.2) from oxidation experiments conducted in a phosphate buffer solution, where direct UV-C photolysis accounted for as much as 61.1% of its UV-C/PFA kinetic rate constant.

❖ Group 4

The fourth group contained eight pharmaceuticals (Figure V. 2, group 4): diuron, valsartan, irbesartan, atenolol, acetamiprid, venlafaxine, oxazepam, and citalopram. These pharmaceuticals were not reactive with PFA except atenolol which exhibited a slight reactivity (removal rate ~15%) at the highest PFA dose (100 mg.L⁻¹).

They also exhibited lower removal rates under ozonation due to their lower kinetic rate constants ($k_{O_3} < 40 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for diuron, valsartan, irbesartan, acetamiprid, oxazepam, and citalopram). Only atenolol and venlafaxine had higher kinetic rate constants ($k_{O_3} \geq 4.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) but only reached 27% and 30% removals, respectively. In previous studies, these pharmaceuticals exhibited varying removal rates under ozonation, with values ranging from 5% to $\geq 70\%$ when the ozone dose ranged from 0.1 to 0.7 gO₃/gDOC. Interestingly, atenolol and venlafaxine were removed at $< 50\%$ at intermediate ozone doses (0.5 gO₃/gDOC) in the literature, despite their high k_{O_3} values. However, the authors did not provide any comments on this unexpected finding (Gulde et al., 2021; Lee et al., 2023). Moreover, these pharmaceuticals exhibited low to no reactivity with UV-C/PFA and ozone/PFA, despite their higher reactivity with OH• radicals ($k_{OH\cdot} > 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). When ozone (0.7 gO₃/gDOC) was combined with H₂O₂ (5 and 10 mg.L⁻¹), the removal rates of valsartan, atenolol, and venlafaxine reached ~80% (Lee et al., 2023). These removal rates were not greater than those observed at the highest ozone doses but were significantly higher than those obtained at the low ozone doses ($< 0.5 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$).

The removal rates of this group of pharmaceuticals also remained consistently low under ozone/PFA treatment, even at elevated ozone doses (0.89 gO₃/gDOC) that correspond to heightened OH• radical exposure. This observation aligns with previous research suggesting that the removal rates of these pharmaceuticals under ozone treatment are influenced by the ozone dosage (Gulde et al., 2021; Lee et al., 2023).

Since the removal rates of these pharmaceuticals only slightly increased with increasing dose in our study, the benefits of increasing the ozone dose may be limited. Additionally, considering the slightly higher DOC values, it is possible that the produced OH• radicals could directly be consumed by DOM and not be available for the removal of some pharmaceuticals. In addition, the low degradation of diuron under UV-C/PFA can be explained by its lower quantum yield ($1.43 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$, (Wols and Hofman-Caris, 2012)). This interpretation was difficult

to evaluate for each molecule due to the lack of data regarding the quantum yield of other pharmaceuticals.

Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) modeling was tentatively applied to the list of pharmaceuticals to better understand their behavior and to identify the molecular descriptors that could explain their clustering into the four groups described above. The SMILES structures of the 30 pharmaceuticals were generated and used to calculate 208 molecular descriptors with the RDKit library in Python (RDKit: Open-source cheminformatics. <https://www.rdkit.org>). These molecular descriptors were then added to the removal results to conduct an additional PCA with all variables. The four previous groups could not be perfectly separated with PCA based on their molecular descriptors (especially groups 2 and 3), but the most recalcitrant compounds (group 4) generally had a higher logP (a measure of the preference of a compound to dissolve in either water or an organic solvent such as octanol) value and aromatic ring count, while the most reactive compounds (group 1) had a lower logP (Figure V. 3). Group 3 was also characterized by a lower number of aromatic rings and a higher Balaban J index (inversely proportional to the molecular van der Waals area), as compared to group 2. These results indicate that PFA and other oxidation processes were preferentially reactive with smaller, more hydrophilic compounds and that larger molecules with a greater number of aromatic rings were more recalcitrant to oxidation.

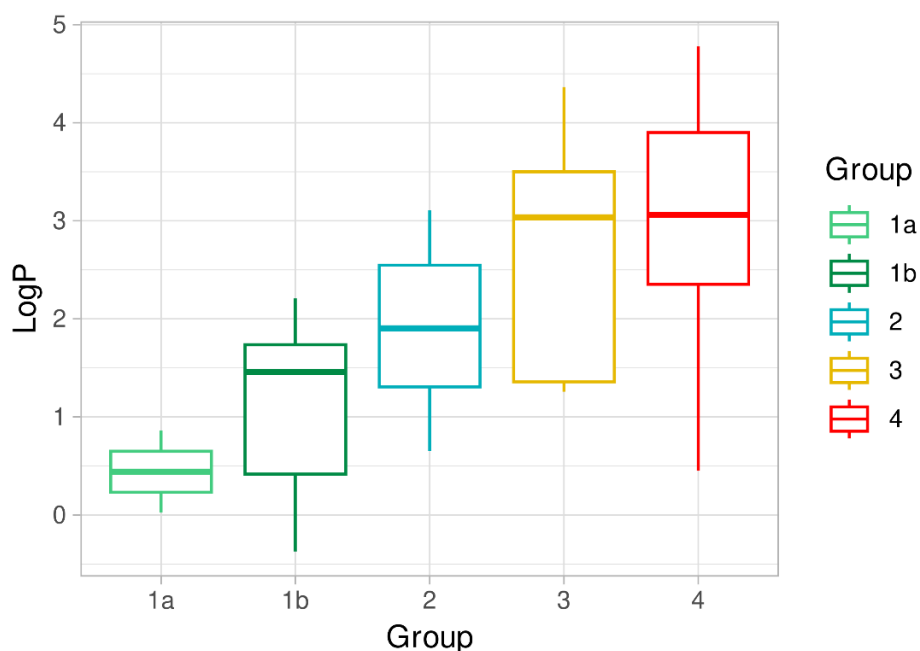


Figure V. 3: Range of LogP values of each group of pharmaceuticals derived from PCA of removal values by different oxidation processes at the laboratory scale.

II.2 Comparison between PFA-based advanced oxidation processes at laboratory scale

First of all, Figure V. 1c clearly shows that 14 pharmaceuticals (ketoprofen, tetracycline, ciprofloxacin, diclofenac, clothianidin, roxithromycin, sulfadiazine, sulfamethoxazole, gabapentin, valsartan, diuron, irbesartan, clarithromycin, acetamiprid) were more efficiently degraded by UV-C/PFA than by ozone/PFA (0.37 gO₃/gDOC), while only three pharmaceuticals (furosemide, trimethoprim, and carbamazepine), exhibited the opposite trend. However, 12 pharmaceuticals (cephalexin, clindamycin, ranitidine, amoxicillin, acetaminophen, lidocaine, amisulpride, naproxen, 17 α -ethinylestradiol, atenolol, oxazepam, and citalopram) displayed comparable removal rates in both PFA-based AOPs.

The comparison between UV-C/PFA and ozone/PFA for the removal of each group of pharmaceuticals is illustrated in Figure V. 4. The discussion primarily focuses on the results obtained with ozone/PFA at 0.37 gO₃/gDOC. In the literature, a mass dose ratio of 3 between H₂O₂ and ozone is typically considered optimal (3 mg.L⁻¹ of ozone and 9 mg.L⁻¹ of H₂O₂, (Bourgin et al., 2017)). Given that 10 mg.L⁻¹ of PFA solution contains approximately 9.8 mg.L⁻¹ of H₂O₂, the combination with 3 mg.L⁻¹ (0.37 gO₃/gDOC) of ozone is considered the optimal ratio in this study. The objective of this section was to determine the most effective PFA-based AOPs relying on the average removal rates observed for each group.

As shown in Figure V. 4, pharmaceuticals belonging to group 1 exhibited a higher reactivity with PFA than ozone. Their degradation was not dependent on the PFA dose and showed nearly similar removal rates under both PFA-based AOPs, with a slight increase observed with ozone dose in the case of ozone/PFA. The PFA-based AOPs did not significantly enhance their degradation rates, and the average removal rate exceeded 80% for all processes except for ozone (40%).

Pharmaceuticals from group 2 were less effectively removed by PFA and experienced an increase of ~20% in their degradation when subjected to PFA-based AOPs. This increase in removal rates can be attributed to their reactivity with the various reactive species generated by these AOPs.

Pharmaceuticals from group 3 were less degraded by PFA even at the highest doses (e.g., 10% at 100 mg.L⁻¹ of PFA), and exhibited enhanced average removal rates under both PFA-based AOPs. The increase was dependent on the ozone dose in the case of ozone/PFA, resulting in

higher removal rates (with an average of 83% at 0.74 gO₃/gDOC) compared to UV-C/PFA (approximately 33%, thus, a difference of 50 percentage point).

Group 4 also included pharmaceuticals that were less effectively degraded by PFA compared to ozone, but the two AOPs did not significantly enhance their degradation either. Ozone/PFA at 0.74 gO₃/gDOC seemed to be more efficient (25%) than UV-C/PFA (14%), although higher ozone doses may still be required to improve the removal of these pharmaceuticals.

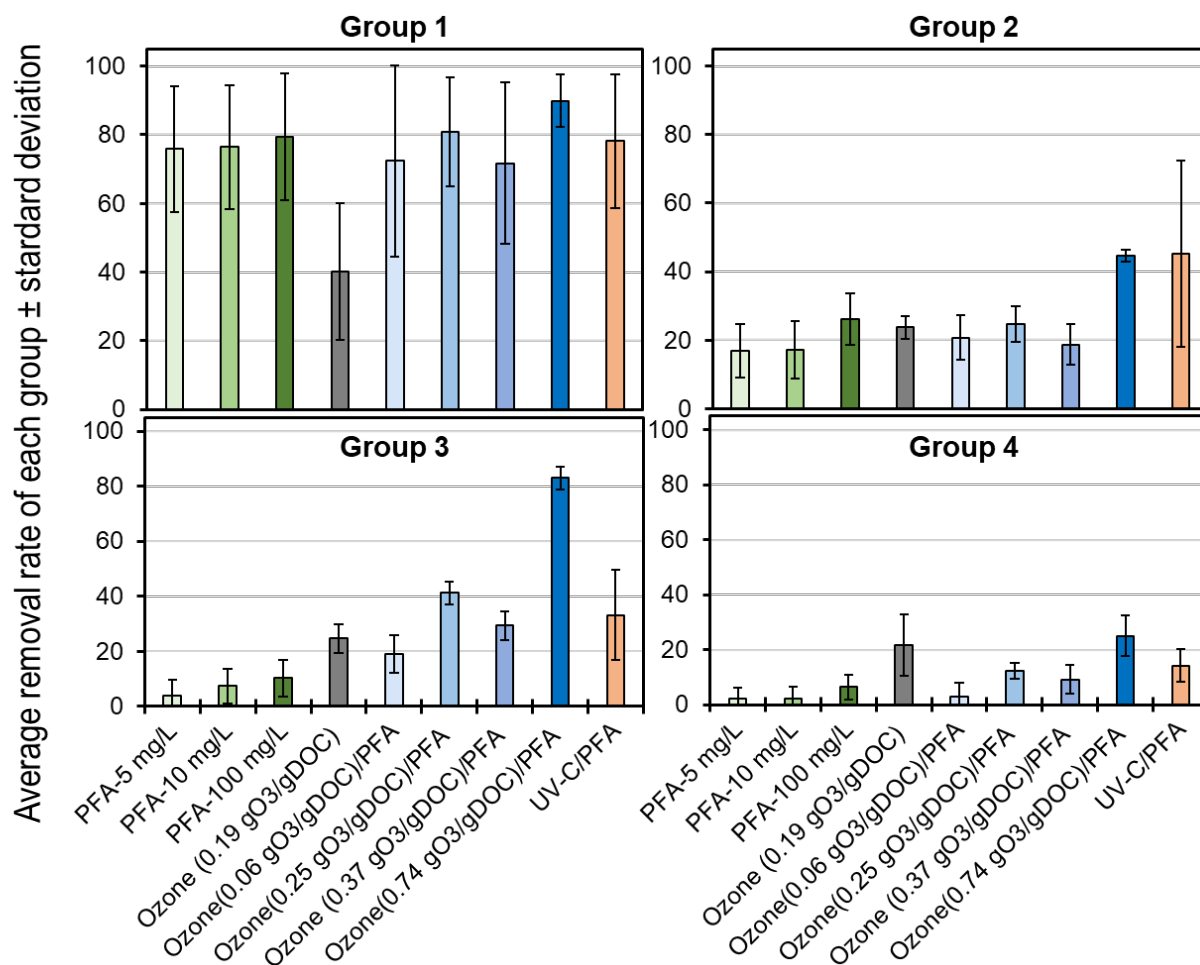


Figure V. 4: Average removal rates (%) of each group of pharmaceuticals by different oxidation processes as a function of PFA dose (mg.L⁻¹), specific ozone dose (gO₃/gDOC) in the tested wastewater effluent. Error bars indicate one standard deviation of OMP elimination levels in each group.

Overall, based on the average removal rate observed for all 30 investigated pharmaceuticals, none of the tested oxidation processes achieved an average removal rate of 80%. However, ozone/PFA at the highest tested dose (0.74 gO₃/gDOC) was the most efficient process with an average removal rate of 63%, compared to 29% for PFA at 10 mg.L⁻¹ (These results cannot be

directly compared to ozone alone because no experiments were conducted using ozone alone at the same concentration.). When comparing UV-C/PFA and ozone/PFA at the considered literature optimal ratio (0.37 gO₃/gDOC), the two AOPs had nearly identical average removal rates, with 44% for UV-C/PFA and 35% for ozone/PFA, considering an average standard deviation of ~ 25% for both processes.

For the degradation of the seven pharmaceuticals included in the EU list (carbamazepine, diclofenac, amisulpride, venlafaxine, clarithromycin, citalopram and irbesartan), none of these oxidation processes achieved an average removal rate of 80%. Once again, ozone/PFA at 0.74 gO₃/gDOC was the most efficient process (~ 50%). When comparing UV-C/PFA and ozone/PFA at the optimal ratio (0.37 gO₃/gDOC), UV-C/PFA was slightly more efficient with an average removal rate of 23% compared to 15% for ozone/PFA, but the removal rate was also 24% for 0.25 gO₃/gDOC under ozone/PFA, indicating some potential analytical problems for the data at 0.37 gO₃/gDOC. Thus, the two AOPs exhibited similar removal of the 30 spiked and monitored pharmaceuticals and are more efficient than PFA alone.

II.3 Pilot experiment for the oxidation of pharmaceuticals spiked in nitrified wastewater

In the pilot-scale experiments, 28 pharmaceuticals were tested, some of which differed from those in laboratory-scale experiments. Four pharmaceuticals (clindamycin, roxithromycin, clothianidin, acetamiprid) studied in the laboratory experiments were excluded due to the unavailability of standards and in fine no quantification is possible. Conversely, two uninvestigated pharmaceuticals (penicillin and iopromide) at laboratory scale were introduced to assess their removal rates via both PFA and PFA-based AOPs. This addition aimed to evaluate the reactivity of the phenylglycine amino group on β -lactam (present in cephalexin and amoxicillin but absent in penicillin) with PFA and increase the variety of compounds with tertiary and secondary amine group (iopromide).

These pilot-scale experiments were conducted using nitrified WW obtained from the Seine Centre WWTP (the treatment details are described elsewhere, (Guillossou et al., 2020)). The physico-chemical quality parameters of the Seine Centre WW are given in Table V. 1. The average initial concentration of the 28 pharmaceuticals in the WW (before spiking) was $0.87 \mu\text{g.L}^{-1}$. One sample exhibited a maximum concentration of $3.20 \mu\text{g.L}^{-1}$ for ciprofloxacin, while specific pharmaceuticals, such as ranitidine and sulfadiazine, were never detected in any sample. Control experiments were conducted in all experimental conditions using H_2O_2 instead of PFA, to evaluate its contribution to pharmaceutical removal. Additionally, other control experiments were performed with UV-C photolysis or ozone only to assess their impact on pharmaceuticals' removal in AOPs (i.e., UV-C/PFA, UV-C/ H_2O_2 , ozone/PFA, ozone/ H_2O_2 and UV-C/ozone/PFA).

At pilot scale, 22 parameters were monitored for each oxidation conditions in order to investigate their evolution during the oxidation by different (advanced) oxidation processes (ammonium (NH_4^+), total nitrogen, nitrates, nitrites, Kjeldahl total nitrogen, chlorides, sulfates, iron (Fe^{2+}), orthophosphates, conductivity, total suspended solids (TSS), turbidity, inorganic matter, organic matter, dissolved organic carbon (DOC), biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (DOC), total organic carbon (TOC), pH, alkalinity, total alkalinity). For all the tested oxidation conditions, only three parameters (DOC, TOC, and UV_{254}) varied (data not shown): a decrease of DOC and TOC, except for experiments conducted with PFA, where both parameters increased (due to the presence of formic acid resulting from PFA autodecomposition) and decrease in UV_{254} . As observed in laboratory experiments, the oxidation of pharmaceuticals by PFA, UV-C photolysis, ozone, PFA- or H_2O_2 -based AOPs did

not significantly affect the pH of the solution at pilot scale. In the non-spiked nitrified WW, the average pH value was 7.06 ± 0.21 , which experienced a slight decrease to 6.91 ± 0.11 after the pharmaceuticals were spiked. After ~ 12 min, corresponding to the hydraulic retention time (HRT) in the pilot, the average pH levels were as follows: 7.10 ± 0.12 for UV-C photolysis, 7.10 ± 0.14 for ozone/H₂O₂, 6.99 ± 0.07 for ozone, 6.90 ± 0.17 for H₂O₂ and UV-C/H₂O₂, with a slight decrease to 6.72 ± 0.14 for ozone/PFA and UV-C/ozone/PFA, and 6.71 ± 0.14 for PFA and UV-C/PFA oxidation. The 28 pharmaceuticals with various functional moieties were spiked at $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in nitrified WW and their removal was assessed at six different PFA doses and under PFA-based AOPs. For many pharmaceuticals, the standard deviations of removal rates among three replicates (for all the oxidation processes investigated) were higher than in laboratory experiments. This phenomenon is potentially due to the variability of the WW matrix during these pilot experiments and its influence on the degradation of pharmaceuticals, as previously discussed for PFA and UV-C/PFA oxidation (chapter IV, part II.7 and this chapter, part II.1), and for ozone-based oxidation processes, due to reactions between ozone and OH[•] radicals with DOM, as discussed in the literature (chapter I, part III.2).

II.3.1 Comparison between laboratory and pilot scale experiments for PFA treatment

The removals of the spiked pharmaceuticals were compared between the various oxidation processes employed at the pilot scale and the results obtained at the laboratory scale. In general, for most pollutants, significantly higher removal rates were observed at the pilot scale (Figure V. 5).

For instance, for the 26 shared pharmaceuticals, the average removal rate was $\sim 25\%$ both under PFA and UV-C/PFA at the laboratory scale (Figure V. 1) while it almost doubled at pilot scale (up to 44% and 54%, respectively) (Figure V. 5). The increased degradation rate at pilot scale was the case for most compounds, except for trimethoprim and gabapentin, which exhibited significantly lower degradation rates at the pilot scale. In contrast, acetaminophen, diclofenac, sulfamethoxazole, valsartan, and naproxen were not removed at all by PFA in laboratory experiments but showed removals $> 60\%$ at the pilot scale. Under ozone/PFA and UV-C/ozone/PFA, the removal rates of pharmaceuticals were also higher at pilot scale compared to results obtained at the laboratory scale. For instance, the average removal rate reached 63% at $0.29 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ against 42% at $0.25 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ at laboratory scale.

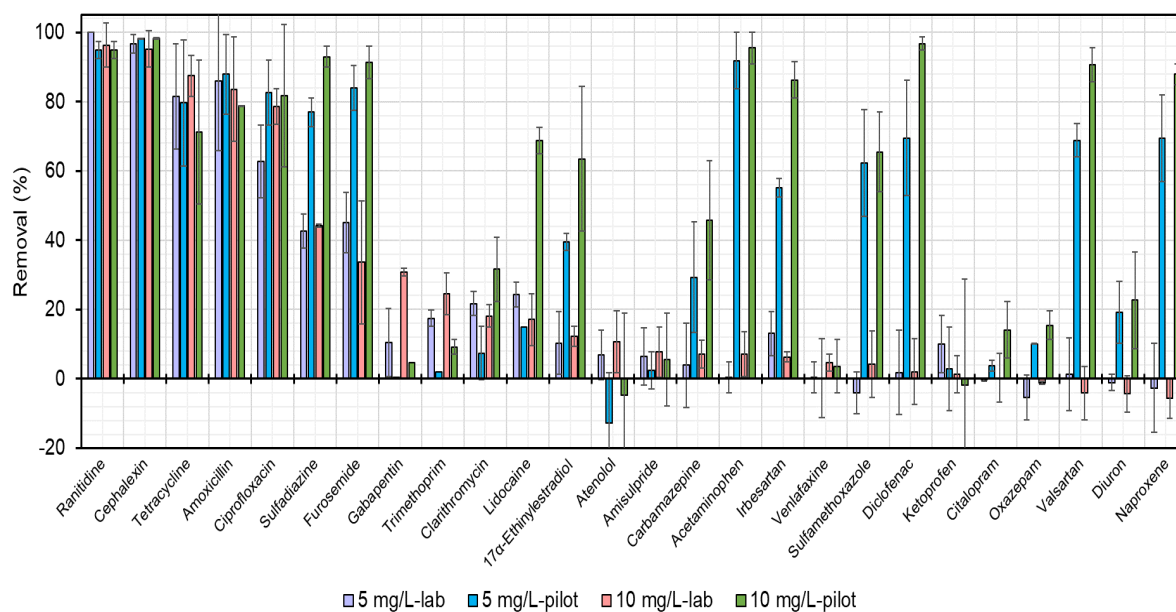


Figure V. 5: Removal rates of pharmaceuticals in WW treated by PFA at 5 and 10 mg.L⁻¹ at laboratory and pilot-scale (26 compounds in common).

This increase in removal rates could be attributed to the disparities in WW constituents between the two experiments (Table V. 1). Generally, physicochemical parameters were higher in the laboratory experiment WW (Seine Valenton), while they were lower in the pilot-scale experiment WW (Seine Centre). Some of these parameters could either enhance pharmaceutical degradation in pilot-scale experiments or hinder it in laboratory-scale experiments. For instance, the elevated levels of total suspended solids, dissolved organic carbon, UV₂₅₄, in the laboratory experiment WW (Seine Valenton), which were almost the double of those in the pilot-scale WW, could account for the lower pharmaceutical removal rates at laboratory scale. However, the coagulants used at the Seine Centre WWTP (for primary treatment), contain transition metals such as iron and aluminum. These metals can catalyze the decomposition of PFA, H₂O₂, or ozone, leading to the generation of reactive species, such as OH• radicals, as discussed earlier (chapter IV, part II.8). The produced reactive species could enhance the removal of pharmaceuticals in pilot-scale experiments. Previous research has also demonstrated that both Fe(II) (Nabintu Kajoka et al., 2023) and Fe(III) can consume PFA (data not shown). For ozone based AOPs, the greater disparity in removal rates could be attributed to specific WW constituents, such as DOM, which might enhance ozone decomposition into OH• radicals. However, as the ozone dose increased, the difference between the average removal rates of the two sets of experiments decreased. For example, at laboratory scale, the average removal rate was 63% at 0.74gO₃/gDOC, while at pilot scale, it was 68% at 0.75 gO₃/gDOC. This

convergence suggests that the maximum OH• radicals' exposure was likely reached in both conditions. As a result, the positive influence of the WW matrix at pilot scale on the increased production of reactive species at higher ozone doses, as observed at lower ozone doses, was hindered.

Table V. 1: Summary of the physico-chemical quality parameters of treated wastewater effluents from Seine Valenton and nitrified wastewater effluents (from Seine Centre WWTP), both after being spiked by pharmaceuticals and before oxidation experiment.

Parameter	Unit	Seine Valenton (laboratory scale)	Seine Centre (pilot scale)
Ammonium (NH ₄ ⁺)	mg N.L ⁻¹	1.77 ± 1.19	0.30 ± 0.00
Total nitrogen	mg N.L ⁻¹	18.96 ± 1.51	22.51 ± 3.47
Kjeldahl total nitrogen	mg N.L ⁻¹	3.15 ± 1.04	1.14 ± 0.35
Nitrates	mg NO ₃ .L ⁻¹	70.00 ± 10.16	21.48 ± 3.12
Nitrites	mg NO ₂ .L ⁻¹	0.56 ± 0.16	0.05 ± 0.04
Chlorides	mg Cl.L ⁻¹	NA	99.38 ± 9.42
Sulfates	mg.L ⁻¹	NA	103.46 ± 15.88
Iron (Fe ²⁺)	mg.L ⁻¹	NA	0.24 ± 0.07
Orthophosphates	mg P.L ⁻¹	2.98 ± 1.18	0.33 ± 0.10
Total suspended solids	mg.L ⁻¹	10.47 ± 1.00	4.08 ± 1.46
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.21 ± 0.06	0.15 ± 0.01
Dissolved organic carbon	mgC.L ⁻¹	7.49 ± 0.17	6.10 ± 0.91
Biochemical oxygen demand	mg O ₂ .L ⁻¹	4.49 ± 0.61	4.77 ± 2.89
Chemical oxygen demand	mg O ₂ .L ⁻¹	30.02 ± 1.88	21.20 ± 1.58
pH		7.88 ± 0.10	6.99 ± 0.16

Secondly, it is well-known that perfect mixed batch reactors are less efficient than the plug flow reactors that allow to achieve a higher yield of removal (Roustan, 2003). The difference between batch and pilot experiments could thus be related to the efficiency of mass transfer, and mixing might also play a role as pilot-scale systems are often designed to achieve better fluid dynamics. In the UV-C/PFA process, the lower removal rates observed at the laboratory scale can be

attributed to the coupling of PFA and UV-C photolysis realized at the beginning of the oxidation, whereas at the pilot scale, this coupling occurs at the end. In the latter scenario, there could be an increased production of OH^\bullet radicals due to the higher concentration of H_2O_2 at the end of the reaction, as it was demonstrated that pure H_2O_2 irradiation results in a greater quantity of OH^\bullet radicals compared to the UV-C/PFA system.

II.3.2 Removal of 28 pharmaceuticals pilot scale experiments for different AOPs

Based on the previous classification established using results obtained at the laboratory scale, a Principal Component Analysis (PCA) was also applied to analyze the results of the oxidation of the 28 pharmaceuticals at the pilot scale and to assess if similar groups could be obtained (Figure V. 6). Two molecules that were not studied in the laboratory experiments, penicillin and iopromide, were close to the first and fourth group (Figure V. 6), respectively.

The pharmaceuticals reactivity of each group was again mostly close to those obtained at laboratory scale, but the reactivity of some molecules changed.



Figure V. 6: Clusters from principal component analysis (PCA) of the 28 pharmaceuticals oxidized at pilot scale by different oxidation processes: score plot of cases (left) and variables (right) for the second or first and third principal components (PCs). The direction of the arrows shows the correlations of variables (single compounds) with given PCs.

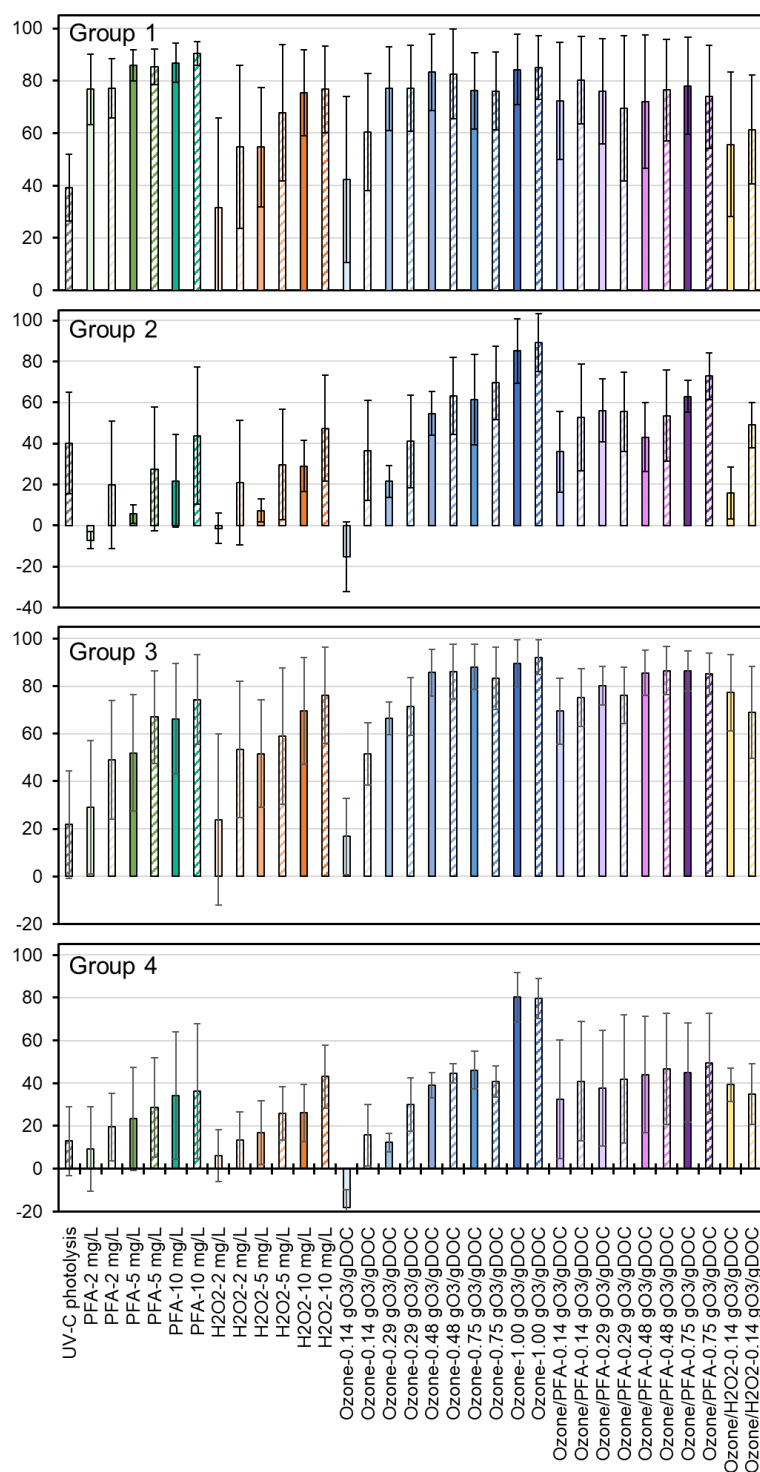


Figure V. 7: Average removal rates (%) of each group of pharmaceuticals by different oxidation processes as a function of specific PFA dose (mg.L^{-1}), ozone dose (gO_3/gDOC) in nitrified wastewater effluent at pilot scale (Seine Centre WWTP). The hatched histograms correspond to the results with UV-C photolysis. Error bars indicate one standard deviation of pharmaceutical removal levels in each group.

As expected, group 1 remained the most reactive with all the oxidation processes, and showed intermediate reactivity with UV-C photolysis, achieving an average removal rate of 39% (Figure V. 7, group 1).

The presence of UV-C photolysis in AOPs had no significant impact on pharmaceutical removal, as they were already highly degraded (>70%) by PFA and ozone. The lowest removals were observed for the lowest ozone dose (42% at 0.14 gO₃/gDOC) and for H₂O₂ (32% and 56% at 2 and 5 mg.L⁻¹, respectively). Penicillin and amoxicillin exhibited nearly identical removal rates under PFA and UV-C/PFA, which may elucidate the limited influence of the phenylglycine amino group on the reactivity of β-lactam compounds with PFA. Amoxicillin differed significantly from other molecules of group 1, because it was only highly reactive with PFA but unreactive with other processes.

Group 2 retained its intermediate reactive nature, with an influence of the ozone dose and a major influence of UV-C photolysis in AOPs, possibly due to the photosensitivity of these pharmaceuticals (Figure V. 7, group 2). Ozone and UV-C/ozone emerged as the most effective processes, with an average removal rate of 87% at 1.00 gO₃/gDOC, followed by UV-C/ozone/PFA at 0.75 gO₃/gDOC (73%).

Group 4 again displayed the lowest reactivity with all the oxidation processes, even at high doses or in the presence of UV-C (removal remaining < 50%) (Figure V. 7, group 4). Only ozone at the highest dose was more effective (80% removal at 1.00 gO₃/gDOC, with or without UV-C photolysis). Globally, UV-C photolysis and the oxidant dose had a limited impact on their removal rates. Notably, irbesartan and valsartan showed an important shift of their reactivity, revealed by their important contribution to PC2 and PC3. This was attributed to their specific reactivity with ozone/PFA and UV-C/ozone/PFA processes, and low-intermediate reactivity with all other processes (Figure V. 6). This suggests that the Sartans are probably more reactive with the peroxy radicals produced by PFA-based AOPs.

In contrast to groups 2 and 4, all molecules of group 3 (except 17α-ethinylestradiol) exhibited a significant change in their reactivity, reaching similar removal rates as group 1 (Figure V. 7, group 3). Their removal rates increased with higher ozone doses (from 16% to 83% from 0.14 to 1.00 gO₃/gDOC and 51% to 92% in the presence of UV-C photolysis). UV-C photolysis just slightly enhanced the removals. The shift in reactivity as compared to the laboratory scale can be attributed to two possible factors: first, a bias could have been introduced during the PCA analysis, as the pilot-scale experiments included a broader range of AOPs compared to the

laboratory-scale experiments. Since group 3 consisted of pharmaceuticals that are more reactive with ozone, these compounds showed overall high removal rates in all ozone based AOPs. The second factor is the influence of the WW matrix (e.g.: presence of metals), as mentioned earlier (part II.3.1). This was confirmed by examining specific pharmaceuticals individually, such as acetaminophen and diclofenac. Despite their low kinetic rate constants with PFA (Nabintu Kajoka et al., 2023), their removal rates by PFA alone reached nearly 100% at the pilot scale, even at the lowest PFA concentrations.

II.3.2.1 Oxidation by PFA and UV-C/PFA at pilot scale

PFA oxidation was performed at six concentration levels (0.2, 0.5 and 0.8 mg.L⁻¹, Annexe-V. 1a, and 2, 5 and 10 mg.L⁻¹, Table V. 2). Control experiments with H₂O₂ were also conducted (Annexe-V. 1b, Table V. 2). Initially, the consumption of both PFA and H₂O₂ in the two columns of the reactor system was investigated. At the outlet of the first column (~ 6 min of HRT), ~ 56 % of the initial PFA dose was consumed across all doses, and ~ 63% after the second column (~ 12 min of HRT). These findings align with prior results in phosphate buffer solution, where PFA consumption (with or without the presence of a pharmaceutical) was estimated to be ~ 40 % after 10 min of reaction (Nabintu Kajoka et al., 2023). This higher consumption can be attributed to the presence of WW constituents (some transition metals), some of which either consume or react with PFA. On pilot scale, this consumption was even more pronounced in the presence of UV-C photolysis, reaching up to 81 % at 5 mg.L⁻¹ and 96 % at 2 mg.L⁻¹. On the other hand, no consumption of H₂O₂ was observed for control experiments with H₂O₂ alone in the first column, and about 5 % of H₂O₂ was consumed after the second column, but this increased to 31 % when UV-C photolysis was added.

Experiments at low PFA doses (Annexe-V. 1a) were conducted only once, and in general lower removal rates were observed for most pharmaceuticals. Ranitidine achieved >80 % of removal with both PFA and UV-C/PFA, while cephalexin initially showed 27 % removal with PFA alone, increasing to > 50% with both PFA and UV-C/PFA. Diclofenac, sulfamethoxazole, and ketoprofen exhibited > 50% degradation at 0.2 mg.L⁻¹, while tetracycline achieved this at 0.8 mg.L⁻¹, but only with UV-C/PFA. This suggests that for these three pharmaceuticals, PFA was not the primary driver of degradation; instead, their removal rates were primarily influenced by reactive species generated by UV-C photolysis. Specifically, under UV-C photolysis and without PFA or H₂O₂, ketoprofen was removed at 97 %, diclofenac at 63 %, tetracycline at 44 %, and sulfamethoxazole at 34 %. On average, the removal rates for all the 28

Chapitre V: Synergistic removal of pharmaceuticals in wastewater by PFA-based advanced oxidation: performic acid coupled to UV-C photolysis and/or ozone at laboratory and pilot-scale

pharmaceuticals were <15 % even at 0.8 mg.L⁻¹ of PFA, but this average removal rate increased (almost doubled at ~ 29 %) in the presence of UV-C photolysis.

Overall, the reactivity of PFA with the tested pharmaceuticals varied at the three examined doses (2, 5, 10 mg.L⁻¹, Table V. 2).

Table V. 2: Average removal rates of the 28 pharmaceuticals by UV-C photolysis, PFA and UV-C/PFA (at three doses), H₂O₂ and UV-C/H₂O₂ (at three doses). Experimental conditions: [Pharmaceutical]₀ = C₀ + 1 µg.L⁻¹ spiked in nitrified wastewater effluent, with C₀ the initial concentration of the pharmaceutical in the WW effluent, hydraulic retention time = 11.38 min = ~ 12 min, initial pH = 6.91 ± 0.11, and UV intensity = 110 W. The colors are based on the average removal rates of pharmaceuticals as evidenced by the legend below the table.

Pharmaceutical	UV-C photolysis	PFA			UV-C/PFA			H ₂ O ₂			UV-C/H ₂ O ₂		
	Oxidant dose (mg/L)	2	5	10	2	5	10	2	5	10	2	5	10
Cephalexin	30	98	98	98	98	98	97	22	71	67	97	97	79
Diclofenac	63	24	69	97	75	92	95	32	57	73	76	66	83
Acetaminophen	6	79	92	95	75	95	95	85	93	97	86	99	97
Ranitidine	79	95	95	95	95	95	95	97	91	91	92	91	91
Sulfadiazine	46	49	77	93	63	85	96	67	57	80	50	56	83
Furosemide	31	62	84	91	64	87	91	67	71	86	78	81	90
Valsartan	-11	48	69	91	62	77	94	-2	-7	-14	-16	25	22
Naproxen	17	50	69	88	62	74	88	6	55	87	61	85	90
lbesartan	28	36	55	86	32	65	92	1	37	21	13	9	60
Penicillin	26	81	83	85	66	89	90	0	39	97	14	97	97
Ciprofloxacin	39	65	83	82	71	66	86	-7	75	89	77	78	86
Amoxicillin	19	83	88	79	83	82	84	7	12	47	-3	10	33
Tetracycline	44	80	80	71	76	82	83	1	22	47	33	33	54
Lidocaine	45	2	15	69	10	34	74	-1	10	44	9	12	57
Sulfamethoxazole	34	56	62	65	70	75	85	70	70	82	70	73	86
17α-Ethinylestradiol	5	-11	39	63	8	45	66	-57	-27	-9	-33	-41	5
Carbamazepine	-20	2	29	46	10	34	42	34	56	73	40	65	82
Iopromide	41	23	43	45	25	36	49	20		28	23	53	62
Clarithromycin	16	-8	7	32	4	12	33	-20	8	17	-4	9	8
Diuron	15	4	19	23	22	27	20	24	41	53	41	47	64
Oxazepam	6	-5	10	15	8	15	15	-8	1	22	0	11	20
Citalopram	32	-22	4	14	-1	7	5	-3	24	39	13	28	46
Trimethoprim	48	2	2	9	42	54	49	-4	57	85	73	66	90
Amisulpride	12	-8	2	6	5	6	19	7	17	39	7	24	52
Gabapentin	31	-17	0	5	-17	-10	-4	6	-4	16	-3	6	22
Venlafaxine	-7	-9	0	4	8	4	11	23	12	22	29	22	36
Ketoprofen	97	-6	3	-2	98	96	97	1	5		97	97	98
Atenolol	-1	-1	-13	-5	-1	-2	5	-5	9	37	5	12	37

	≥ 80%
	≥ 50%
	≥ 20%
	< 20%

For pharmaceuticals with intermediate reactivity (group 2 and 3), their removal rates increased with higher PFA doses. Conversely, for pharmaceuticals with lower reactivity (group 4), their removal rates exhibited a slight increase only in the presence of UV-C photolysis, indicating

the role of generated reactive radicals. Globally, PFA demonstrated a greater efficiency compared to H_2O_2 (10 to 15% difference) and UV-C/PFA as well compared to UV-C/ H_2O_2 (~ 6% difference) at oxidant doses of 2 and 5 mg.L^{-1} . This higher efficiency of UV-C/PFA can be attributed to the production of additional radicals such as peroxy radicals. The smaller difference in average removal rates in the presence of UV-C photolysis can be attributed to the generation of OH^\bullet radicals through both AOPs, which are non-selective and responsible for the degradation of resistant pharmaceuticals in both processes. At an oxidant dose of 10 mg.L^{-1} , the average removal rate was nearly identical for both oxidants, whether with or without UV-C photolysis. In the presence of UV-C, this is likely due to the already high OH^\bullet radical exposure observed in both cases, as well as to the increased consumption of PFA, which did not result in the production of additional peroxy radicals.

II.3.2.2 Oxidation by ozone/PFA and UV-C/ozone/PFA at pilot scale

The removal of pharmaceuticals by ozone/PFA and UV-C/ozone/PFA was conducted at 10 mg.L^{-1} of PFA and four different specific ozone doses (0.14, 0.29, 0.48, and 0.75 gO_3/gDOC), either in the presence or absence of UV-C photolysis (Table V. 3). The specific ozone doses were calculated by dividing the transferred ozone dose by the initial DOC value. The input DOC brought by PFA decomposition was intentionally not considered here because, the DOC value did not vary during the ozone/PFA process (data not shown), which means that this input carbon was probably not reactive with ozone.

In the ozone/PFA process, ~ 84 % of the initial PFA concentration was consumed at the outlet of the first column (~ 6 min of HRT) for ozone doses ranging from 0.14 to 0.48 gO_3/gDOC . However, unexpectedly, this consumption decreased to ~ 77 % when the ozone dose increased up to 0.75 gO_3/gDOC . This could be related to the stoichiometric variation in the ratio of oxidant species (e.g.: ozone and H_2O_2) which could impact on the PFA stability. At the outlet of the second column (~ 12 min of HRT), the PFA consumption remained similar to the value after the first column, but it increased to ~ 97 % with UV-C photolysis. This suggests that UV-C photolysis could increase the PFA consumption, despite ozone already leading to significant consumption.

Control experiments were conducted using six ozone doses (with one additional ozone dose of 1.00 gO_3/gDOC compared to those applied under ozone/PFA), to assess the removal rate of pharmaceuticals through this conventional oxidation process (ozonation, Table V. 3). As expected, the average removal rate of pharmaceuticals increased with increasing ozone doses,

ranging from 8% to 85% for ozone alone and 41% to 86% in the presence of UV-C photolysis (UV-C/ozone). The pharmaceutical removal rates achieved in the present study through ozonation align with previous results obtained using the same WW and pilot system (Guillossou et al., 2020). In that earlier study, eight shared pharmaceuticals (acetaminophen, carbamazepine, diclofenac, naproxen, sulfadiazine, sulfamethoxazole, trimethoprim, and tetracycline) were examined, and they exhibited removal rates $> 80\%$ at ozone doses $> 0.3 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$. This high removal was primarily due to their high kinetic rate constants ($k_{\text{O}_3} > 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). However, in the present study, tetracycline was an exception as it could not exceed a removal rate of 71%, even at the highest ozone dose ($1.00 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$), despite having a high kinetic rate constant ($1.9 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). On the other hand, ciprofloxacin, which has a moderate kinetic rate constant ($1.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), achieved removal rates $\geq 80\%$ at ozone doses $\geq 0.3 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$. Atenolol, with a slightly lower k_{O_3} ($1.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), also reached removal rates $> 80\%$ only at $1.00 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$. Both results were consistent with previous findings (Guillossou et al., 2020). Pharmaceuticals with lower ozone reactivity (diuron, ketoprofen, oxazepam, $k_{\text{O}_3} < 1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) were removed to a lesser extent, but their removal rates increased to $> 75\%$ at higher ozone doses ($1.00 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$), also consistent with previous research (Guillossou et al., 2020). Only amoxicillin failed to reach a removal rate $> 50\%$, possibly due to its lower ozone kinetic rate constant ($1.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

In summary, the observed removal rates for pharmaceuticals commonly studied aligned with previous findings from various configurations and WW effluent sources (Lee et al., 2013; Bourgin et al., 2017, 2018) and were most of the time correlated to their established k_{O_3} and/or k_{OH^\bullet} . This finding supports the general observation that ozone-reactive compounds can be effectively removed through direct oxidation with ozone, even at low specific ozone doses (e.g., $0.5 \text{ gO}_3/\text{g DOC}$), whereas compounds with lower ozone reactivity would require higher ozone doses for efficient degradation (Huber et al., 2003; Lee et al., 2013; von Sonntag and von Gunten, 2012). The combination of ozone with UV-C photolysis significantly increased the average removal rate, particularly at low ozone doses (average removal rate of 38% at $0.14 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ and an unexpected decreased up to 15% at $0.25 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$). This demonstrates the efficiency of OH^\bullet radicals formed from UV-C/ozone (theoretical yield of 0.67, (Yao et al., 2018)) compared to conventional ozonation (0.20, (Wu et al., 2021)), and the greater OH^\bullet radical exposure enhancing the removal of recalcitrant ozone pharmaceuticals.

The minimal difference in the average removal rates at higher ozone doses between ozone and UV-C/ozone processes aligns with previous findings ($< 10\%$ of difference between ozone and

UV-C/ozone for the removal of three recalcitrant OMPs at 1.5 gO₃/gDOC, (Yao et al., 2018)). This low difference could be explained by the high DOM content (DOC = 6.10 ± 0.91 mgC.L⁻¹) in the effluent, which reacts strongly with ozone. Consequently, nearly complete transformation of the transferred ozone dose occurs during conventional ozonation, leading to extensive ozone decomposition into OH• radicals and, consequently, maximum OH• exposure and average removal rates for all pharmaceuticals.

Table V. 3: Average removal rates of each 28 pharmaceuticals by UV-C photolysis, ozone (five doses), UV-C/ozone (five doses), ozone/PFA (four ozone doses), UV-C/ozone/PFA (four ozone doses), H₂O₂ and UV-C/H₂O₂ (four ozone doses). Experimental conditions: [Pharmaceutical]₀ = C₀ + 1 µg.L⁻¹ spiked in nitrified wastewater effluent, with C₀ the initial concentration of the compound in the WW effluent, [PFA or H₂O₂]₀ = 10 mg.L⁻¹, hydraulic retention time = 11.38 min = ~ 12 min, initial pH = 6.91 ± 0.11, and UV intensity = 110 W. The white boxes correspond to no values (NA = not available). The colors are based on the removal rates of pharmaceuticals as evidenced by the legend below the table.

Pharmaceutical	Ozone					UV-C/ozone					Ozone/PFA				UV-C/ozone/PFA				Ozone/H ₂ O ₂	UV-C/zone/H ₂ O ₂
	0.14	0.29	0.48	0.75	1.00	0.14	0.29	0.48	0.75	1.00	0.14	0.29	0.48	0.75	0.14	0.29	0.48	0.75	0.14	0.14
Lidocaine	-27	28	77	86	99	13	27	76	85	99	65	69	74	72	67	56	65	74	-4	57
Trimethoprim	33	69	93	97	99	52	73	93	93	97	70	84	91	91	73	80	93	89	97	73
Sulfadiazine	-3	80	95	95	98	73	85	93	87	99	94	95	93	95	97	97	94	97	83	65
Amisulpride	-4	13	54	73	98	11	29	57	64	98	19	25	32	48	27	30	43	55	42	47
Citalopram	-12	15	47	45	98	19	40	52	42	97	17	24	27	33	28	20	39	39	38	14
Venlafaxine	-22	18	45	63	98	5	29	49	54	95	10	15	19	37	21	15	11	37	43	48
Cephalexin	96	92	96	92	98	92	96	96	95	98	98	37	38	50	98	0	55	75	35	49
Diclofenac	10	75	92	95	97	79	91	96	95	97	96	95	96	97	95	94	97	96	79	83
Carbamazépine	26	69	91	97	97	34	76	93	88	97	50	72	88	85	53	69	89	77	86	78
Clarithromycine	16	26	59	81	97	25	38	64	71	97	56	62	34	64	59	42	43	68	22	27
Sulfamethoxazole	30	73	92	91	96	65	81	92	90	96	63	72	90	90	85	85	92	90	83	82
Penicillin	-6	95	95	NA	94	13	62	95	NA	NA	47	87	NA	96	NA	97	NA	44	23	36
Acetaminophen	27	71	95	94	93	55	79	96	96	98	76	78	95	92	77	69	96	91	97	97
Furosemide	51	82	95	78	93	73	90	96	83	95	85	86	91	91	86	86	91	90	83	89
Ranitidine	62	100	93	91	91	93	93	93	91	91	94	100	100	100	94	100	100	100	45	85
Atenolol	-3	20	37	53	86	12	16	41	40	79	5	14	36	23	4	15	26	24	52	52
Valsartan	-45	-1	39	58	84	-13	15	41	45	82	94	98	95	97	95	98	97	97	24	38
Naproxen	-24	57	85	82	83	35	46	84	77	89	84	90	83	91	85	86	87	90	50	46
Ciprofloxacin	87	61	84	60	82	61	88	91	57	85	78	79	79	77	62	71	84	60	83	73
Diuron	-19	13	42	39	81	33	43	51	50	83	19	14	16	22	37	26	35	41	55	49
Ketoprofen	-31	30	48	42	76	98	97	97	97	97	30	67	54	68	97	93	98	94	13	69
Oxazepam	-14	9	23	45	76	6	9	39	37	75	1	12	12	17	2	14	19	12	32	45
Tetracycline	34	61	59	65	71	38	64	58	74	77	47	89	86	83	85	78	81	86	84	77
Irbesartan	-14	11	33	28	65	11	43	44	28	68	69	79	88	81	91	95	88	90	36	10
17 α-ethinyloestradiol	NA	52	52	61	61	40	55	48	44	70	47	70	54	58	58	49	52	63	48	24
Gabapentin	-30	10	36	25	55	36	14	22	31	54	9	NA	21	NA	14	NA	19	NA	7	45
Iopromide	-15	13	46	37	54	53	44	39	28	59	46	44	58	51	48	53	60	55	34	23
Amoxicillin	17	45	49	53	46	41	40	38	45	51	34	35	16	33	40	28	30	39	9	16

	≥ 80%
	≥ 50%
	≥ 20%
	< 20%

When PFA was combined with ozone (ozone/PFA, Table V. 3), the removal of PFA recalcitrant pharmaceuticals or with intermediate reactivity increased slightly with the ozone dose. However, for most compounds, there was no significant difference between ozone doses of 0.48 and 0.75 gO₃/gDOC. In general, the addition of UV-C photolysis (UV-C/ozone/PFA) did not significantly enhance the removal rates of pharmaceuticals, except for a minor increase of 8% observed at 0.14 gO₃/gDOC. Interestingly, this occurred despite almost complete PFA consumption in the presence of UV-C photolysis. This lack of improvement can likely be attributed to the fact that maximum OH• exposure could already have been achieved in the presence of higher ozone doses, rendering the additional UV-C photolysis ineffective in enhancing pharmaceutical removal. The difference between ozone and ozone/PFA processes is discussed below.

II.3.2.3 Oxidation by ozone/H₂O₂ and UV-C/ozone/H₂O₂ at pilot scale

Due to the low removal rates primarily observed at 0.14 gO₃/gDOC, this ozone dose was combined with H₂O₂ (Table V. 3) to assess the specific contribution of OH• radicals in ozone/PFA process, as OH• radicals are exclusively generated by the background H₂O₂ present in the PFA solution (chapter IV, part II.2). First, when PFA was replaced by H₂O₂ (ozone/H₂O₂ and UV-C/ozone/H₂O₂), H₂O₂ consumption remained consistently low (< 5%, very low compared to that of PFA), both at the outlet of the first and second columns. This was observed even in the presence of UV-C photolysis, probably the ozone dose was not enough to accelerate the H₂O₂ decomposition.

Annexe-V. 1 shows that out of the 28 pharmaceuticals studied, 13 (cephalexin, diclofenac, ranitidine, sulfadiazine, valsartan, naproxen, irbesartan, lidocaine, clarithromycin, penicillin, iopromide, amoxicillin, and ketoprofen) were more effectively degraded by ozone/PFA than by ozone/H₂O₂. Conversely, 11 pharmaceuticals (acetaminophen, trimethoprim, sulfamethoxazole, carbamazepine, tetracycline, diuron, amisulpride, citalopram, venlafaxine, atenolol, and oxazepam) exhibited higher degradation with ozone/H₂O₂ than with ozone/PFA and four pharmaceuticals (furosemide, ciprofloxacin, 17 α -ethinylestradiol, and gabapentin) displayed the same removal rates under the two AOPs. The average removal rate observed for the 28 pharmaceuticals was 49% for ozone/H₂O₂ and increased to 55% for ozone/PFA. This minor difference can be explained by the fact that OH• radicals, produced in both processes, are highly reactive and non-selective compared to the peroxy radicals exclusively generated under ozone/PFA treatment. When the two AOPs were coupled to UV-C photolysis, the removal rates

increased to 62% for UV-C/ozone/PFA and 53% for UV-C/ozone/H₂O₂. Therefore, at this investigated ozone dose (0.14 gO₃/gDOC), ozone/PFA was more efficient than ozone/H₂O₂ (at the equivalent H₂O₂ dose = 10 mg.L⁻¹).

II.4 Comparison between PFA-based advanced oxidation processes at pilot scale

Assessing the contribution of H₂O₂ to pharmaceutical removal by both PFA and UV-C/PFA was challenging because some pharmaceuticals were more effectively degraded by PFA-based processes, while others showed higher degradation with H₂O₂-based oxidation processes. Overall, PFA demonstrated a higher efficiency than H₂O₂ alone (Figure V. 8a), with a lower difference in their average pharmaceutical removal rates at higher concentrations (14 percentage point at 2 mg.L⁻¹ vs 3 percentage point at 10 mg.L⁻¹). This is in accordance with previous findings where H₂O₂ exhibited lower reactivity than PFA with various organic and pharmaceuticals in phosphate buffer solutions (Nabintu Kajoka et al., 2023). The optimal conditions for achieving the highest removal rates with PFA or UV-C/PFA correspond to a PFA dose of 10 mg.L⁻¹, resulting in an individual average removal rate of approximately 54% for both PFA and H₂O₂. However, at 5 mg.L⁻¹, the average removal rate was higher in the case of PFA (45%) compared to H₂O₂ (35%). However, the difference in the average pharmaceutical removal rate between UV-C/PFA and PFA was approximately 12 percentage points, which closely matches the difference between H₂O₂ and UV-C/H₂O₂ (~ 13 percentage point). Additionally, UV-C/PFA showed a slightly higher efficiency than UV-C/H₂O₂, with a difference in the average removal rates of 7 percentage points at 2 and 5 mg.L⁻¹, decreasing to 1 percentage point at 10 mg.L⁻¹, due to the slight contribution of additional reactive species compared to OH• radicals present in both processes.

When comparing ozone-based AOPs (Figure V. 8b) with a PFA or H₂O₂ dose of 10 mg.L⁻¹, it is clear that both ozone/PFA and ozone/H₂O₂ were more effective than UV-C photolysis alone (without any ozone dose). This superior performance can be attributed to the enhanced OH• radical production. In addition, ozone/PFA was more efficient than ozone/H₂O₂, both with and without coupling UV-C photolysis (values at 0.14 gO₃/gDOC).

Furthermore, ozone and PFA under ozone/PFA exhibited clear synergy only at a ratio of 0.29 gO₃/gDOC, and there was minimal improvement with higher ozone doses. Beyond a ratio of 0.48 gO₃/gDOC, there was no additional advantage of combining the two oxidants. However, combining ozone with UV-C photolysis yielded better performance compared to ozone alone,

but this improvement was only noticeable for specific ozone doses below 0.48 gO₃/gDOC. Beyond this threshold, there is no advantage to incorporating UV-C photolysis with ozone. For instance, coupling UV-C/ozone/PFA results in a minor enhancement in the average removal rate (compared to ozone/PFA) at a specific dose of 0.14 gO₃/gDOC. However, beyond this point, there is no further increase in performance, despite the increased energy consumption for water treatment.

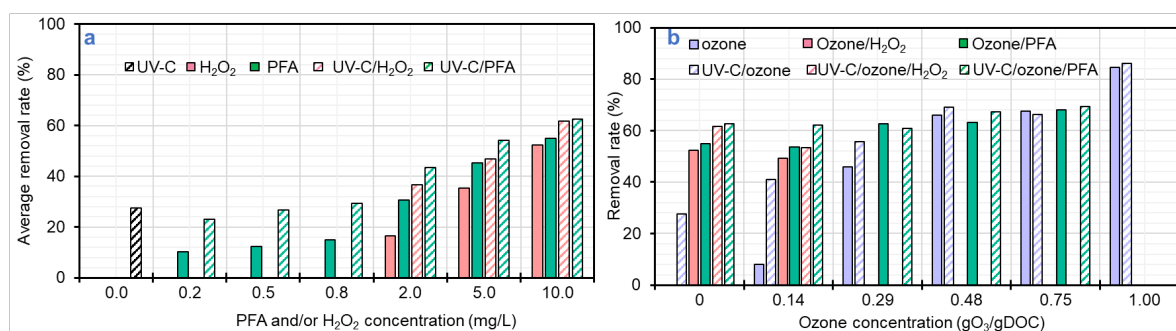


Figure V. 8: comparison between PFA-based advanced oxidation processes (a = UV-C based AOPs and b = UV-C and ozone-based AOPs with [PFA or H₂O₂] = 10 mg.L⁻¹) for the removal of 28 pharmaceuticals spiked in nitrified wastewater at pilot scale in the presence or not of UV-C photolysis. The hatched histograms correspond to the results with UV-C photolysis. Experimental conditions: [Pharmaceutical]₀ = C₀ + 1 µg.L⁻¹ spiked in nitrified wastewater effluent, with C₀ the initial concentration of the compound in the WW effluent, hydraulic retention time = ~ 12 min, initial pH = 6.91 ± 0.11, and UV intensity = 110 W.

At 10 mg.L⁻¹ of PFA, UV-C/PFA (63%, Figure V. 8a) demonstrated better overall pharmaceutical removal than ozone/PFA (55% at 0.14 gO₃/gDOC, Figure V. 8b) which was close to PFA removal rates values (55%), except at higher ozone dose (68% at 0.75gO₃/gDOC). Consequently, based on the average removal rates of the 28 pharmaceuticals and the potential energy consumption, UV-C/PFA emerges as the most effective PFA-based AOP in this study for pharmaceutical removal, similar to the observation made at laboratory scale (at the optimal literature condition).

However, among all the oxidation processes investigated, it was found that only ozonation at 1.00 gO₃/gDOC consistently achieved an average removal rate > 80% for the 28 pharmaceuticals studied. The removal rates for these pharmaceuticals typically fell within the range of 50% to 70% for other investigated processes. In contrast, UV-C photolysis exhibited relatively lower efficiency (28%), while ozone/PFA and UV-C/PFA demonstrated

slightly improved efficiency compared to PFA alone. In addition, for the seven pharmaceuticals included on the EU watch list, the desired removal rates of > 80% (as mandated by Swiss regulations) were achieved only through ozonation at 1.00 gO₃/gDOC, with an average removal rate of 93%, both with and without UV-C photolysis. In the case of other processes, average removal rates varied from 40% to 66%, including ozonation up to 0.75 gO₃/gDOC, ozone/PFA, PFA alone, and H₂O₂ alone at a concentration of 10 mg.L⁻¹, with both PFA and H₂O₂ achieving an average removal rate of 40.5%.

II.5 Monitoring of transformation products

One of the significant limitations of ozonation and other oxidation processes for WW treatment is the common occurrence of incomplete mineralization of organic compounds. The lower mineralization rate observed by the low decrease of UV₂₅₄ and the absence of any significant decrease in the DOC value after oxidation (data not shown), suggest that various transformation products (TPs) or disinfection by-products (DBPs) have likely been generated through the various oxidation processes investigated.

II.5.1 Target analysis of nitrosamines and bromates at pilot scale

Bromates are of particular concern as they can form in natural water through reactions with bromide (50-100 µg.L⁻¹, (Von Gunten, 2003b)), especially in the presence of reactive species like ozone and OH• radicals. N-Nitrosamines are also known to form in specific conditions (of WW containing dissolved organic nitrogen during oxidation processes (Shah and Mitch, 2012), N-nitrosodimethylamine (NDMA) and N-nitrosomorpholine (NMOR) being the two most frequently detected. Fortunately, none of these DBPs were detected in any of the samples across all the investigated oxidation processes, as all measurements remained below the LQ (300 µg.L⁻¹ for bromates and 5 µg.L⁻¹ for nitrosamines). While the exact bromide concentration in nitrified WW was not investigated here, a previous study conducted in 2018 reported a bromide concentration of 90 µg.L⁻¹ for the same WW (Guillossou et al., 2020). Although the bromide concentration could be within the range where bromate formation is possible, the absence of detectable bromate formation, as previously hypothesized in an earlier study (Guillossou et al., 2020), may be attributed to the relatively low reaction rate constant of bromide ions with ozone (160 M⁻¹.s⁻¹, (Von Gunten, 2003b)), in comparison to more reactive compounds such as DOM and certain pharmaceuticals. In contrast to bromate formation, the generation of N-nitrosamines depends on the concentrations and conversion rates of precursors as well as the matrix composition, including the presence of nitrite ions and amine precursors. Previous research also showed no significant formation of N-nitrosamines during PFA oxidation (Rocher and Azimi, 2021).

II.5.2 Target analysis of 10 transformation products at laboratory scale and pilot scale

Ten TPs were selected for monitoring based on their evidence of formation under ozonation of some of the studied pharmaceuticals, including saluamine, pyridinium of furosemide, 3,4 dichloroaniline, acridine, acetochlor-2-hydroxy, epoxy carbamazepine, acetylsulfamethoxazole, amisulpride N-oxide, venlafaxine N-oxide, and 4-

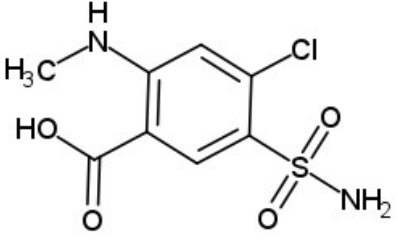
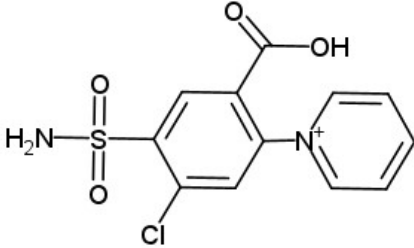
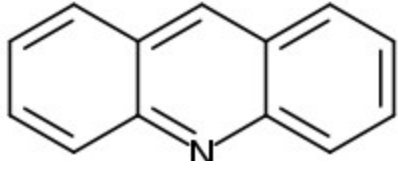
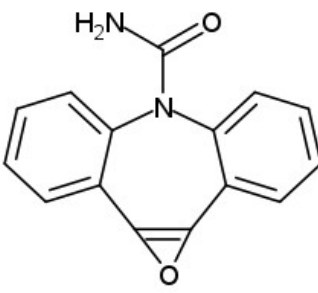
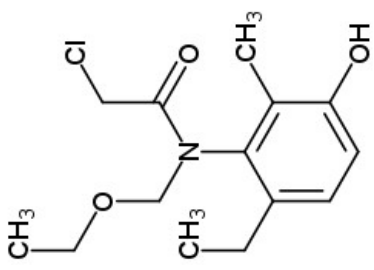
hydroxyphenylacetamide. These TPs were quantified using HRMS analysis in both oxidized and non-oxidized (treated WW) samples. Table V. 4 provides the details of these TPs, including their parent compound and chemical structure. These TPs were also selected based on the reactivity of their parent compounds with PFA.

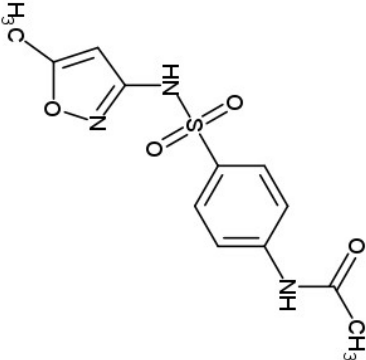
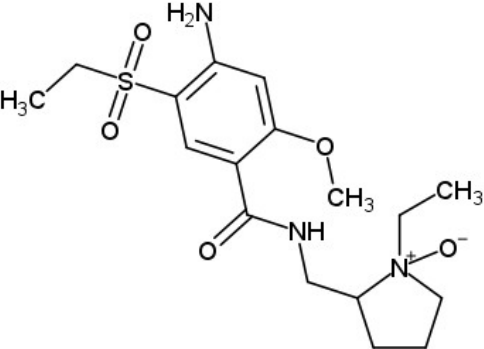
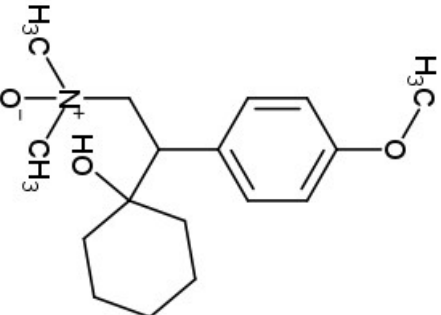
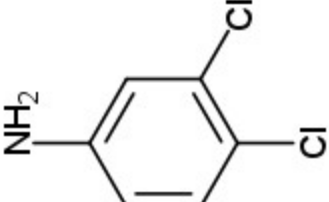
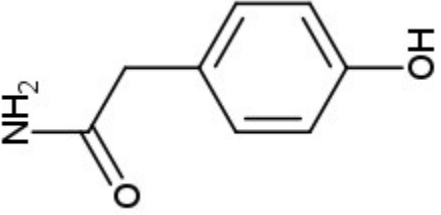
- Saluamine and pyridinium of furosemide were chosen as TPs of furosemide, a compound with high reactivity with PFA and ozone (Nabintu Kajoka et al., 2023), as it was not possible to monitor the formation of ranitidine N-oxide or S-oxide (ranitidine also being a highly reactive compound) due to the lack of standards.
- Acridine, epoxy carbamazepine, and acetylsulfamethoxazole were selected because their parent compounds (carbamazepine and sulfamethoxazole) are known to be unreactive with PFA. However, due to their high reaction rates with ozone and OH• radicals, they were expected to be formed under ozone/PFA and UV-C/PFA.
- Amisulpride N-oxide and venlafaxine N-oxide were monitored because N-oxides have been recognized as TPs during the disinfection of WW by PFA (Nihemaiti et al., 2022), and this study aimed to quantify their formation and evaluate if they can be reduced by higher PFA doses or a PFA-based AOP.
- Acetochlor-2-hydroxy (TP of acetamiprid) was included to identify other reaction mechanisms of tertiary amine compounds, such as acetamiprid.
- 4-hydroxyphenylacetamide (TP of atenolol) was added to identify other reactive species of PFA oxidation and to evaluate, in addition to what will be seen with saluamine, if PFA can break down higher mass molecules to form smaller ones.
- 3,4 dichloroaniline was studied to include an unreactive compound with both PFA and ozone (diuron).

At both laboratory and pilot scales, acetochlor-2-hydroxy (LQ of 25 ng.L⁻¹), a TP of acetamiprid, was never detected. This aligns with the low degradation rate of acetamiprid observed in this study, despite its partial degradation under PFA-based AOPs. At the pilot scale, 3,4 dichloroaniline (a TP of diuron with a LQ of 4 ng.L⁻¹), was also never detected in any of the samples, despite the higher degradation of diuron observed at the pilot scale.

The investigated TPs were detected at various concentrations in the non-oxidized and the oxidized samples at both laboratory and pilot-scale. Their presence in the non-oxidized sample was due to fact that they are also human metabolites (Bourgin et al., 2018; Kacirova et al., 2021; Mohammed et al., 2020; Sandre et al., 2023).

Table V. 4: Transformation products investigated during the oxidation of pharmaceuticals spiked in WW by various oxidation processes.

Transformation product	Parent compound	Chemical structure of the TP
Saluamine	Furosemide	
Pyridinium of furosemide	Furosemide	
Acridine	carbamazepine	
Epoxycarbamazepine	carbamazepine	
Acetochlor-2-hydroxy	Acetamiprid	

Acetylsulfamethoxazole	Sulfamethoxazole	
Amisulpride N-Oxide	Amisulpride	
Venlafaxine N-oxide	Venlafaxine	
3,4 Dichloroaniline	Diuron	
4-hydroxyphenylacetamide	Atenolol	

For laboratory scale experiments, TPs produced by four different oxidation processes (PFA, ozone, ozone/PFA at four ozone doses, and UV-C/PFA) were investigated (Figure V. 9, based on the difference in the detected concentration for each TP). Overall, the TPs were detected at various concentrations, ranging from 0.03 ng.L⁻¹ for acetylsulfamethoxazole to 1044 ng.L⁻¹

for pyridinium of furosemide, both in oxidized samples. Pyridinium of furosemide was the most highly concentrated compound, followed by amisulpride N-oxide, saluamine, epoxycarbamazepine, and venlafaxine N-oxide, with the lowest concentrations observed for 4-hydroxyphenylacetamide, acetylsulfamethoxazole, acridine, and 3,4-dichloroaniline.

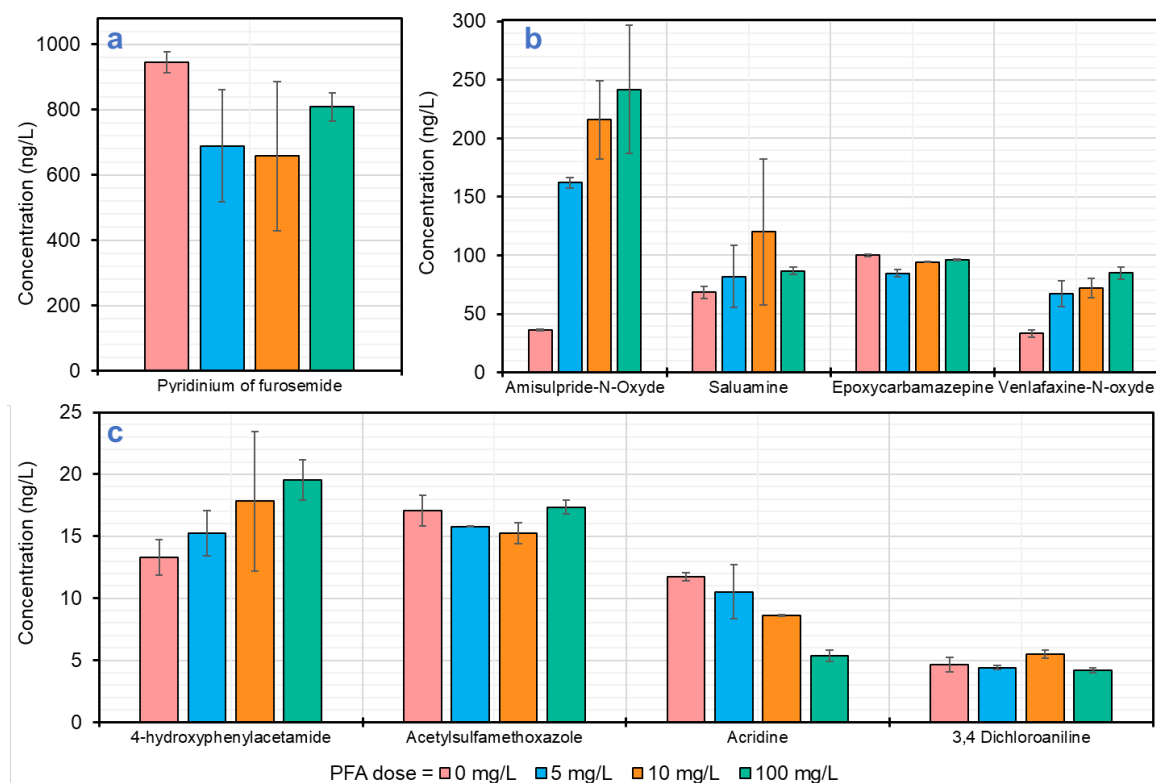


Figure V. 9: Quantification of nine transformation products produced at laboratory scale during the oxidation of 30 pharmaceuticals spiked in treated WW under PFA at three doses: 5, 10 and 100 mg.L⁻¹, with results at 0 mg.L⁻¹ which correspond to those of the nitrified WW. Experimental conditions: [Pharmaceutical]₀ = C₀ + 1 µg.L⁻¹ spiked in WW, with C₀ the initial concentration of the compound in the WW effluent, reaction time = 60 min, initial pH = 7.88 ± 0.10, 20.0°C, and UV-C fluence = 5.03 ± 0.01 W/m² = 2.33 ± 0.03 × 10⁻⁷ Einstein.L⁻¹.s⁻¹. Error bars represent the standard deviation from triplicate samples.

There was a slight degradation of pyridinium of furosemide through oxidation by PFA at 5 and 10 mg.L⁻¹, and a slightly lower degradation at 100 mg.L⁻¹. In contrast, the concentration of saluamine, the other TP of furosemide, increased when the PFA dose increased from 5 to 10 mg.L⁻¹ and then slightly decreased at 100 mg.L⁻¹. This could be due to the transformation of pyridinium of furosemide into saluamine as previously observed for ozone and UV-C/H₂O₂

(Sandre et al., 2023). Amisulpride N-oxide and venlafaxine N-oxide concentrations increased with the PFA dose, with amisulpride N-oxide showing a higher concentration compared to venlafaxine N-oxide, despite their almost equivalent initial concentration in the unoxidized WW (35 ng.L^{-1}). This is consistent with the slightly higher removal rate observed for amisulpride compared to venlafaxine (Figure V. 1a). 4-hydroxyphenylacetamide also slightly increased with the PFA dose, as observed for the two N-oxides, in accordance with the slight increase in atenolol degradation with the PFA dose. Epoxycarbamazepine remained relatively stable, while acridine slightly decreased with increasing PFA dose, likely due to its reaction with PFA. Acetylsulfamethoxazole and 3,4-dichloroaniline remained almost stable, in accordance with the lower reactivity of their parent compounds with PFA.

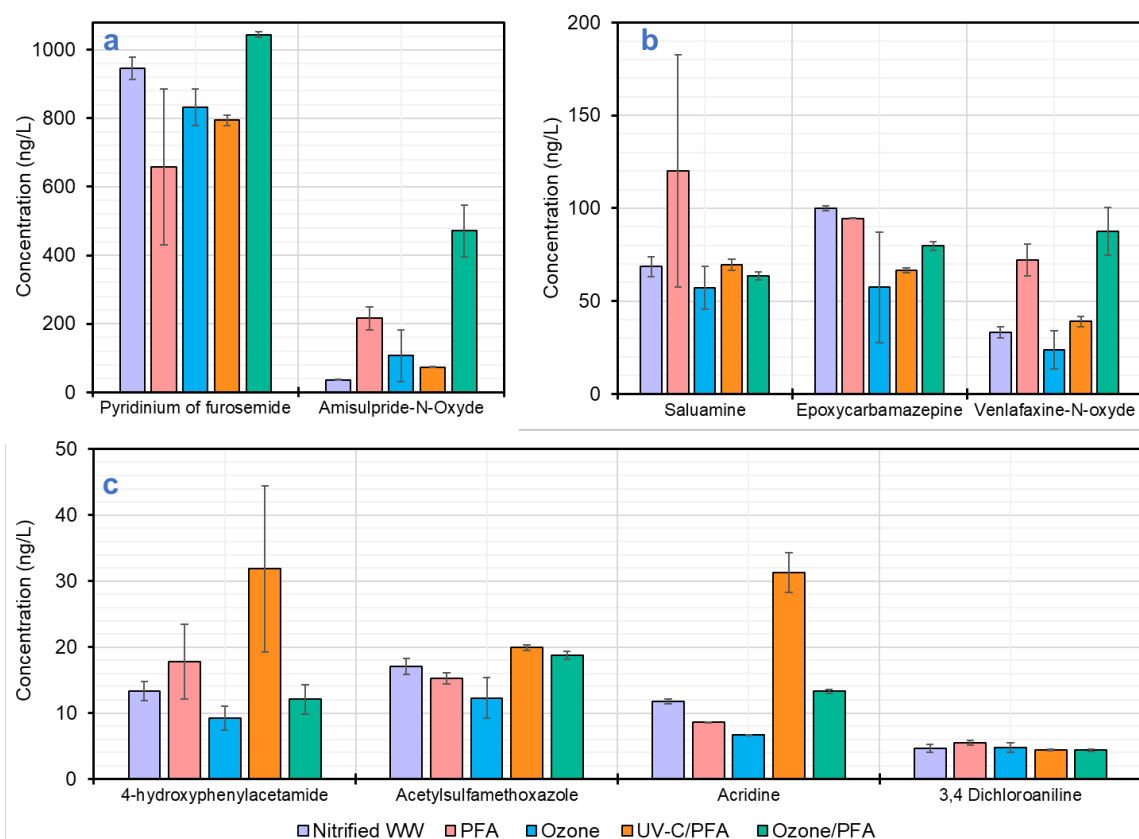


Figure V. 10: Quantification of nine transformation products produced during the oxidation of 30 pharmaceuticals spiked in treated WW under. Experimental conditions: PFA (10 mg.L^{-1}), ozone ($0.19 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$), ozone/PFA (10 mg.L^{-1} of PFA, $0.37 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$) and UV-C/PFA (10 mg.L^{-1} of PFA, $5.03 \pm 0.01 \text{ W/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Experimental conditions: $[\text{Pharmaceutical}]_0 = C_0 + 1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ spiked in treated WW, with C_0 the initial concentration of the compound in the WW effluent, reaction time = 60 min, initial

pH = 7.88 ± 0.10 , 20.0°C , and UV-C fluence = . Error bars represent the standard deviation from triplicate samples.

UV-C/PFA resulted in the same behavior of TPs as with PFA (Figure V. 10), except for saluamine, which remained stable compared to its concentration in the unoxidized WW. Meanwhile, epoxy carbamazepine slightly decreased, and acridine significantly increased, suggesting an (enhanced) degradation of epoxy carbamazepine and/or carbamazepine under UV-C/PFA compared to PFA alone. Additionally, the concentrations of 4-hydroxyphenylacetamide increased due to the increased degradation of atenolol. However, despite the increased degradation of sulfamethoxazole and diuron, their TPs remained stable, with the concentration of 3,4-dichloroaniline near its LQ (4 ng.L^{-1}).

However, at pilot scale, the behavior of TPs exhibited variations among different oxidation processes, and these variations differed from what was observed at the laboratory scale, making the interpretation and extrapolation of results more challenging. At pilot scale, to provide a comprehensive overview of the results, the data from the oxidation processes with and without the coupling with UV-C photolysis were combined, and the oxidant dose was not considered due to its minimal impact on TPs concentrations (Figure V. 11). Before the oxidation processes, various concentration ranges were already noted in the nitrified WW: saluamine was the most concentrated TP (1050 ng.L^{-1}), followed by pyridinium of furosemide (255 ng.L^{-1}), while the concentrations of the other TPs ranged between 4 and 73 ng.L^{-1} .

The concentrations of saluamine, pyridinium of furosemide, epoxy carbamazepine, venlafaxine N-oxide, amisulpride N-oxide, 4-hydroxyphenylacetamide, and acridine increased during H_2O_2 oxidation (Figure V. 11). A similar trend was observed under PFA oxidation, where epoxy carbamazepine, 4-hydroxyphenylacetamide, and acridine concentrations increased due to the low degradation of their parent compounds by PFA. This degradation pattern observed in these oxidation processes at the pilot scale (PFA, UV-C/PFA, H_2O_2 , and UV-C/ H_2O_2) primarily relies on the generation of reactive species, such as OH^\bullet radicals, which are common to all mentioned oxidation processes. As observed at laboratory scale, the decrease in the concentration of pyridinium of furosemide can be linked to its transformation into saluamine, even though the concentration of saluamine remained stable (Figure V. 11). In the case of UV-C treatment, the concentrations of all TPs increased, except for the TPs of carbamazepine. Acridine remained stable, close to its LQ, while the concentration of epoxy carbamazepine slightly decreased, potentially due to its sensitivity.

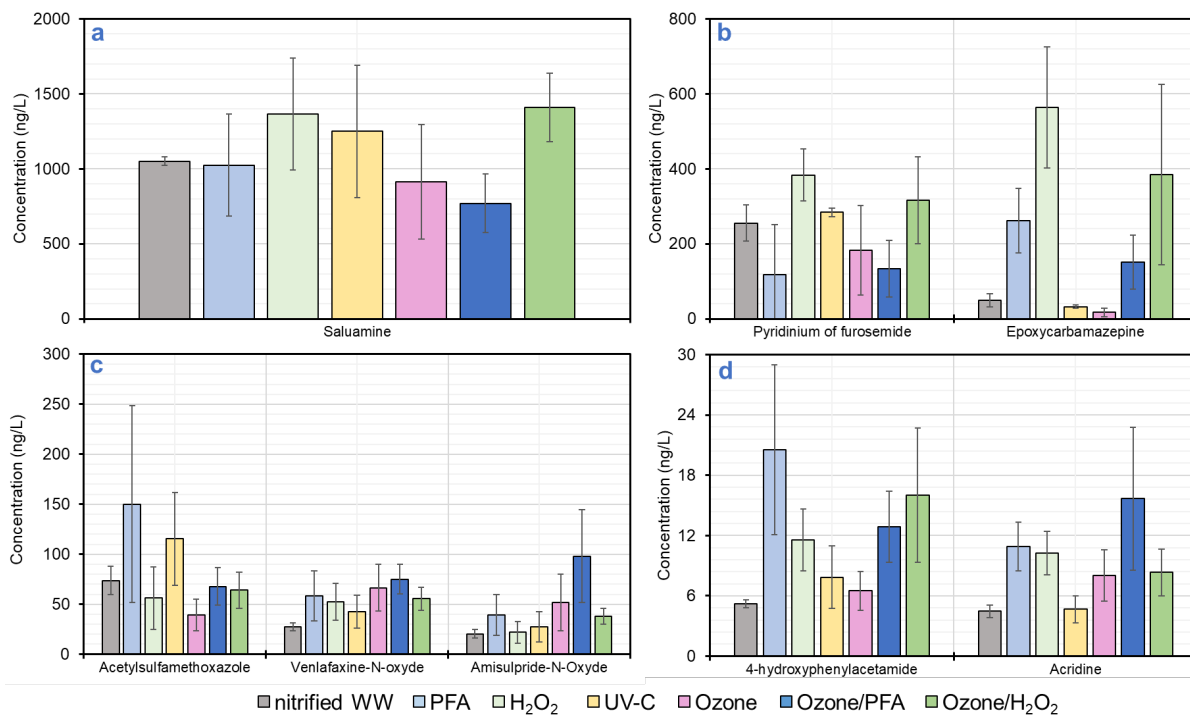


Figure V. 11: Quantification of 8 transformation products produced at pilot scale during the oxidation of 28 pharmaceuticals spiked in nitrified WW different oxidation processes. Experimental conditions: $[\text{Pharmaceutical}]_0 = C_0 + 1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ spiked in nitrified wastewater effluent, with C_0 the initial concentration of the compound in the WW effluent, hydraulic retention time = 11.38 min = ~ 12 min, initial pH = 6.91 ± 0.11 , and UV intensity = 110 W. Error bars represent the standard deviation from at least duplicate samples.

At pilot scale, both ozone and ozone/PFA treatments exhibited similar behavior for most TPs (Figure V. 11). In these two processes, the concentration of venlafaxine N-oxide, amisulpride N-oxide, 4-hydroxyphenylacetamide, and acridine increased. However, acetylsulfamethoxazole, saluamine, and pyridinium of furosemide decreased. Notably, epoxycarbamazepine exhibited an increase under ozone treatment and a decrease under ozone/PFA, probably due to the higher OH^\bullet radical exposure, which can lead to the degradation of this TP. For the PFA treatment, the concentrations of all TPs increased due to a higher degradation rate of the parent compounds, except for saluamine, which remained relatively stable. The pyridinium of furosemide exhibited a decrease, although the standard deviations for this TP were larger. Interestingly, the concentration of TPs was generally higher when H_2O_2 was used alone compared to ozone/ H_2O_2 . This observation can be attributed to the potential generation of additional reactive species, such as OH^\bullet radicals, during ozone/ H_2O_2 , which could further react with these TPs and reduce their levels.

In summary, at the pilot scale, the concentrations of four TPs (acridine, 4-hydroxyphenylacetamide, amisulpride N-oxide, and venlafaxine N-oxide) increased for all oxidation processes. In contrast, at the laboratory scale, this increase was observed only for amisulpride N-oxide. It is worth noting that the formation of these TPs did not follow the same trend at the two scales. This disparity can be attributed to differences in various parameters between the laboratory and pilot scale, resulting in variations in the composition of reactive species. Overall, higher concentrations of TPs were detected at the pilot scale compared to the laboratory scale, which aligns with the higher degradation rates observed at the pilot scale. When comparing all processes, the concentrations of TPs in the oxidized samples were still close to those in the unoxidized sample. Overall, no oxidation process stood out for significantly higher production of the investigated TPs. Furthermore, the measured concentration values of TPs were lower (in the range of ng.L^{-1}), in contrast to the higher values measured for the parent compounds (in the range of $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Overall, the concentration of TPs generated by all the studied (advanced) oxidation processes was within the same order of magnitude. No process significantly outperformed others in terms of TP formation. At both scales, PFA, ozone, and PFA-based AOPs produced similar quantities of the monitored TPs. In cases where one process produced slightly higher quantities, the differences remained within the margin of error.

III. CONCLUSION AND ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE

This study explored the use of PFA in WW treatment, a peracid known for its efficacy in microorganism removal and reduced DBP formation. The investigation focused on the removal of pharmaceuticals commonly found in Parisian WW discharge using various PFA-based (advanced) oxidation processes at both laboratory and pilot scales.

In laboratory-scale experiments, the oxidation of 30 pharmaceuticals spiked in treated WW by PFA, ozone/PFA, and UV-C/PFA showed varying removal rates. The removal rates generally aligned with the reactivity previously evaluated from batch experiments with deionized water (Nabintu Kajoka et al., 2023). The QSAR modeling showed that smaller, more hydrophilic compounds were preferentially reactive with PFA and other oxidation processes, while larger molecules containing more aromatic rings exhibited higher resistance to oxidation.

For the most reactive pharmaceuticals, the removal rate with PFA was not dose-dependent and remained unaffected by the investigated AOPs. Less reactive pharmaceuticals exhibited an increased removal under PFA-based AOPs due to the production of reactive species, such as hydroxyl (OH^\bullet) and peroxy (HCOO^\bullet and HCOOO^\bullet) radicals, with the average removal rate increasing with higher ozone doses under ozone/PFA. Overall, at 10 mg.L^{-1} of PFA, PFA was less efficient (with an average removal rate of 29%) than ozone/PFA (35% at $0.37 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$) and UV-C/PFA (44%). Near the reported optimum H_2O_2 and ozone ratio for peroxone process ($9 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ and 3 mg.L^{-1} ozone, (Bourgin et al., 2017)), UV-C/PFA appeared more efficient than ozone/PFA. However, increasing the applied ozone dose to $0.74 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ raised the average removal rate to 63%. Despite these results, none of the tested oxidation processes achieved an average removal rate of 80% for the seven pharmaceuticals on the EU list (carbamazepine, diclofenac, amisulpride, venlafaxine, clarithromycin, citalopram, and irbesartan). Even at the highest applied ozone dose under ozone/PFA ($0.74 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$), the maximum average removal rate reached $\sim 50\%$.

Pilot-scale oxidation of 28 pharmaceuticals in nitrified WW using PFA and PFA-based AOPs achieved higher removal rates than in laboratory-scale experiments. This difference can be attributed to variations in WW matrices and pilot-scale dynamics, as previously discussed in the literature (Roustan, 2003). Among the AOPs tested, UV-C/PFA displayed a slightly better efficiency than UV-C/ H_2O_2 , with a 7-percentage point difference in average removal rates for PFA doses below 10 mg.L^{-1} (2 and 5 mg.L^{-1}). The optimal conditions for achieving the highest

average micropollutant removal rates corresponded to a PFA dose of 10 mg.L^{-1} , resulting in an average removal rate of $\sim 54\%$ for both PFA and H_2O_2 . Ozone coupled with PFA proved efficient up to $0.29 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$, with little added benefit beyond this ozone dose. At a PFA concentration of 10 mg.L^{-1} , UV-C/PFA (63%) outperformed ozone/PFA (54% at $0.29 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$), emerging as the most effective PFA-based AOP for pharmaceutical removal in this study, consistent with laboratory-scale findings. At the same specific ozone dose, ozone/PFA was more efficient than ozone. In addition, ozone/PFA outperformed ozone/ H_2O_2 , whether with or without UV-C photolysis at $0.14 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$. However, the coupling of ozone, PFA, and UV-C photolysis (UV-C/ozone/PFA) did not yield significant advantages, as it did not lead to higher pharmaceutical removal rates compared to UV-C/PFA or ozone/PFA. The removal rates for the 28 pharmaceuticals ranged from 50% to 70% for all investigated processes (except 93% observed at $1.00 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ under ozonation), falling short of the mandated Swiss regulation of an average removal rate $\geq 80\%$, especially for the seven pharmaceuticals included on the EU list, which showed average removal rates between 40% and 66% .

While higher removal rates were achieved for PFA-recalcitrant pharmaceuticals using PFA-based AOPs, this did not lead to a higher production of TPs compared to PFA oxidation. None of the investigated processes generated a significant quantity of TPs or DBPs, with measured bromates, NMDA, and NMOR levels remaining below their LQ.

CHAPITRE VI - CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

I. CONCLUSION

Ce travail de thèse, intitulé "Utilisation de l'acide performique en traitement des eaux résiduaires urbaines : réactivité avec les micropolluants organiques et stratégies d'intégration au sein des procédés d'oxydation avancée", a été réalisé au laboratoire Eau, Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) en collaboration avec le Laboratoire Eau et Environnement (LEE) de l'Université Gustave Eiffel, l'Institut Européen des membranes (IEM) de l'Université de Montpellier, et le Service public de l'assainissement Francilien (SIAAP). Ce travail a été mené sous la direction de Ghassan Chebbo et sous l'encadrement de Julien Le Roux, et Stephan Brosillon, Johnny Gasperi, et Marcos Oliveira. Il s'est inscrit dans la phase 5 du programme OPUR (Observatoire d'hydrologie urbaine en Île-de-France) dont l'objectif est d'améliorer les connaissances sur le comportement des polluants prioritaires et d'autres substances le long des filières de traitement des eaux résiduaires urbaines (ERU), en mettant un accent particulier sur le traitement avancé en station d'épuration (STEU), dans le but de diagnostiquer et d'optimiser les systèmes d'assainissement vis-à-vis des polluants et des micropolluants.

Ce travail de recherche, mené à l'échelle du laboratoire et du pilote industriel, s'est consacré à l'élimination des micropolluants organiques (MPOs) pharmaceutiques dans les ERU par l'acide performique (PFA) et différents autres procédés d'oxydation, dans le but d'évaluer la capacité du PFA à éliminer les MPOs et d'optimiser la présence résiduelle de H_2O_2 . L'objectif était d'évaluer si, au-delà de sa fonction première de désinfection, le PFA pouvait également éliminer les MPOs pharmaceutiques présents dans eaux usées traitées. En cas de faible efficacité du PFA dans cette élimination, la mise en place de procédés d'oxydation avancée (POA) basés sur le couplage entre le PFA, la photolyse UV-C et/ou l'ozone a été envisagée pour générer des espèces réactives capables d'améliorer l'élimination des MPOs et ainsi déterminer les conditions optimales de couplage. Cette approche revêt une importance particulière car la solution de PFA contient en quantité équimassique du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), dont la concentration importante n'est finalement pas mise à profit. C'est pourquoi, quelle que soit l'efficacité du PFA, l'objectif secondaire a été d'évaluer dans quelle mesure et comment la concentration résiduelle d' H_2O_2 pouvait être utilisée en oxydation avancée.

Dans ce sens, cette étude visait à mieux comprendre les processus impliqués dans les procédés d'oxydation (avancée) basés sur le PFA (Figure VI. 1). Cet objectif a été abordé à travers trois questions scientifiques, chacune faisant l'objet d'un chapitre de ce manuscrit, avec des

implications à la fois fondamentales et opérationnelles, ainsi que des éléments de compréhension des mécanismes d'élimination des MPOs.

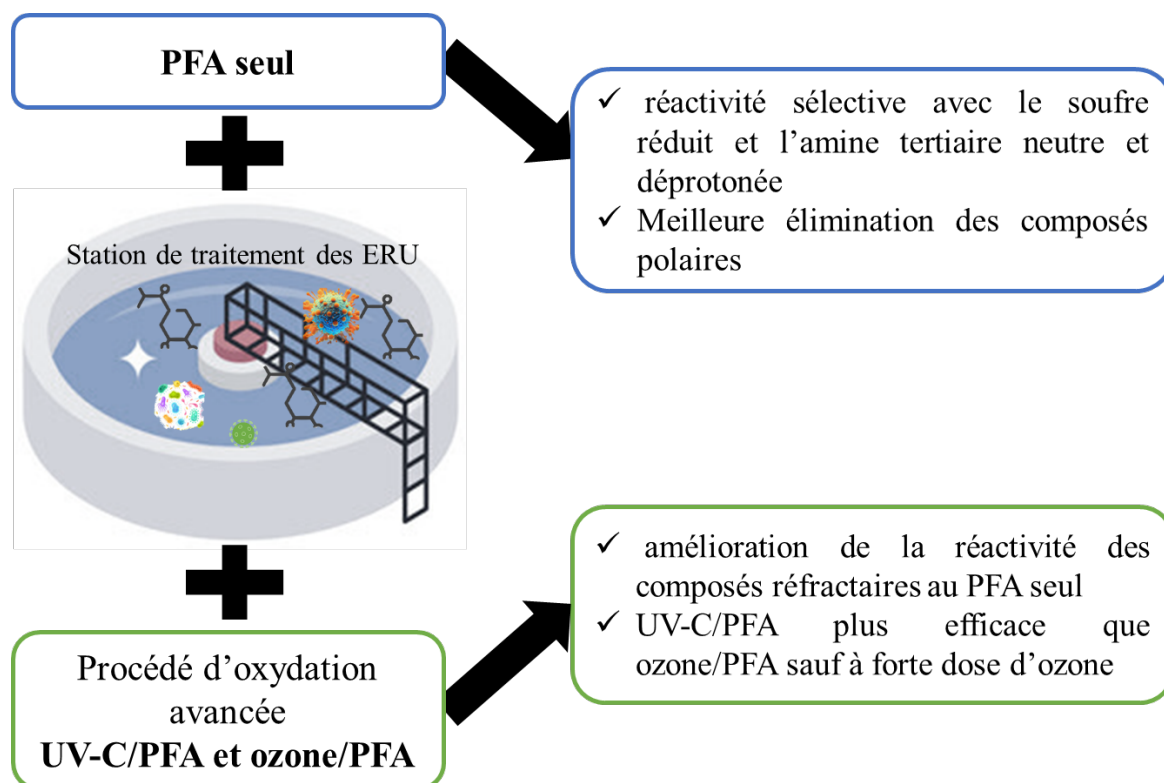


Figure VI. 1 : Synthèse de la mise en place des procédés d'oxydation (avancée) utilisant le PFA pour l'élimination des micropolluants pharmaceutiques dans les eaux résiduaires urbaines.

Bien que l'utilisation de peracides pour le traitement des ERU se soit considérablement développée en raison de leur capacité à éliminer les microorganismes pathogènes provenant de divers traitements (primaires, secondaires et tertiaires) tout en produisant peu de sous-produits de désinfection, il existait peu de données concernant leur capacité, en particulier celle du PFA, à éliminer les MPOs toujours présents dans les ERU.

Les trois chapitres principaux permettant de répondre à ces différentes problématiques sont résumés ci-dessous :

1. Reactivity of performic acid with organic and inorganic compounds: from oxidation kinetics to reaction pathways.

Ce premier chapitre a fourni les premières données sur la réactivité du PFA envers diverses structures chimiques de composés organiques. Tout d'abord, la cinétique d'autodécomposition du PFA à différents pH a été étudiée. Cette étude a révélé la stabilité du PFA en milieu acide,

ainsi que sa forte autodécomposition en milieu neutre et basique. Les cinétiques d'oxydation de six composés organiques (benzèthiol, 3-mercaptophenol, phénol, résorcinol, hydroquinone et catéchol) et sept molécules pharmaceutiques (ranitidine, lidocaïne, furosémide, sulfaméthoxazole, diclofénac, acétaminophène et carbamazépine) dans une solution tampon phosphate ont mis en évidence la réactivité sélective du PFA envers les composés organiques contenant des atomes de soufre réduit (groupement thiol et thioéther) et les composés comportant des amines tertiaires neutres et déprotonées. Étant donné que la solution de PFA contient systématiquement une concentration significative de H_2O_2 , des expériences ont démontré que ce dernier ne contribue pas à la dégradation des composés étudiés.

L'impact du pH sur l'oxydation des micropolluants pharmaceutiques a été étudié sur le diclofénac (un composé non réactif avec le PFA) et la lidocaïne (un composé réactif avec le PFA), car le PFA et les micropolluants pharmaceutiques étudiés sont tous ionisables. Cette question revêt une importance particulière, car il est établi que l'activité désinfectante du PFA diminue à des pH supérieurs à son pKa (7.1, (Everett and Minkoff, 1953; Luukkonen et al., 2015)). Cette étude a révélé que la réactivité de ces composés reste constante et faible à des $pH < 7,1$, augmentant progressivement aux $pH > 7,1$. Ceci implique que la forme protonée du PFA (PFAH ou PFA^0 , prédominante à $pH < 7,1$) est moins réactive que la forme déprotonée (PFA^-). La forte réactivité de la lidocaïne avec le PFA à des pH élevés est conforme à une étude antérieure qui a également mis en évidence la forte réactivité du PFA envers les amines tertiaires déprotonées plutôt que les amines tertiaires protonés ou neutres (Nihemaiti et al., 2022), ce qui correspond à la tendance observée également en ozonation (Liu et al., 2022; Sonntag and Gunten, 2012). La forte réactivité de ces composés pharmaceutiques à des pH élevés mérite une investigation approfondie, d'autant plus que ces conditions basiques correspondent au moment où le PFA subit une forte autodécomposition.

Les mécanismes d'oxydation observés en solution tampon phosphate ont révélé que le transfert d'atome(s) d'oxygène, est le mécanisme principal conduisant à la formation des N et S-oxydes, des sulfones, et des composés hydroxylés (Figure VI. 2), suggérant potentiellement un taux de minéralisation limité lors de l'oxydation des MPOs par le PFA. Ceci a été confirmé lors des expériences de dégradation des composés organiques (benzèthiol, 3-mercaptophenol, ranitidine, lidocaïne, furosémide, sulfaméthoxazole) avec le PFA.

Par ailleurs, les expériences menées à l'échelle du laboratoire dans les ERU étaient cohérentes avec les résultats des constantes cinétiques obtenues en eau ultrapure (abattements forts pour

les composés soufrés et les amines tertiaires déprotonés), mais ont montré des abattements moins importants qu'attendus, probablement en raison d'effets induits par les différents constituants des ERU. La réactivité faible et sélective du PFA envers certains MPOs (sulfaméthoxazole, acétaminophène, carbamazépine, diclofénac) a motivé la seconde partie de cette thèse, visant à activer le PFA par photolyse UV-C, créant ainsi un POA susceptible d'améliorer l'élimination de ces MPOs.

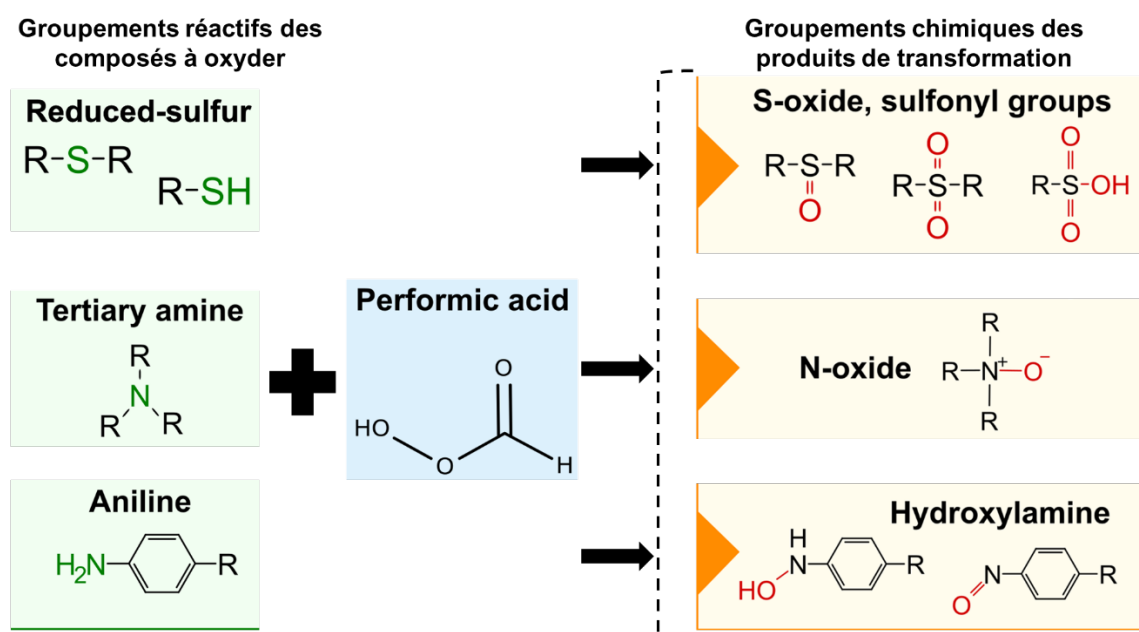


Figure VI. 2 : Principal mécanisme d'oxydation des micropolluants organiques par le PFA.

2. Removal of pharmaceuticals through UV-C/Performic acid advanced oxidation process: kinetics and identification of reactive species.

Compte tenu de la plus grande réactivité du PFA avec les molécules à pH neutre et basique (pour les molécules réactives comme la lidocaïne), alors que sa vitesse d'autodécomposition est très élevée, une première expérience a été réalisée à pH 7 dans une solution tampon phosphate pour évaluer la possible formation d'espèces radicalaires réactives résultant de son autodécomposition et pouvant expliquer ce phénomène. Les résultats ont démontré que l'autodécomposition du PFA ne génère aucune espèce radicalaire réactive. Cette observation suggère que l'élimination des composés pharmaceutiques n'est donc pas due à la génération de radicaux depuis le PFA seul en solution.

Le procédé UV-C/PFA a considérablement amélioré la réactivité des composés réfractaires au PFA en raison des divers radicaux produits par le système, tels que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) et peroxydes ($HCOO^\bullet$ and $HCOOO^\bullet$) confirmés avec l'analyse par résonance

paramagnétique électronique. Il est important de souligner que les radicaux OH^\bullet sont exclusivement produits par l' H_2O_2 présent dans la solution de PFA. Le procédé UV-C/PFA ne génère pas davantage de radicaux OH^\bullet que le procédé UV-C/ H_2O_2 . Cependant, il demeure plus efficace en raison des radicaux peroxydes produits, qui présentent une grande sélectivité envers certaines molécules et ne sont donc pas consommés par des réactions parasites avec les constituants des ERU, tels que la matière organique dissoute (MOD), les matières en suspensions (MES) et les sels dissous, contrairement aux radicaux OH^\bullet , qui sont bien connus pour réagir avec ces composants.

Dans le contexte des UV-C/PFA, il convient de noter que le pH joue de nouveau un rôle crucial. Des niveaux de pH plus élevés peuvent non seulement compromettre la photolyse du PFA, entraînant ainsi une réduction de la production de radicaux peroxydes, mais ils peuvent également diminuer la réactivité des radicaux OH^\bullet envers les MPOs en raison de la diminution de son potentiel redox en milieu alcalin et du piégeage par les carbonates et bicarbonates. Dans le cadre d'une application industrielle du PFA ou de l'UV-C/PFA pour l'élimination des MPOs, il sera impératif de mettre en place un suivi du pH ainsi que sa régulation lorsque cela s'avère nécessaire.

Comme cela a été observé lors de la mise en œuvre du PFA seul, le mécanisme principal d'oxydation de l'UV-C/PFA dans une solution tampon phosphate demeure le transfert d'atome(s) d'oxygène, mais des produits de transformations de masse molaire plus faible ont été observés avec l'UV-C/PFA, suggérant un potentiel de minéralisation plus élevé dans ces conditions par rapport au PFA seul.

Dans les ERU, les composés pharmaceutiques sont mieux éliminés par l'UV-C/PFA que par le PFA seul. Cependant, tout comme avec le PFA seul, leur abattement est moins significatif que prévu en raison des constituants de l'ERU, tels que les sels dissous, les MES et en moindre mesure la MOD.

Compte tenu de l'efficacité démontrée du procédé UV-C/PFA dans la dégradation des six composés pharmaceutiques étudiés, il s'est avéré ensuite essentiel d'étendre cette étude à une plus large gamme de MPOs, à la fois en laboratoire et à l'échelle pilote.

3. Synergistic removal of pharmaceuticals in wastewater by PFA-based advanced oxidation: performic acid coupled to UV-C photolysis and/or ozone at laboratory and pilot-scale

L'UV-C/PFA est un procédé basé sur le principe du POA UV-C/H₂O₂, reconnu pour sa capacité à produire des radicaux OH• et ainsi augmenter l'efficacité de l'élimination des MPOs. Le couplage ozone/PFA a également été étudié, basé principalement sur le couplage entre l'H₂O₂ et l'ozone, reconnu pour son efficacité. Ces deux POA ont été étudiés pour éliminer 32 micropolluants pharmaceutiques, dont la plupart sont régulièrement détectés dans les rejets des ERU de la région parisienne.

Les résultats à l'échelle laboratoire ont montré qu'aux ratios optimums entre H₂O₂ et ozone, l'UV-C/PFA est plus efficace que l'ozone/PFA (pour la même dose de H₂O₂) pour une majorité des composés pharmaceutiques étudiés. Cependant, l'augmentation de la dose d'ozone appliquée conduit tout de même à une augmentation de l'abattement moyen des MPOs.

La modélisation QSAR a démontré que le PFA élimine davantage les composés de plus faibles masse moléculaire et plus hydrophiles. Cette observation est intéressante, car la plupart des procédés utilisés pour le traitement avancé des ERU montrent en général une moins bonne efficacité dans l'élimination des composés plus polaires. L'analyse en composantes principales (ACP) a également permis de mettre en évidence à l'échelle laboratoire et pilote, dans l'ERU, la forte réactivité sélective des radicaux peroxy (HCOO• and HCOOO•) avec les sartans (antihypertenseurs).

À l'échelle pilote, en comparaison avec les résultats obtenus en laboratoire, on constate une augmentation de l'abattement global moyen et individuel pour la majorité des MPOs étudiés. Cette amélioration est attribuable en partie à la qualité de la matrice. La présence de faibles concentrations de fer(II), provenant du traitement primaire (étape de coagulation), a potentiellement activé le PFA, générant ainsi des espèces radicalaires qui ont contribué à l'élimination de certains MPOs réfractaires au PFA seul. D'autre part, ces différences peuvent être associées à l'amélioration des taux de conversion dans les tests en réacteur piston (échelle pilote), par rapport aux expériences de laboratoire menées en réacteurs batch. Cela peut également être dû à la configuration du procédé UV-C/PFA à l'échelle pilote (semi-industrielle), où la photolyse était réalisée en fin de réaction (activée en début de réaction à l'échelle du laboratoire), ce qui peut entraîner une production importante de radicaux OH• en raison de la concentration élevée de H₂O₂ par rapport à la concentration du PFA et une potentielle faible

concentration de l'ion formiate. Dans ces conditions également, l'UV-C/PFA semble plus efficace que l'ozone/PFA. Par ailleurs, l'UV-C/PFA est plus efficace que l'UV-C/H₂O₂ pour des doses de H₂O₂ inférieure à 10 mg.L⁻¹. Pour la seule dose d'ozone testée, l'ozone/PFA est également plus efficace que l'ozone/H₂O₂. Le couplage UV-C/ozone/PFA permet une légère amélioration de l'abattement moyen jusqu'à une dose transférée de 0,14 gO₃/gCOD. Au-delà de cette dose, il n'y a aucune augmentation substantielle de la performance, bien que davantage d'énergie soit nécessaire pour traiter l'eau.

Ces résultats soulignent que la combinaison de différentes opérations unitaires pour augmenter la production de radicaux OH• ne conduit pas systématiquement à une amélioration de l'efficacité d'élimination de MPOs. Les synergies ne se produisent que dans des conditions spécifiques qui ne correspondent pas nécessairement aux concentrations maximales des réactifs. Il est important de noter que la génération excessive de radicaux OH• peut ne pas être bénéfique, car ils peuvent interagir entre eux ou avec d'autres radicaux sans nécessairement réagir avec les MPOs.

Par ailleurs, 10 produits de transformation ont été examinés à la fois en laboratoire et à l'échelle pilote. Dans l'ensemble, tous ces produits de transformation étaient déjà présents dans l'échantillon initial, car ce sont également des métabolites humains. Pour la plupart, leur concentration initiale était de l'ordre de quelques ng.L⁻¹, à l'exception de la saluamine et du pyridinium du furosémide (produits de transformation du furosémide), qui ont atteint des valeurs proches de 1 µg.L⁻¹. Tous les procédés étudiés ont permis soit de générer ces produits de transformation en tant que produits de dégradation de la molécule parent, soit de réagir avec ces produits de transformation et ainsi réduire leur concentration. Dans l'ensemble, la formation de ces produits de transformation était faible, à l'exception d'une formation comprise entre 0,2 et 0,4 µg.L⁻¹, observée pour l'amisulpride N-oxyde ou le pyridinium du furosémide lors de certains procédés d'oxydation. Dans l'ensemble, aucun des procédés testés ne semblait favoriser la production accrue de ces produits de transformation par rapport à un autre.

En ce qui concerne les produits de désinfection réglementés, tels que les bromates et les deux N-nitrosamines les plus toxiques (N-nitrosodiméthylamine et N-nitrosomorpholine), aucun d'entre eux n'a été détecté après l'ensemble des procédés testés à l'échelle pilote (limites de quantification respectivement égales à 300 µg.L⁻¹ pour les bromates et 5 µg.L⁻¹ pour les deux N-nitrosamines).

II. PERSPECTIVES

Les résultats de cette thèse mettent en évidence que le PFA ou l'UV-C/PFA sont des procédés de traitement avancé techniquement viables sur une STEU permettant d'assurer aussi bien une élimination des microorganismes pathogènes (désinfection) mais aussi des MPOs (décontamination).

Tout d'abord à l'échelle pilote (conditions proches d'une installation réelle de traitement des ERU), le PFA seul permet d'éliminer les 28 MPOs étudiés avec un abattement moyen variant entre 10 et 55% selon la dose appliquée (0,2 à 10 mg.L⁻¹). La concentration optimale de 10 mg.L⁻¹ a permis d'atteindre 55% en l'absence (PFA seul) et 63% en présence de la photolyse UV-C (UV-C/PFA), un abattement demeurant toutefois faible par rapport à l'objectif visé par la réglementation suisse (80% d'élimination pour une liste de 12 molécules indicatrices) et qui pourrait potentiellement être appliquée en France dans les prochaines années. Pour les sept molécules étudiées ici et figurant dans la liste suisse, ces procédés à l'échelle industrielle ont permis d'atteindre environ 40% d'abattement avec le PFA et l'UV-C/PFA à 10 mg.L⁻¹ de PFA. Avec la promulgation d'une loi en France exigeant une réduction de la pollution chimique des ERU et un abattement d'au moins 80% pour la même liste indicatrice, il est essentiel de déterminer dans quelle mesure le PFA déjà en place à la STEU Seine-Valenton pourrait répondre à cette exigence, d'autant plus que l'autorité sanitaire limite à ce jour la dose de PFA applicable à 2 mg.L⁻¹. Cette dose (2 mg.L⁻¹ de PFA) permet d'obtenir une élimination globale d'environ 45% pour l'ensemble des MPOs étudiés avec le PFA et l'UV-C/PFA, mais seulement 2% d'élimination par le PFA seul pour les sept molécules indicatrices de la liste suisse et environ 20% d'élimination avec l'UV-C/PFA (avec une variabilité de ~20% pour chaque procédé).

Par ailleurs, en fonction de la qualité de la matrice et des procédés utilisés en amont, certains constituants des ERU (ex. les ions fer(II)) peuvent activer le PFA et participer à l'amélioration des rendements d'élimination des MPOs. Cela souligne l'importance d'identifier et de comprendre en laboratoire les mécanismes liés à la présence de tous les constituants des ERU et influençant l'oxydation des MPOs par le PFA (et les POA associés).

A partir des données d'élimination par l'ensemble des procédés étudiés, des tentatives de modélisation avec les propriétés physico-chimiques et les descripteurs moléculaires des MPOs ont été entreprises. Aucune corrélation simple n'a été trouvée et les travaux doivent être poursuivis pour obtenir un modèle de prédiction quantitatif prenant en compte plusieurs

descripteurs/propriétés, mais certaines tendances ont toutefois été observées. En particulier, une relation claire a été observée entre les rendements d'élimination des molécules classées en quatre groupes de réactivités distinctes et le logP (hydrophobicité des composés).

Bien que les 10 produits de transformation suivis aient été détectés en faible quantité, ils ne reflètent pas nécessairement l'évolution globale de l'échantillon après oxydation par le PFA ou ses POA en termes de produits de transformation. Une approche d'analyse non ciblée par spectrométrie de masse haute résolution peut donc être complémentaire pour examiner l'évolution globale de l'échantillon traité. Les résultats préliminaires issus d'analyses non ciblées réalisées sur les échantillons à l'échelle laboratoire ont révélé que de nombreux autres produits de transformation sont formés par les deux procédés d'oxydation avancée (UV-C/PFA et ozone/PFA) en comparaison de l'oxydation par le PFA seul n'en produisant qu'une quantité limitée (Figure VI. 3). L'identité de ces produits de transformation reste toutefois à déterminer.

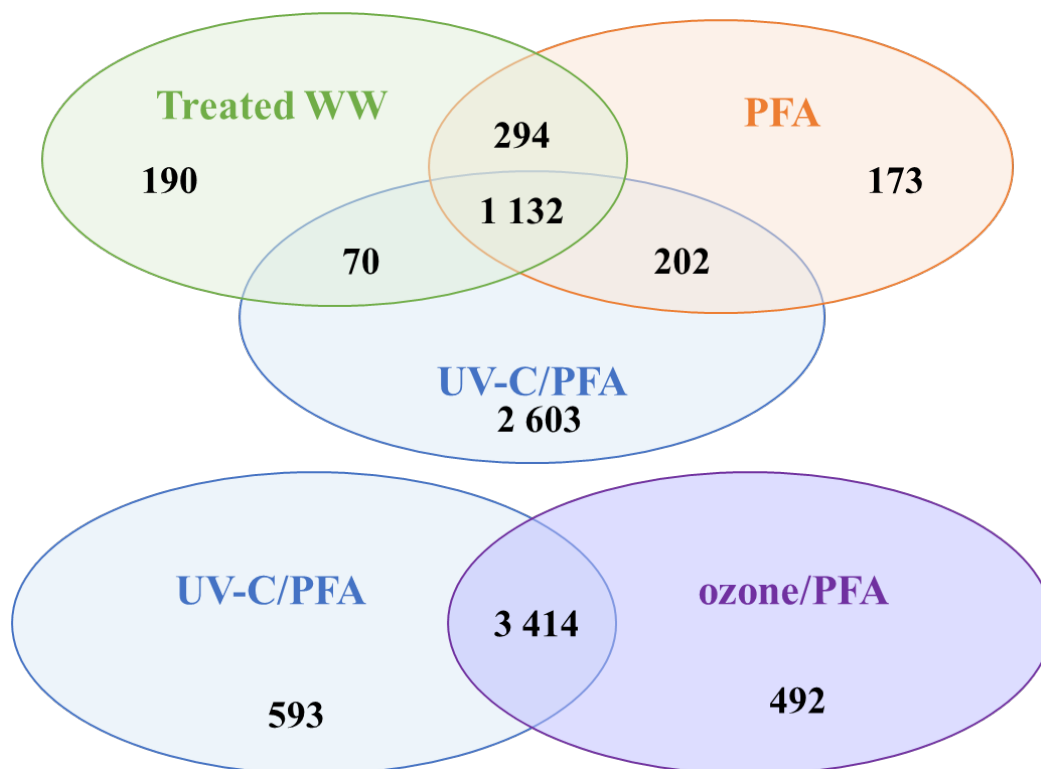


Figure VI. 3 : Diagramme d'Euler illustrant les marqueurs obtenus dans l'analyse non ciblée pour divers processus d'oxydation (avancée) à base de PFA. Conditions expérimentales : pH initial = 7.88 ± 0.10 , 20.0°C , $[\text{composé pharmaceutique}]_0 = C_0 + 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ dopé dans l'ERU, avec C_0 qui est la concentration initiale du composé dans l'ERU, temps de réaction = 60 min, $[\text{PFA}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{ozone}]_0 = 0,37 \text{ gO}_3/\text{gCOD}$ et l'intensité lumineuse = $5.03 \pm 0.01 \text{ W/m}^2 = 2.33 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

La formation de ces nombreux produits de transformation soulève la problématique d'une éventuelle évolution écotoxicologique de l'échantillon, ce qui nécessite également une étude approfondie. Par exemple, les N-oxydes sont connus pour leur persistance et leur caractère non biodégradable (Bourgin et al., 2018; Liu et al., 2022), et certains N-oxydes aromatiques sont reconnues pour induire une génotoxicité et être potentiellement cancérigènes (Chen and Zhang, 2013; Zou et al., 2009). Ainsi des analyses de toxicité des échantillons oxydés (en particulier avec les POA) seraient également à envisager afin de mieux maîtriser la mise en place d'un traitement avancé d'oxydation basé sur le PFA.

REFERENCES

REFERENCES

- Abegglen, C., Siegrist, H., 2012. Micropolluants dans les eaux usées urbaines. Etape de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration. Office fédéral de l'environnement, Berne, Connaissance de l'environnement n° 1214: 87 p. Suisse.
- Aceró, J.L., Von Gunten, U., 2001. Characterization of Oxidation processes: ozonation and the AOP O_3/H_2O_2 . *J. - Am. Water Works Assoc.* 93, 90–100. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2001.tb09311.x>
- Alexander, J.T., Hai, F.I., Al-aboud, T.M., 2012. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. *J. Environ. Manage.* 111, 195–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.023>
- Alharbi, S.K., Kang, J., Nghiem, L.D., van de Merwe, J.P., Leusch, F.D.L., Price, W.E., 2017. Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI–LC–MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures. *Process Saf. Environ. Prot., Challenges in Environmental Science and Engineering – CESE* 2016 112, 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.015>
- Aljundi, I.H., 2011. Bromate formation during ozonation of drinking water: A response surface methodology study. *Desalination* 277, 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.090>
- Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2014. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 55, 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.025>
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D., 2003. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Res.* 37, 993–1004. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00460-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00460-8)
- Ao, Xiu-wei, Eloranta, J., Huang, C.-H., Santoro, D., Sun, W., Lu, Z., Li, C., 2021. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review. *Water Res.* 188, 116479. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116479>
- Ao, Xiuwei, Wang, W., Sun, W., Lu, Z., Li, C., 2021. Degradation and transformation of norfloxacin in medium-pressure ultraviolet/peracetic acid process: An investigation of the role of pH. *Water Res.* 203, 117458. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117458>
- Azaïs, A., Mendret, J., Cazals, G., Petit, E., Brosillon, S., 2017. Ozonation as a pretreatment process for nanofiltration brines: Monitoring of transformation products and toxicity evaluation. *J. Hazard. Mater.* 338, 381–393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.045>
- Bach, R.D., Ayala, P.Y., Schlegel, H.B., 1996. A Reassessment of the Bond Dissociation Energies of Peroxides. An ab Initio Study. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 12758–12765. <https://doi.org/10.1021/ja961838i>
- Bader, H., Hoigné, J., 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Res.* 15, 449–456.
- Baig, S., Mouchet, P., 2010. Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau - Ozone – Autres oxydants – Oxydation avancée – Réducteurs. *Tech. Ing.*
- Bak, A., Trapy, P.H., Duquennoy, J., Angers, A., 2013. Optimisation des paramètres d'ozonation en phase liquide des polluants multiples de site pollué.
- Barrault, J., Dumas, L., 2016. Caractérisation des substances et des impacts tache 1.2. Description des sources et inventaire des leviers d'action.

- Barry, M.C., Hristovski, K., Westerhoff, P., 2014. Promoting Hydroxyl Radical Production during Ozonation of Municipal Wastewater. *Ozone Sci. Eng.* 36, 229–237. <https://doi.org/10.1080/01919512.2014.886938>
- Baures, E., Harpet, C., 2023. Résidus issus de médicaments dans les eaux [WWW Document]. *Tech. Ing.* URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/biomedical-pharma-th15/qualite-et-contrôle-des-médicaments-et-autres-produits-de-santé-42642210/residus-issus-de-médicaments-dans-les-eaux-pha3015/> (accessed 10.24.23).
- Beretsov, V.G., Michael-Kordatou, I., Michael, C., Santoro, D., El-Halwagy, M., Jäger, T., Besselink, H., Schwartz, T., Fatta-Kassinos, D., 2020. A chemical, microbiological and (eco)toxicological scheme to understand the efficiency of UV-C/H₂O₂ oxidation on antibiotic-related microcontaminants in treated urban wastewater. *Sci. Total Environ.* 744, 140835. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140835>
- Bertagna Silva, D., Cruz-Alcalde, A., Sans, C., Giménez, J., Esplugas, S., 2019. Performance and kinetic modelling of photolytic and photocatalytic ozonation for enhanced micropollutants removal in municipal wastewaters. *Appl. Catal. B Environ.* 249, 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.072>
- Besnault, S., Martin, S., Baig, S., Budzinski, H., Le, K., Esperanza, M., Noyon, N., Gogot, C., Miège, C., Roussel-Galle, A., Coquery, M., 2013. Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif ARMISTIQ – Action A 71.
- Bianchini, R., Calucci, L., Lubello, C., Pinzino, C., 2002. Intermediate free radicals in the oxidation of wastewaters. *Res. Chem. Intermed.* 28, 247–256. <https://doi.org/10.1163/156856702320267154>
- Block, P., Reimers, R., Xu, Y., 2015. Use of Peracetic Acid as a Wastewater Disinfectant to Eliminate the Formation of Chlorinated Disinfection By-products and Inhibit the Activity of Endocrine Disrupting Compounds. *Proc. Water Environ. Fed.* 2015, 528–535. <https://doi.org/10.2175/193864715819555328>
- Bolton, J.R., Cater, S., 1994. Homogeneous Photodegradation of Pollutants in Contaminated Water: An Introduction. pp. 467–490. <https://doi.org/10.1201/9781351069847-35>
- Bolton, J.R., Mayor-Smith, I., Linden, K.G., 2015. Rethinking the Concepts of Fluence (UV Dose) and Fluence Rate: The Importance of Photon-based Units – A Systemic Review. *Photochem. Photobiol.* 91, 1252–1262. <https://doi.org/10.1111/php.12512>
- Bond, T., Huang, J., Templeton, M.R., Graham, N., 2011. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water – A review. *Water Res.* 45, 4341–4354. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.034>
- Booth, R.A., Lester, J.N., 1995. The potential formation of halogenated by-products during peracetic acid treatment of final sewage effluent. *Water Res.* 29, 1793–1801. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00263-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00263-7)
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., McArdell, C.S., 2018. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Res.* 129, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>
- Bourgin, M., Borowska, E., Helbing, J., Hollender, J., Kaiser, H.-P., Kienle, C., McArdell, C.S., Simon, E., von Gunten, U., 2017. Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O₃/H₂O₂: Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water. *Water Res.* 122, 234–245. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.018>
- Boxall, A.B.A., 2004. The environmental side effects of medication. *EMBO Rep.* 5, 1110–1116. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>

- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
- Cai, M., Sun, P., Zhang, L., Huang, C.-H., 2017. UV/Peracetic Acid for Degradation of Pharmaceuticals and Reactive Species Evaluation. *Environ. Sci. Technol.* 51, 14217–14224. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04694>
- Campo, N., De Flora, C., Maffettone, R., Manoli, K., Sarathy, S., Santoro, D., Gonzalez-Olmos, R., Auset, M., 2020. Inactivation kinetics of antibiotic resistant *Escherichia coli* in secondary wastewater effluents by peracetic and performic acids. *Water Res.* 169, 115227. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115227>
- Can-Güven, E., Daniser, Y., Yazici Guvenc, S., Ghanbari, F., Varank, G., 2022. Effective removal of furfural by ultraviolet activated persulfate, peroxide, and percarbonate oxidation: Focus on influencing factors, kinetics, and water matrix effect. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 433, 114139. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114139>
- Canonica, S., Meunier, L., von Gunten, U., 2008. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res.* 42, 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.026>
- Carey, P.F., Martin, L.E., Owen, P.E., 1981. Determination of ranitidine and its metabolites in human urine by reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. App.* 225, 161–168. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)80255-8](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(00)80255-8)
- Cavallini, G.S., Campos, S.X. de, Souza, J.B. de, Vidal, C.M. de S., 2013a. Comparison of methodologies for determination of residual peracetic acid in wastewater disinfection. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 906–918. <https://doi.org/10.1080/03067319.2012.702274>
- Cavallini, G.S., de Campos, S.X., de Souza, J.B., de Sousa Vidal, C.M., 2013b. Evaluation of the Physical–Chemical Characteristics of Wastewater After Disinfection with Peracetic Acid. *Water. Air. Soil Pollut.* 224, 1752. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1752-5>
- Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N., Tutundjan, R., 2016. Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. *Water Res.* 100, 357–366. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.040>
- Chen, H., Wang, J., 2021. Degradation and mineralization of ofloxacin by ozonation and peroxone (O₃/H₂O₂) process. *Chemosphere* 269, 128775. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128775>
- Chen, S., Cai, M., Liu, Y., Zhang, L., Feng, L., 2019. Effects of water matrices on the degradation of naproxen by reactive radicals in the UV/peracetic acid process. *Water Res.* 150, 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.044>
- Chen, Y., Zhang, H., 2013. Complexation Facilitated Reduction of Aromatic *N*-Oxides by Aqueous Fe^{II}–Tiron Complex: Reaction Kinetics and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11023–11031. <https://doi.org/10.1021/es402655a>
- Cheng, G., Li, Z., Sun, L., Li, Y., Fu, J., 2020. Application of Microwave/Electrodeless Discharge Ultraviolet/Ozone Sterilization Technology in Water Reclamation. *Process Saf. Environ. Prot.* 138, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.015>
- Chhetri, R.K., Baun, A., Andersen, H.R., 2019. Acute toxicity and risk evaluation of the CSO disinfectants performic acid, peracetic acid, chlorine dioxide and their by-products hydrogen peroxide and chlorite. *Sci. Total Environ.* 677, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.350>

- Chhetri, R.K., Baun, A., Andersen, H.R., 2017. Algal toxicity of the alternative disinfectants performic acid (PFA), peracetic acid (PAA), chlorine dioxide (ClO_2) and their by-products hydrogen peroxide (H_2O_2) and chlorite (ClO_2^-). *Int. J. Hyg. Environ. Health* 220, 570–574. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.11.011>
- Chhetri, R.K., Flagstad, R., Munch, E.S., Hørning, C., Berner, J., Kolte-Olsen, A., Thornberg, D., Andersen, H.R., 2015. Full scale evaluation of combined sewer overflows disinfection using performic acid in a sea-outfall pipe. *Chem. Eng. J.* 270, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.136>
- Chhetri, R.K., Thornberg, D., Berner, J., Öjstedt, U., Sharma, A.K., Andersen, H.R., Andersen, H.R., 2014. Chemical disinfection of combined sewer overflow waters using performic acid or peracetic acids. *Sci. Total Environ.* 490, 1065–1072. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.079>
- Chipiso, K., Logan, I.E., Eskew, M.W., Omondi, B., Simoyi, R.H., 2016. Kinetics and Mechanism of Bioactivation via S-Oxygenation of Anti-Tubercular Agent Ethionamide by Peracetic Acid. *J. Phys. Chem. A* 120, 8056–8064. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b07375>
- Choubert, J.-M., Penru, Y., Mathon, B., Guillon, A., 2017. Elimination de substances prioritaires et émergentes des eaux résiduaires urbaines par ozonation : évaluation technique, énergétique et environnementale.
- Choubert, J.-M., Penru, Y., Mathon, B., Guillon, A., Cretollier, C., Dherret, L., Daval, A., Lagarrigue, C., Miege, C., Coquery, M., 2018. Rapport final du projet MICROPOLIS-PROCEDES.
- Christophoridis, C., Nika, M.-C., Aalizadeh, R., Thomaidis, N.S., 2016. Ozonation of ranitidine: Effect of experimental parameters and identification of transformation products. *Sci. Total Environ.* 557–558, 170–182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.026>
- Cobo-Golpe, M., Fernández-Fernández, V., Arias, T., Ramil, M., Cela, R., Rodríguez, I., 2022. Comparison of UV, chlorination, UV-hydrogen peroxide and UV-chlorine processes for tramadol removal: Kinetics study and transformation products identification. *J. Environ. Chem. Eng.* 10, 107854. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107854>
- Coddington, J.W., Hurst, J.K., Lyman, S.V., 1999. Hydroxyl Radical Formation during Peroxynitrous Acid Decomposition. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 2438–2443. <https://doi.org/10.1021/ja982887t>
- Crebelli, R., Conti, L., Monarca, S., Feretti, D., Zerbini, I., Zani, C., Veschetti, E., Cutilli, D., Ottaviani, M., 2005. Genotoxicity of the disinfection by-products resulting from peracetic acid- or hypochlorite-disinfected sewage wastewater. *Water Res.* 39, 1105–1113. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.029>
- d’Ans, J., Frey, W., 2006. Direkte Darstellung organischer Persäuren. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* 45, 1845–1853. <https://doi.org/10.1002/cber.19120450259>
- da Silva, W.P., Carlos, T.D., Cavallini, G.S., Pereira, D.H., 2020. Peracetic acid: Structural elucidation for applications in wastewater treatment. *Water Res.* 168, 115143. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115143>
- Davies, D.M., Deary, M.E., 1988. Determination of peracids in the presence of a large excess of hydrogen peroxide using a rapid and convenient spectrophotometric method. *The Analyst* 113, 1477. <https://doi.org/10.1039/an9881301477>
- Dell’Erba, A., Falsanisi, D., Liberti, L., Notarnicola, M., Santoro, D., 2007. Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid. *Desalination, MEDAWATER International Conference on Sustainable Water Management, Rational Water Use, Wastewater Treatment and Reuse* 215, 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.021>

- Deng, H., 2020. Ozonation mechanism of carbamazepine and ketoprofen in RO concentrate from municipal wastewater treatment: Kinetic regimes, removal efficiency and matrix effect. *Sci. Total Environ.* 717, 137150. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137150>
- Deng, J., Wang, H., Fu, Y., Liu, Y., 2022. Phosphate-induced activation of peracetic acid for diclofenac degradation: Kinetics, influence factors and mechanism. *Chemosphere* 287, 132396. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132396>
- Derco, J., Dudáš, J., Valičková, M., Šimovičová, K., Kecskés, J., 2015. Removal of micropollutants by ozone based processes. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif., Novel engineering ideas for improved chemical processes* 94, 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.014>
- Ding, N., Li, Z., Jiang, L., Liu, H., Zhang, Y., Sun, Y., 2023. Kinetics and mechanisms of bacteria disinfection by performic acid in wastewater: In comparison with peracetic acid and sodium hypochlorite. *Sci. Total Environ.* 878, 162606. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162606>
- Dodd, M.C., Buffle, M.-O., Von Gunten, U., 2006. Oxidation of Antibacterial Molecules by Aqueous Ozone: Moiety-Specific Reaction Kinetics and Application to Ozone-Based Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1969–1977. <https://doi.org/10.1021/es051369x>
- Domínguez Henao, L., Cascio, M., Turolla, A., Antonelli, M., 2018a. Effect of suspended solids on peracetic acid decay and bacterial inactivation kinetics: Experimental assessment and definition of predictive models. *Sci. Total Environ.* 643, 936–945. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.219>
- Domínguez Henao, L., Delli Compagni, R., Turolla, A., Antonelli, M., 2018b. Influence of inorganic and organic compounds on the decay of peracetic acid in wastewater disinfection. *Chem. Eng. J.* 337, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.074>
- Domínguez Henao, L., Turolla, A., Antonelli, M., 2018c. Disinfection by-products formation and ecotoxicological effects of effluents treated with peracetic acid: A review. *Chemosphere* 213, 25–40. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.005>
- Domínguez-Henao, L., Turolla, A., Monticelli, D., Antonelli, M., 2018. Assessment of a colorimetric method for the measurement of low concentrations of peracetic acid and hydrogen peroxide in water. *Talanta* 183, 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.078>
- Du, J., Guo, W., Li, X., Li, Q., Wang, B., Huang, Y., Ren, N., 2017. Degradation of sulfamethoxazole by a heterogeneous Fenton-like system with microscale zero-valent iron: Kinetics, effect factors, and pathways. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 81, 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.10.017>
- Du, P., Liu, W., Cao, H., Zhao, H., Huang, C.-H., 2018. Oxidation of amino acids by peracetic acid: Reaction kinetics, pathways and theoretical calculations. *Water Res.* X 1, 100002. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2018.09.002>
- Du, P., Liu, W., Zhang, Q., Zhang, P., He, C., Shi, Q., Huang, C.-H., Wang, J., 2023. Transformation of dissolved organic matter during UV/peracetic acid treatment. *Water Res.* 232, 119676. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119676>
- Elovitz, M.S., Gunten, U. von, 1999. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The Rct Concept. *Ozone Sci. Eng.* 21, 239–260. <https://doi.org/10.1080/01919519908547239>
- Emmons, W.D., 1957. The Oxidation of Amines with Peracetic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5528–5530. <https://doi.org/10.1021/ja01577a053>
- Everett, A.J., Minkoff, G.J., 1953. The dissociation constants of some alkyl and acyl hydroperoxides. *Trans. Faraday Soc.* 49, 410. <https://doi.org/10.1039/tf9534900410>

- Flores, M.J., Lescano, M.R., Brandi, R.J., Cassano, A.E., Labas, M.D., 2014. A novel approach to explain the inactivation mechanism of *Escherichia coli* employing a commercially available peracetic acid. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 69, 358–363. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.721>
- Fu, L., Wu, C., Zhou, Y., Zuo, J., Song, G., Tan, Y., 2019. Ozonation reactivity characteristics of dissolved organic matter in secondary petrochemical wastewater by single ozone, ozone/H₂O₂, and ozone/catalyst. *Chemosphere* 233, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.207>
- Gagnon, C., Lajeunesse, A., Cejka, P., Gagné, F., Hausler, R., 2008. Degradation of Selected Acidic and Neutral Pharmaceutical Products in a Primary-Treated Wastewater by Disinfection Processes. *Ozone Sci. Eng.* 30, 387–392. <https://doi.org/10.1080/01919510802336731>
- Gasperi, J., Laborie, B., Rocher, V., 2012. Treatment of combined sewer overflows by ballasted flocculation: Removal study of a large broad spectrum of pollutants. *Chem. Eng. J.* 211–212, 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.025>
- Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert, S., Azimi, S., Chebbo, G., 2010. Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. *Water Res.* 44, 3065–3076. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.035>
- Gehr, R., Chen, D., Moreau, M., 2009. Performic acid (PFA): tests on an advanced primary effluent show promising disinfection performance. *Water Sci. Technol.* 59, 89–96. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.761>
- Gehr, R., Wagner, M., Veerasubramanian, P., Payment, P., 2003. Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Res.* 37, 4573–4586. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00394-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00394-4)
- Ghanbari, F., Giannakis, S., Lin, K.-Y.A., Wu, J., Madihi-Bidgoli, S., 2021. Acetaminophen degradation by a synergistic peracetic acid/UVC-LED/Fe(II) advanced oxidation process: Kinetic assessment, process feasibility and mechanistic considerations. *Chemosphere* 263, 128119. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128119>
- Grefte, A., Ross, P.S., Dignum, M., Cornelissen, E.R., Rietveld, L.C., 2013. The Influence of the Removal of Specific NOM Compounds by Anion Exchange on Ozone Demand, Disinfection Capacity, and Bromate Formation. *Ozone Sci. Eng.* 35, 283–294. <https://doi.org/10.1080/01919512.2013.793581>
- Guillossou, R., 2019. Elimination des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif : compréhension des processus et implications opérationnelles (Theses). Université Paris-Est.
- Guillossou, R., Le Roux, J., Brosillon, S., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Rocher, V., Gaspéri, J., 2020. Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents. *Chemosphere* 245, 125530. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125530>
- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., Rocher, V., 2019. Micropolluants dans les eaux usées : qu’apporte un traitement avancé par adsorption sur charbon actif après un traitement conventionnel? *Tech. Sci. Méthodes* 67–80. <https://doi.org/10.1051/tsm/201907067>
- Gulde, R., Clerc, B., Rutsch, M., Helbing, J., Salhi, E., McArdell, C.S., von Gunten, U., 2021. Oxidation of 51 micropollutants during drinking water ozonation: Formation of transformation products and their fate during biological post-filtration. *Water Res.* 207, 117812. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117812>
- Guzzella, L., Monarca, S., Zani, C., Feretti, D., Zerbini, I., Buschini, A., Poli, P., Rossi, C., Richardson, S.D., 2004. In vitro potential genotoxic effects of surface drinking water

- treated with chlorine and alternative disinfectants. *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 564, 179–193. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2004.08.006>
- Heinonen-Tanski, H., Miettinen, H., 2010. Performic acid as a potential disinfectant at low temperature: performic acid as potential disinfectant. *J. Food Process Eng.* 33, 1159–1172. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2008.00332.x>
- Hessler, D.P., Gorenflo, V., Frimmel, F.H., 1993. Degradation of Aqueous Atrazine and Metazachlor Solutions by UV and UV/H₂O₂ — Influence of pH and Herbicide Concentration *Abbau von Atrazin und Metazachlor in wäßriger Lösung durch UV und UV/H₂O₂ — Einfluß von pH und Herbizid-Konzentration.* *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 21, 209–214. <https://doi.org/10.1002/aheh.19930210404>
- Hey, G., Ledin, A., Jansen, J. la C., Andersen, H.R., 2012. Removal of pharmaceuticals in biologically treated wastewater by chlorine dioxide or peracetic acid. *Environ. Technol.* 33, 1041–1047. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.606282>
- Hoigné, J., 1998. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes, in: *Quality and Treatment of Drinking Water II.* Springer, pp. 83–141.
- Hoigné, J., Bader, H., 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Res.* 10, 377–386. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(76\)90055-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(76)90055-5)
- Hollender, J., Zimmermann, S.G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C.S., Ort, C., Singer, H., von Gunten, U., Siegrist, H., 2009. Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7862–7869. <https://doi.org/10.1021/es9014629>
- Hollman, J., Dominic, J.A., Achari, G., 2020. Degradation of pharmaceutical mixtures in aqueous solutions using UV/peracetic acid process: Kinetics, degradation pathways and comparison with UV/H₂O₂. *Chemosphere* 248, 125911. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125911>
- Hong, A.-J., Lee, J., Cha, Y., Zoh, K.-D., 2022. Propiconazole degradation and its toxicity removal during UV/H₂O₂ and UV photolysis processes. *Chemosphere* 302, 134876. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134876>
- Hong, Y., Soullignac, F., Roguet, A., Li, C., Lemaire, B.J., Martins, R.S., Lucas, F., Vinçon-Leite, B., 2021. Impact of *Escherichia coli* from stormwater drainage on recreational water quality: an integrated monitoring and modelling of urban catchment, pipes and lake. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 2245–2259. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10629-y>
- Hoops, S., Sahle, S., Gauges, R., Lee, C., Pahle, J., Simus, N., Singhal, M., Xu, L., Mendes, P., Kummer, U., 2006. COPASI—a COMplex PATHway SIMulator. *Bioinformatics* 22, 3067–3074. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btl485>
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.-Y., von Gunten, U., 2003. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1016–1024. <https://doi.org/10.1021/es025896h>
- Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U., 2005. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4290–4299. <https://doi.org/10.1021/es048396s>
- Huynh, N., Caupos, E., Peirera, C., Le Roux, J., Bressy, A., Moilleron, R., 2021. Evaluation of Sample Preparation Methods for Non-Target Screening of Organic Micropollutants in Urban Waters Using High-Resolution Mass Spectrometry. *Molecules* 26, 7064. <https://doi.org/10.3390/molecules26237064>

- Huynh, T. nghi nina, 2022. Caractérisation des eaux résiduaires urbaines par spectrométrie de masse haute résolution : influence de la stratégie analytique, limitations et perspectives (These en préparation). Paris 12.
- Iakovides, I.C., Michael-Kordatou, I., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Fernandes, T., Pereira, M.F.R., Nunes, O.C., Manaia, C.M., Silva, A.M.T., Fatta-Kassinos, D., 2019. Continuous ozonation of urban wastewater: Removal of antibiotics, antibiotic-resistant *Escherichia coli* and antibiotic resistance genes and phytotoxicity. *Water Res.* 159, 333–347. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.025>
- Janković, M., Sinadinović-Fišer, S., 2005. Prediction of the chemical equilibrium constant for peracetic acid formation by hydrogen peroxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82, 301–303. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1070-9>
- Jekel, M.R., 1994. Flocculation Effects of Ozone. *Ozone Sci. Eng.* 16, 55–66. <https://doi.org/10.1080/01919519408552380>
- Kacirova, I., Grundmann, M., Brozmanova, H., 2021. Therapeutic monitoring of carbamazepine and its active metabolite during the 1st postnatal month: Influence of drug interactions. *Biomed. Pharmacother.* 137, 111412. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.111412>
- Karpova, T., Pekonen, P., Gramstad, R., Öjstedt, U., Laborda, S., Heinonen-Tanski, H., Chávez, A., Jiménez, B., 2013. Performic acid for advanced wastewater disinfection. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 68, 2090–2096. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.468>
- Kasprzyk-Hordern, B., Andrzejewski, P., Dąbrowska, A., Czaczyk, K., Nawrocki, J., 2004. MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phases as catalysts for ozonation process. *Appl. Catal. B Environ.* 51, 51–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.02.004>
- Kato, T., Uaciquete, D.L.E., Onodera, G., Okawa, H., Sugawara, K., Worasuwanarak, N., 2022. Changes in the sulfur forms of subbituminous coals during oxidation with hydrogen peroxide and peracetic acid. *Fuel* 330, 125544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125544>
- Katsoyiannis, I.A., Canonica, S., von Gunten, U., 2011. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res.* 45, 3811–3822. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.038>
- Kekes, T., Nika, M.-C., Tsopelas, F., Thomaidis, N.S., Tzia, C., 2020. Use of δ -manganese dioxide for the removal of acetaminophen from aquatic environment: Kinetic – thermodynamic analysis and transformation products identification. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 104565. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104565>
- Kerkaert, B., Mestdagh, F., Cucu, T., Aedo, P.R., Ling, S.Y., De Meulenaer, B., 2011. Hypochlorous and Peracetic Acid Induced Oxidation of Dairy Proteins. *J. Agric. Food Chem.* 59, 907–914. <https://doi.org/10.1021/jf1037807>
- Kharel, S., Stapf, M., Mieke, U., Ekblad, M., Cimbritz, M., Falås, P., Nilsson, J., Sehlén, R., Bester, K., 2020. Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 731, 139064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139064>
- Kim, H.Y., Kim, T.-H., Cha, S.M., Yu, S., 2017. Degradation of sulfamethoxazole by ionizing radiation: Identification and characterization of radiolytic products. *Chem. Eng. J.* 313, 556–566. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.080>
- Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H., 2009. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *J. Hazard. Mater.* 166, 1134–1140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.020>

- Kim, J., Du, P., Liu, W., Luo, C., Zhao, H., Huang, C.-H., 2020. Cobalt/Peracetic Acid: Advanced Oxidation of Aromatic Organic Compounds by Acetylperoxyl Radicals. *Environ. Sci. Technol.* 54, 5268–5278. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00356>
- Kim, J., Huang, C.-H., 2021. Reactivity of Peracetic Acid with Organic Compounds: A Critical Review. *ACS EST Water* 1, 15–33. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00029>
- Kim, J., Zhang, T., Liu, W., Du, P., Dobson, J.T., Huang, C.-H., 2019. Advanced Oxidation Process with Peracetic Acid and Fe(II) for Contaminant Degradation. *Environ. Sci. Technol.* 53, 13312–13322. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02991>
- Kitis, M., 2004. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. *Environ. Int.* 30, 47–55. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00147-8)
- Kıdak, R., Doğan, Ş., 2018. Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. *Ultrason. Sonochem.*, SI: ESS-15, 2016, Istanbul 40, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.033>
- Klenk, H., Götz, P.H., Siegmeier, R., Mayr, W., 2000. Peroxy Compounds, Organic, in: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, p. a19_199. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_199
- Koivunen, J., Heinonen-Tanski, H., 2005. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Res.* 39, 1519–1526. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.021>
- Koubek, E., Haggett, M.L., Battaglia, C.J., Ibne-Rasa, K.M., Pyun, H.Y., Edwards, J.O., 1963. **Kinetics and Mechanism of the Spontaneous Decompositions of Some Peroxoacids, Hydrogen Peroxide and *t*-Butyl Hydroperoxide**. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2263–2268. <https://doi.org/10.1021/ja00898a016>
- Lau, M., Monis, P., Ryan, G., Salvesson, A., Fontaine, N., Blackbeard, J., Gray, S., Sanciolò, P., 2020. Selection of surrogate pathogens and process indicator organisms for pasteurisation of municipal wastewater—A survey of literature data on heat inactivation of pathogens. *Process Saf. Environ. Prot.* 133, 301–314. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.011>
- Laurencé, C., Rivard, M., Lachaise, I., 2014. Reinvestigation of the oxidative metabolic pathways of furosemide and identification of a toxic metabolite.
- Laurencé, C., Rivard, M., Lachaise, I., Bensemhoun, J., Martens, T., 2011. Preparative access to transformation products (TPs) of furosemide: a versatile application of anodic oxidation. *Tetrahedron* 67, 9518–9521. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.10.006>
- Le Roux, J., Gallard, H., Croué, J.-P., 2012. Formation of NDMA and Halogenated DBPs by Chloramination of Tertiary Amines: The Influence of Bromide Ion. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1581–1589. <https://doi.org/10.1021/es203785s>
- Le Roux, J., Gallard, H., Croué, J.-P., 2011. Chloramination of nitrogenous contaminants (pharmaceuticals and pesticides): NDMA and halogenated DBPs formation. *Water Res.* 45, 3164–3174. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.035>
- Lee, M., Merle, T., Rentsch, D., Canonica, S., von Gunten, U., 2017. Abatement of Polychloro-1,3-butadienes in Aqueous Solution by Ozone, UV Photolysis, and Advanced Oxidation Processes (O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂). *Environ. Sci. Technol.* 51, 497–505. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04506>
- Lee, Woongbae, Choi, S., Kim, H., Lee, Woorim, Lee, M., Son, H., Lee, C., Cho, M., Lee, Y., 2023. Efficiency of ozonation and O₃/H₂O₂ as enhanced wastewater treatment processes for micropollutant abatement and disinfection with minimized byproduct formation. *J. Hazard. Mater.* 454, 131436. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131436>

- Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Gamage, S., Pisarenko, A., Trenholm, R.A., Canonica, S., Snyder, S.A., Von Gunten, U., 2016. Organic Contaminant Abatement in Reclaimed Water by UV/H₂O₂ and a Combined Process Consisting of O₃/H₂O₂ Followed by UV/H₂O₂: Prediction of Abatement Efficiency, Energy Consumption, and Byproduct Formation. *Environ. Sci. Technol.* 50, 3809–3819. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04904>
- Lee, Y., Gerrity, D.W., Lee, M., 2013. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information [WWW Document]. *Univ. Ariz.* URL <https://arizona.pure.elsevier.com/en/publications/prediction-of-micropollutant-elimination-during-ozonation-of-muni/fingerprints/> (accessed 1.2.21).
- Lee, Y., Kovalova, L., McArdell, C.S., von Gunten, U., 2014. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Water Res.* 64, 134–148. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.027>
- Lee, Y., von Gunten, U., 2016. Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects.pdf. *Env. Sci Water Res Technol.*
- Lekkerkerker-Teunissen, K., Benotti, M.J., Snyder, S.A., van Dijk, H.C., 2012. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment. *Sep. Purif. Technol.* 96, 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.018>
- Leveneur, S., Thönes, M., Hébert, J.-P., Taouk, B., Salmi, T., 2012. From Kinetic Study to Thermal Safety Assessment: Application to Peroxyformic Acid Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 13999–14007. <https://doi.org/10.1021/ie3017847>
- Li, X.L., Li, J.J., 2021. Analysis of UV disinfection in water supply treatment. *Yunnan Chem Technol* 48, 88–89.
- Liao, Q.-N., Ji, F., Li, J.-C., Zhan, X., Hu, Z.-H., 2016. Decomposition and mineralization of sulfaquinoxaline sodium during UV/H₂O₂ oxidation processes. *Chem. Eng. J.* 284, 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.150>
- Liu, D., Steinberg, C.E.W., Straus, D.L., Pedersen, L.-F., Meinelt, T., 2014. Salinity, dissolved organic carbon and water hardness affect peracetic acid (PAA) degradation in aqueous solutions. *Aquac. Eng.* 60, 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2014.03.006>
- Liu, X., Yang, Z., Zhu, W., Yang, Y., Li, H., 2022. Prediction of pharmaceutical and personal care products elimination during heterogeneous catalytic ozonation via chemical kinetic model. *J. Environ. Manage.* 319, 115662. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115662>
- Liu, Y., He, X., Fu, Y., Dionysiou, D.D., 2016. Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254nm activation of persulfate. *J. Hazard. Mater.* 305, 229–239. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.043>
- Liu, Z., Yang, Y., Shao, C., Ji, Z., Wang, Q., Wang, S., Guo, Y., Demeestere, K., Hulle, S.V., 2020. Ozonation of trace organic compounds in different municipal and industrial wastewaters: Kinetic-based prediction of removal efficiency and ozone dose requirements. *Chem. Eng. J.* 387, 123405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123405>
- Lopez, A., Bozzi, A., Mascolo, G., Kiwi, J., 2003. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 156, 121–126. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00435-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00435-5)
- Lubello, C., Caretti, C., Gori, R., 2002. Comparison between PAA/UV and H₂O₂/UV disinfection for wastewater reuse. *Water Supply* 2, 205–212. <https://doi.org/10.2166/ws.2002.0025>

- Luukkonen, T., Heyninck, T., Rämö, J., Lassi, U., 2015. Comparison of organic peracids in wastewater treatment: Disinfection, oxidation and corrosion. *Water Res.* 85, 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.037>
- Luukkonen, T., Pehkonen, S.O., 2017. Peracids in water treatment: A critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47, 1–39. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1272343>
- Mailler, R., 2015. Devenir des micropolluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines des grosses collectivités (files eau et boues), et au cours du traitement tertiaire au charbon actif (phdthesis). Université Paris-Est.
- Mailler, R., Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert-Pawlik, S., Geara-Matta, D., Moilleron, R., Chebbo, G., 2014. Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 5379–5390. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2388-0>
- Malvestiti, J.A., Cruz-Alcalde, A., López-Vinent, N., Dantas, R.F., Sans, C., 2019. Catalytic ozonation by metal ions for municipal wastewater disinfection and simultaneous micropollutants removal. *Appl. Catal. B Environ.* 259, 118104. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118104>
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ.* 461–462, 480–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>
- Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., Alencastro, D., Felipe, L., Rossi, L., 2011. Traitement des micropolluants dans les eaux usées - Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne). ResearchGate.
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D.A., Holliger, C., 2015. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants: Micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 457–487. <https://doi.org/10.1002/wat2.1090>
- Matar, Z., 2012. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés (phdthesis). Université Paris-Est.
- Mathon, B., n.d. Photodégradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement complémentaire: performances, mécanismes et modélisation.
- Mathon, B., Coquery, M., Liu, Z., Penru, Y., Guillon, A., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M., 2021. Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modelling. *Chemosphere* 262, 127969. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127969>
- Maurício, R., Semedo, F., Dias, R., Noronha, J.P., Amaral, L., Daam, M.A., Mano, A.P., Diniz, M.S., 2020. Efficacy assessment of peracetic acid in the removal of synthetic 17 α -ethinyl estradiol contraceptive hormone in wastewater. *J. Environ. Sci.* 89, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.09.019>
- Meng, T., Sun, W., Su, X., Sun, P., 2021. The optimal dose of oxidants in UV-based advanced oxidation processes with respect to primary radical concentrations. *Water Res.* 206, 117738. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117738>
- Merel, S., Lege, S., Yanez Heras, J.E., Zwiener, C., 2017. Assessment of *N*-Oxide Formation during Wastewater Ozonation. *Environ. Sci. Technol.* 51, 410–417. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02373>
- Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U., 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res.* 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

- Mitch, W.A., Sharp, J.O., Trussell, R.R., Valentine, R.L., Alvarez-Cohen, L., Sedlak, D.L., 2003. Nitrosodimethylamine (NDMA) as a Drinking Water Contaminant: A Review. *Environ. Eng. Sci.* 20, 389–404. <https://doi.org/10.1089/109287503768335896>
- Mohammed, A.M., Huovinen, M., Vähäkangas, K.H., 2020. Toxicity of diuron metabolites in human cells. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 78, 103409. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103409>
- Monarca, S., Zani, C., Richardson, S.D., Thruston, A.D., Moretti, M., Feretti, D., Villarini, M., 2004. A new approach to evaluating the toxicity and genotoxicity of disinfected drinking water. *Water Res.* 38, 3809–3819. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.003>
- Moreira, N.F.F., Orge, C.A., Ribeiro, A.R., Faria, J.L., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2015. Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. *Water Res.* 87, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.059>
- Mouly, D., Joulin, E., Beaudeau, P., Zeghnoun, A., Olszewski Ortat, A., Munoz, J., 2009. Les sous-produits de chloration dans l'eau destinée à la consommation humaine en France. Campagnes d'analyses dans quatre systèmes de distribution d'eau et modélisation de l'évolution des trihalométhanes [WWW Document]. URL <https://www.santepubliquefrance.fr/notices/les-sous-produits-de-chloration-dans-l-eau-destinee-a-la-consommation-humaine-en-france.-campagnes-d-analyses-dans-quatre-systemes-de-distribution> (accessed 7.19.23).
- Mulder, M., Koenis, A., Rijs, G., Bechger, M., Piron, D., Flameling, T., Deeke, A., Fischer, A., Uijterlinde, C., Antakyali, D., Ante, S., 2015. Costs of Removal of Micropollutants from Effluents of Municipal Wastewater Treatment Plants 55.
- Nabintu Kajoka, C., Gasperi, J., Brosillon, S., Caupos, E., Mebold, E., Oliveira, M., Rocher, V., Chebbo, G., Le Roux, J., 2023. Reactivity of Performic Acid with Organic and Inorganic Compounds: From Oxidation Kinetics to Reaction Pathways. *ACS EST Water*. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00279>
- Naumov, S., Mark, G., Jarocki, A., von Sonntag, C., 2010. The Reactions of Nitrite Ion with Ozone in Aqueous Solution - New Experimental Data and Quantum-Chemical Considerations. *OZONE-Sci. Eng.* 32, 430–434. <https://doi.org/10.1080/01919512.2010.522960>
- Nematollahi, D., Shayani-Jam, H., Alimoradi, M., Niroomand, S., 2009. Electrochemical oxidation of acetaminophen in aqueous solutions: Kinetic evaluation of hydrolysis, hydroxylation and dimerization processes. *Electrochimica Acta* 54, 7407–7415. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.077>
- Nihemaiti, M., Huynh, N., Mailler, R., Mèche-Ananit, P., Rocher, V., Barhdadi, R., Moilleron, R., Le Roux, J., 2022. High-Resolution Mass Spectrometry Screening of Wastewater Effluent for Micropollutants and Their Transformation Products during Disinfection with Performic Acid. *ACS EST Water* 2, 1225–1233. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.2c00075>
- Nurizzo, C., Antonelli, M., Profaiser, M., Romele, L., 2005. By-products in surface and reclaimed water disinfected with various agents. *Desalination, Seminar in Environmental Science and Technology: Evaluation of Alternative Water Treatment Systems for Obtaining Safe Water* 176, 241–253. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.012>
- Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014. Rapport explicatif concernant la 662 modification de l'ordonnance sur la protection des eaux.
- Onema-Ineris, 2008. Arrêté du 30 juin 2008 approuvant la convention type relative à la coopération de l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (ONEMA) avec les

- directions régionales de l'environnement, de l'aménagement et du logement. - Légifrance [WWW Document]. URL <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000019228994/> (accessed 10.24.23).
- Paillard, H., Brunet, R., Dore, M., 1988. Conditions optimales d'application du système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogène. *Water Res.* 22, 91–103. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(88\)90135-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(88)90135-2)
- Park, S.-H., Wei, S., Mizaikoff, B., Taylor, A.E., Favero, C., Huang, C.-H., 2009. Degradation of Amine-Based Water Treatment Polymers during Chloramination as *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) Precursors. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1360–1366. <https://doi.org/10.1021/es802732z>
- Pedersen, L.-F., Meinelt, T., Straus, D.L., 2013. Peracetic acid degradation in freshwater aquaculture systems and possible practical implications. *Aquac. Eng., Workshop on Recirculating Aquaculture Systems* 53, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2012.11.011>
- Pinkernell, U., Lüke, H.-J., Karst, U., 1997. Selective Photometric Determination of Peroxycarboxylic Acids in the Presence of Hydrogen Peroxide. *The Analyst* 122, 567–571. <https://doi.org/10.1039/a700509a>
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., Muellner, M.G., Hsu, K.-M., Richardson, S.D., 2008. Comparative Mammalian Cell Toxicity of N-DBPs and C-DBPs, in: *Disinfection By-Products in Drinking Water*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 36–50. <https://doi.org/10.1021/bk-2008-0995.ch003>
- Pomiès, M., Choubert, J.-M., Wisniewski, C., Coquery, M., 2013. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. *Sci. Total Environ.* 443, 733–748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.037>
- Porcar-Santos, O., Cruz-Alcalde, A., Sans, C., 2024. Hydroxyl radical and UV-induced reactions of bisphenol analogues in water: Kinetics, transformation products and estrogenic activity estimation. *Sci. Total Environ.* 906, 167490. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167490>
- Pryor, W.A., Giamalva, D.H., Church, D.F., 2002. Kinetics of ozonation. 2. Amino acids and model compounds in water and comparisons to rates in nonpolar solvents [WWW Document]. *ACS Publ.* <https://doi.org/10.1021/ja00335a038>
- Qiu, W., Zheng, M., Sun, J., Tian, Y., Fang, M., Zheng, Y., Zhang, T., Zheng, C., 2019. Photolysis of enrofloxacin, pefloxacin and sulfaquinoxaline in aqueous solution by UV/H₂O₂, UV/Fe(II), and UV/H₂O₂/Fe(II) and the toxicity of the final reaction solutions on zebrafish embryos. *Sci. Total Environ.* 651, 1457–1468. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.315>
- Ragazzo, P., Chiucchini, N., Piccolo, V., Ostoich, M., 2013. A new disinfection system for wastewater treatment: performic acid full-scale trial evaluations. *Water Sci. Technol.* 67, 2476–2487. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.137>
- Ragazzo, P., Chiucchini, N., Piccolo, V., Spadolini, M., Carrer, S., Zanon, F., Gehr, R., 2020. Wastewater disinfection: long-term laboratory and full-scale studies on performic acid in comparison with peracetic acid and chlorine. *Water Res.* 184, 116169. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116169>
- Ragazzo, P., Feretti, D., Monarca, S., Dominici, L., Ceretti, E., Viola, G., Piccolo, V., Chiucchini, N., Villarini, M., 2017. Evaluation of cytotoxicity, genotoxicity, and apoptosis of wastewater before and after disinfection with performic acid. *Water Res.* 116, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.016>
- Rao, P.S., Hayon, E., 1974. Redox potentials of free radicals. I. Simple organic radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1287–1294. <https://doi.org/10.1021/ja00812a004>

- Rekhate, C.V., Srivastava, J.K., 2020. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. *Chem. Eng. J. Adv.* 100031. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100031>
- Richard, J., Boergers, A., vom Eyser, C., Bester, K., Tuerk, J., 2014. Toxicity of the micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, Metoprolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 217, 506–514. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2013.09.007>
- Rivas, F.J., Navarrete, V., Beltrán, F.J., García-Araya, J.F., 2004. Simazine Fenton's oxidation in a continuous reactor. *Appl. Catal. B Environ.* 48, 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.009>
- Rizzo, L., Agovino, T., Nahim-Granados, S., Castro-Alfárez, M., Fernández-Ibáñez, P., Polo-López, M.I., 2019. Tertiary treatment of urban wastewater by solar and UV-C driven advanced oxidation with peracetic acid: Effect on contaminants of emerging concern and antibiotic resistance. *Water Res.* 149, 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.031>
- Rocher, V., Azimi, S. (Eds.), 2021. Effectiveness of Disinfecting Wastewater Treatment Plant Discharges: Case of chemical disinfection using performic acid. IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/9781789062106>
- Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., 2007. The $R_{OH,UV}$ Concept to Characterize and the Model UV/H₂O₂ Process in Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2548–2553. <https://doi.org/10.1021/es062353p>
- Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., Canonica, S., von Gunten, U., 2006. Comparison of the efficiency of *OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res.* 40, 3695–3704. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.008>
- Roustan, M., 2003. Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux - Collectif: 9782743006051 - AbeBooks.
- Sales-Alba, A., Cruz-Alcalde, A., López-Vinent, N., Cruz, L., Sans, C., 2023. Removal of neonicotinoid insecticide clothianidin from water by ozone-based oxidation: Kinetics and transformation products. *Sep. Purif. Technol.* 316, 123735. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123735>
- Sandre, F., Huynh, N., Caupos, E., El-Mrabet, L., Partibane, C., Lachaise, I., Pommier, C., Rivard, M., Morin, C., Moilleron, R., Le Roux, J., Garrigue-Antar, L., 2023. Occurrence and fate of an emerging drug pollutant and its by-products during conventional and advanced wastewater treatment: Case study of furosemide. *Chemosphere* 322, 138212. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138212>
- Santacesaria, E., Russo, V., Tesser, R., Turco, R., Di Serio, M., 2017. Kinetics of Performic Acid Synthesis and Decomposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 12940–12952. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00593>
- Schindler Wildhaber, Y., Mestankova, H., Schärer, M., Schirmer, K., Salhi, E., von Gunten, U., 2015. Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Res.* 75, 324–335. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.030>
- Schmitt, A., Mendret, J., Brosillon, S., 2022. Evaluation of an ozone diffusion process using a hollow fiber membrane contactor. *Chem. Eng. Res. Des.* 177, 291–303. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.002>
- Schreiber, I.M., Mitch, W.A., 2007. Enhanced Nitrogenous Disinfection ByProduct Formation near the Breakpoint: Implications for Nitrification Control. *Environ. Sci. Technol.* 41, 7039–7046. <https://doi.org/10.1021/es070500t>
- Schymanski, E.L., Singer, H.P., Slobodnik, J., Ipolyi, I.M., Oswald, P., Krauss, M., Schulze, T., Haglund, P., Letzel, T., Grosse, S., Thomaidis, N.S., Bletsou, A., Zwiener, C.,

- Ibáñez, M., Portolés, T., de Boer, R., Reid, M.J., Onghena, M., Kunkel, U., Schulz, W., Guillon, A., Noyon, N., Leroy, G., Bados, P., Bogialli, S., Stipanich, D., Rostkowski, P., Hollender, J., 2015. Non-target screening with high-resolution mass spectrometry: critical review using a collaborative trial on water analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 407, 6237–6255. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8681-7>
- Sens, M.L., Le Sauze, N., Laplanche, A., Langlais, B., 2005. Effets des anions minéraux sur la décomposition de l’ozone dans l’eau. *Rev. Sci. Eau* 3, 325–341. <https://doi.org/10.7202/705078ar>
- Seo, C., Shin, J., Lee, M., Lee, W., Yoom, H., Son, H., Jang, S., Lee, Y., 2019. Elimination efficiency of organic UV filters during ozonation and UV/H₂O₂ treatment of drinking water and wastewater effluent. *Chemosphere* 230, 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.028>
- Settimo, L., Bellman, K., Knechtel, R.M.A., 2014. Comparison of the accuracy of experimental and predicted pK_a values of basic and acidic compounds. *Pharm. Res.* 31, 1082–1095. <https://doi.org/10.1007/s11095-013-1232-z>
- Sgroi, M., Anumol, T., Vagliasindi, F.G.A., Snyder, S.A., Roccaro, P., 2020. Comparison of the new Cl₂/O₃/UV process with different ozone- and UV-based AOPs for wastewater treatment at pilot scale: Removal of pharmaceuticals and changes in fluorescing organic matter. *Sci. Total Environ.* 142720. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142720>
- Shah, A.D., Mitch, W.A., 2012. Halonitroalkanes, Halonitriles, Haloamides, and N-Nitrosamines: A Critical Review of Nitrogenous Disinfection Byproduct Formation Pathways. *Environ. Sci. Technol.* 46, 119–131. <https://doi.org/10.1021/es203312s>
- Shi, H.-C., Li, Y., 2007. Formation of nitroxide radicals from secondary amines and peracids: A peroxy radical oxidation pathway derived from electron spin resonance detection and density functional theory calculation. *J. Mol. Catal. Chem.* 271, 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.02.012>
- Sonntag, C. von, Gunten, U. von, 2012. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing.
- Stachelin, J., Hoigne, J., 1982. Decomposition of Ozone in Water - Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen-Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 16, 676–681. <https://doi.org/10.1021/es00104a009>
- Starling, M.C.V.M., Souza, P.P., Le Person, A., Amorim, C.C., Criquet, J., 2019. Intensification of UV-C treatment to remove emerging contaminants by UV-C/H₂O₂ and UV-C/S₂O₈²⁻: Susceptibility to photolysis and investigation of acute toxicity. *Chem. Eng. J.*, Emerging advanced oxidation technologies and developing perspectives for water and wastewater treatment. 376, 120856. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.135>
- Stefan, M.I., 2017. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*. IWA Publishing.
- Sun, B., Wang, Y., Xiang, Y., Shang, C., 2020. Influence of pre-ozonation of DOM on micropollutant abatement by UV-based advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 391, 122201. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122201>
- Sun, P., Pavlostathis, S.G., Huang, C.-H., 2014. Photodegradation of Veterinary Ionophore Antibiotics under UV and Solar Irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 48, 13188–13196. <https://doi.org/10.1021/es5034525>
- Sun, X., Zhao, X., Du, W., Liu, D., 2011. Kinetics of Formic Acid-autocatalyzed Preparation of Performic Acid in Aqueous Phase. *Chin. J. Chem. Eng.* 19, 964–971. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60078-5](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60078-5)
- Swern, Daniel., 1949. Organic Peracids. *Chem. Rev.* 45, 1–68. <https://doi.org/10.1021/cr60140a001>

- Teodosiu, C., Gilca, A.-F., Barjoveanu, G., Fiore, S., 2018. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *J. Clean. Prod.* 197, 1210–1221. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>
- Toennies, G., 1937. A New Method for the Preparation of Permonophosphoric Acid1 [WWW Document]. ACS Publ. <https://doi.org/10.1021/ja01282a037>
- TORVALDS, N., 2023. RAPPORT sur la proposition de directive du Parlement européen et du Conseil relative au traitement des eaux urbaines résiduaires (refonte) | A9-0276/2023 | Parlement européen.
- Uhl, A., Bitzer, M., Wolf, H., Hermann, D., Gutewort, S., Völkl, M., Nagl, I., 2018. Peroxy Compounds, Organic, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. American Cancer Society, pp. 1–45. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_199.pub2
- Vogna, D., Marotta, R., Andreozzi, R., Napolitano, A., d'Ischia, M., 2004. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere* 54, 497–505. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00757-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00757-4)
- Von Gunten, U., 2003a. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443–1467. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8)
- Von Gunten, U., 2003b. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res.* 37, 1469–1487. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00458-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00458-X)
- von Gunten, U., Laplanche, A., 2000. Oxidation and disinfection with ozone, an overview. Presented at the International Specialized Symposium IOA 2000: Fundamentals and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design, Toulouse, France.
- von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing.
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C., Grenier-Loustalot, M.-F., 2011. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ. Chem. Lett.* 9, 103–114. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0253-7>
- Wang, J., Chen, H., 2020. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Sci. Total Environ.* 704, 135249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>
- Wang, J., Chen, W., Wang, T., Reid, E., Krall, C., Kim, J., Zhang, T., Xie, X., Huang, C.-H., 2023. Bacteria and Virus Inactivation: Relative Efficacy and Mechanisms of Peroxyacids and Chlor(am)ine. *Environ. Sci. Technol.* [acs.est.2c09824](https://doi.org/10.1021/acs.est.2c09824). <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c09824>
- Wang, J., Wang, Z., Cheng, Y., Cao, L., Bai, F., Yue, S., Xie, P., Ma, J., 2021. Molybdenum disulfide (MoS₂): A novel activator of peracetic acid for the degradation of sulfonamide antibiotics. *Water Res.* 201, 117291. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117291>
- Wang, L., Yun, J., Zhang, H., Si, J., Fang, X., Shao, L., 2021. Degradation of Bisphenol A by ozonation in rotating packed bed: Effects of operational parameters and co-existing chemicals. *Chemosphere* 274, 129769. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129769>
- Wang, S., Wang, H., Liu, Y., Fu, Y., 2020. Effective degradation of sulfamethoxazole with Fe²⁺-zeolite/peracetic acid. *Sep. Purif. Technol.* 233, 115973. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115973>
- Wang, Z., Li, C., Wang, Y., Chen, Z., Wang, M., Shi, H., 2023. Photolysis of the novel meta-diamide insecticide broflanilide in solutions: Kinetics, degradation pathway, DFT calculation and ecotoxicity assessment. *Chemosphere* 320, 138060. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138060>

- Wang, Z., Wang, J., Xiong, B., Bai, F., Wang, S., Wan, Y., Zhang, L., Xie, P., Wiesner, M.R., 2020. Application of Cobalt/Peracetic Acid to Degrade Sulfamethoxazole at Neutral Condition: Efficiency and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 54, 464–475. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04528>
- Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M., 2012. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Res.* 46, 2815–2827. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.036>
- Wu, Q.-Y., Yang, Z.-W., Du, Y., Ouyang, W.-Y., Wang, W.-L., 2021. The promotions on radical formation and micropollutant degradation by the synergies between ozone and chemical reagents (synergistic ozonation): A review. *J. Hazard. Mater.* 418, 126327. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126327>
- Yacouba, Z.A., Mendret, J., Lesage, G., Zaviska, F., Brosillon, S., 2021. Removal of organic micropollutants from domestic wastewater: The effect of ozone-based advanced oxidation process on nanofiltration. *J. Water Process Eng.* 39, 101869. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101869>
- Yan, M., Wang, D., Shi, B., Wang, M., Yan, Y., 2007. Effect of Pre-ozonation on Optimized Coagulation of a Typical North-China Source Water. *Chemosphere* 69, 1695–1702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.014>
- Yan, T., Ping, Q., Zhang, A., Wang, L., Dou, Y., Li, Y., 2021. Enhanced removal of oxytetracycline by UV-driven advanced oxidation with peracetic acid: Insight into the degradation intermediates and N-nitrosodimethylamine formation potential. *Chemosphere* 274, 129726. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129726>
- Yang, W., Zhou, H., Cicek, N., 2014. Treatment of Organic Micropollutants in Water and Wastewater by UV-Based Processes: A Literature Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 1443–1476. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.790745>
- Yao, K., Fang, L., Liao, P., Chen, H., 2023. Ultrasound-activated peracetic acid to degrade tetracycline hydrochloride: Efficiency and mechanism. *Sep. Purif. Technol.* 306, 122635. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122635>
- Yao, W., Ur Rehman, S.W., Wang, H., Yang, H., Yu, G., Wang, Y., 2018. Pilot-scale evaluation of micropollutant abatements by conventional ozonation, UV/O₃, and an electro-peroxone process. *Water Res.* 138, 106–117. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.044>
- Yuan, Z., Ni, Y., Van Heiningen, A.R.P., 1997a. Kinetics of peracetic acid decomposition: Part I: Spontaneous decomposition at typical pulp bleaching conditions. *Can. J. Chem. Eng.* 75, 37–41. <https://doi.org/10.1002/cjee.5450750108>
- Yuan, Z., Ni, Y., Van Heiningen, A.R.P., 1997b. Kinetics of the peracetic acid decomposition: Part II: pH effect and alkaline hydrolysis. *Can. J. Chem. Eng.* 75, 42–47. <https://doi.org/10.1002/cjee.5450750109>
- Zepp, R.G., 1978. Quantum yields for reaction of pollutants in dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 12, 327–329. <https://doi.org/10.1021/es60139a010>
- Zhang, B., Shan, C., Wang, S., Fang, Z., Pan, B., 2021. Unveiling the transformation of dissolved organic matter during ozonation of municipal secondary effluent based on FT-ICR-MS and spectral analysis. *Water Res.* 188, 116484. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116484>
- Zhang, C., Brown, P.J.B., Hu, Z., 2018. Thermodynamic properties of an emerging chemical disinfectant, peracetic acid. *Sci. Total Environ.* 621, 948–959. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.195>
- Zhang, K., Zhou, X., Du, P., Zhang, T., Cai, M., Sun, P., Huang, C.-H., 2017. Oxidation of β -lactam antibiotics by peracetic acid: Reaction kinetics, product and pathway evaluation. *Water Res.* 123, 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.057>

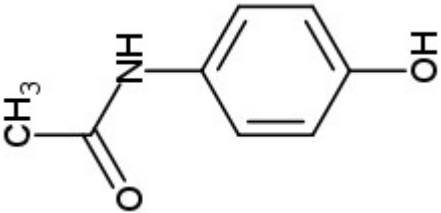
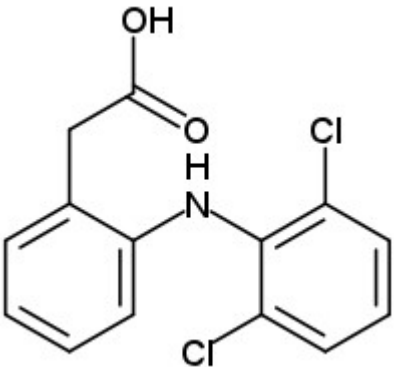
- Zhang, Longlong, Chen, J., Zhang, Y., Yu, Z., Ji, R., Zhou, X., 2021. Activation of peracetic acid with cobalt anchored on 2D sandwich-like MXenes (Co@MXenes) for organic contaminant degradation: High efficiency and contribution of acetylperoxyl radicals. *Appl. Catal. B Environ.* 297, 120475. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120475>
- Zhang, Li, Fu, Y., Wang, Z., Zhou, G., Zhou, R., Liu, Y., 2021. Removal of diclofenac in water using peracetic acid activated by zero valent copper. *Sep. Purif. Technol.* 276, 119319. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119319>
- Zhang, L., Liu, Y., Fu, Y., 2020. Degradation kinetics and mechanism of diclofenac by UV/peracetic acid. *RSC Adv.* 10, 9907–9916. <https://doi.org/10.1039/D0RA00363H>
- Zhang, S., Wu, C., Zhou, Y., Wang, Y., He, X., 2018. Effect of wastewater particles on catalytic ozonation in the advanced treatment of petrochemical secondary effluent. *Chem. Eng. J.* 345, 280–289. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.184>
- Zhang, T., Huang, C.-H., 2020. Modeling the Kinetics of UV/Peracetic Acid Advanced Oxidation Process. *Environ. Sci. Technol.* 54, 7579–7590. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06826>
- Zhang, Y., Xiao, Y., Zhong, Y., Lim, T.-T., 2019. Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity. *Chem. Eng. J.* 372, 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.160>
- Zou, J., Chen, Q., Tang, S., Jin, X., Chen, K., Zhang, T., Xiao, X., 2009. Olaquinox-induced genotoxicity and oxidative DNA damage in human hepatoma G2 (HepG2) cells. *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 676, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2009.03.001>
- Zucker, I., Lester, Y., Avisar, D., Hübner, U., Jekel, M., Weinberger, Y., Mamane, H., 2015. Influence of Wastewater Particles on Ozone Degradation of Trace Organic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 49, 301–308. <https://doi.org/10.1021/es504314t>

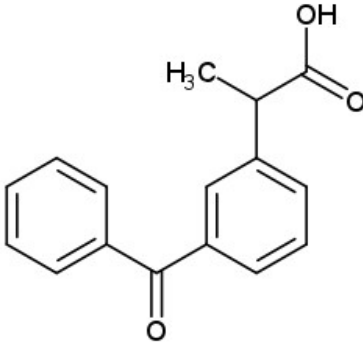
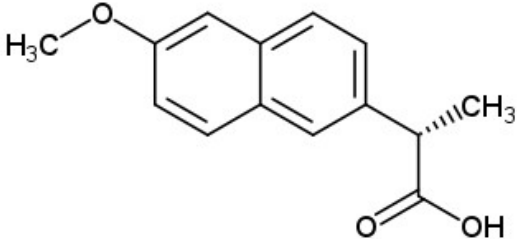
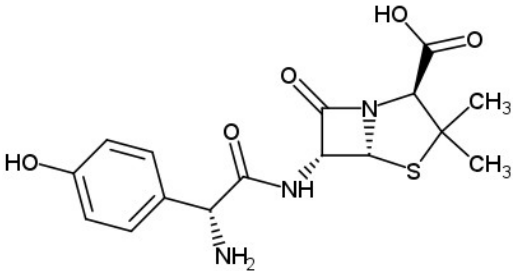
ANNEXES

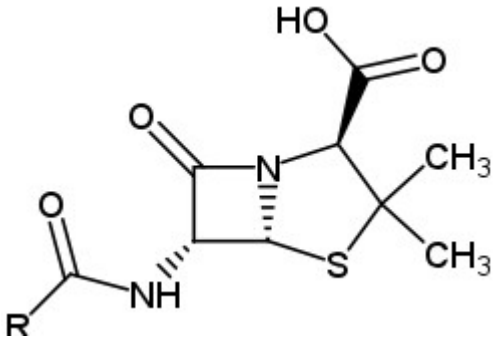
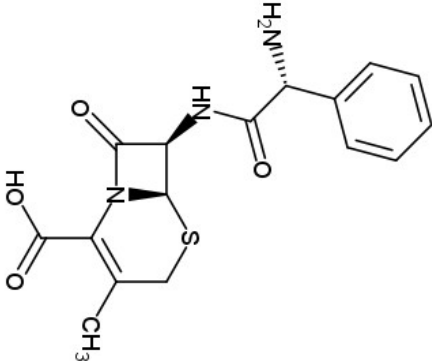
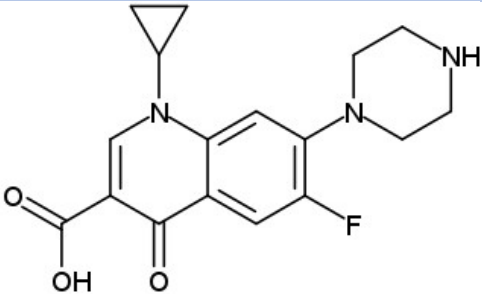
ANNEXES

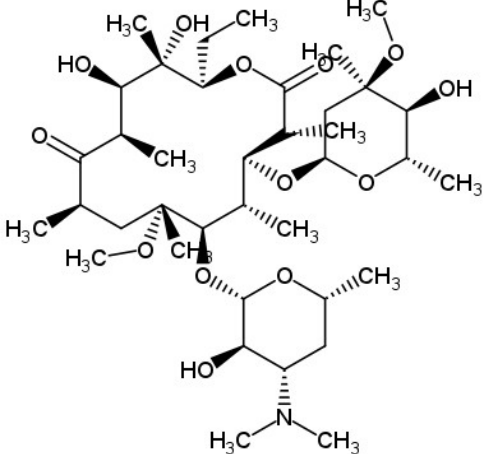
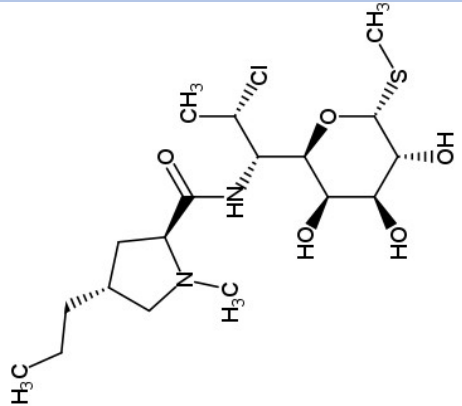
Chapitre I

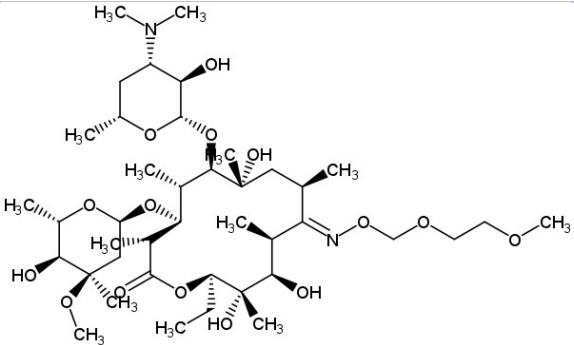
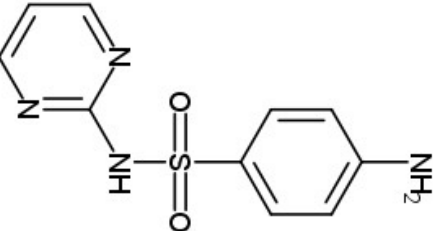
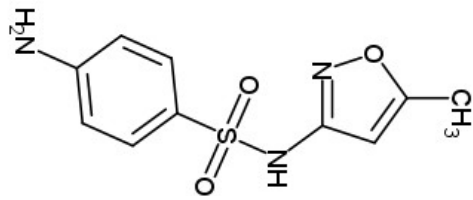
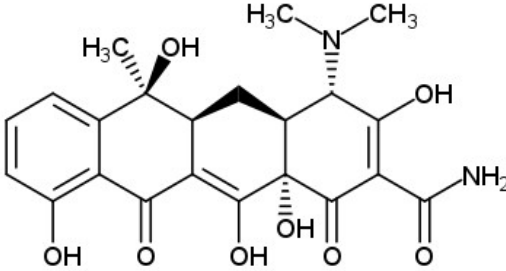
Annexe-I. 1 : Constantes cinétiques de réaction entre l'ozone ou le radical OH• pour différents composés pharmaceutiques

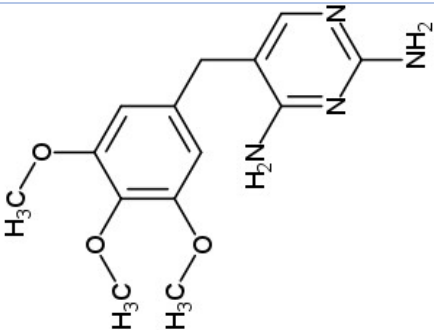
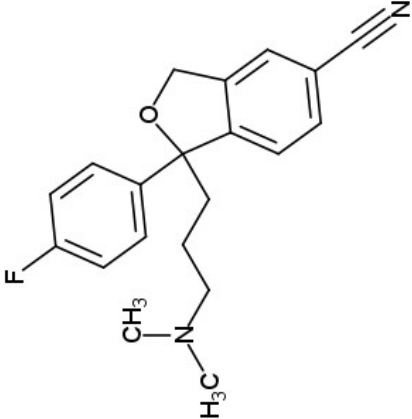
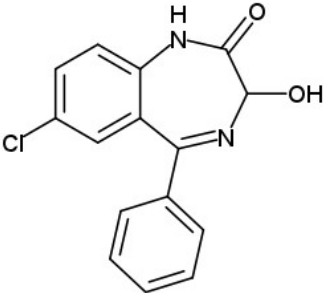
Composé	Application	Structure chimique	logP	kO ₃ (M ⁻¹ .s ⁻¹)	kOH• (M ⁻¹ .s ⁻¹)	Références
Acétaminophène	Antalgique		1,09	1,4×10 ³	2,2×10 ⁹	(Andreozzi et al., 2003)
Diclofénac	Antalgique		3,97	2,5×10 ⁶	5,5×10 ⁹	(Huber et al., 2003)

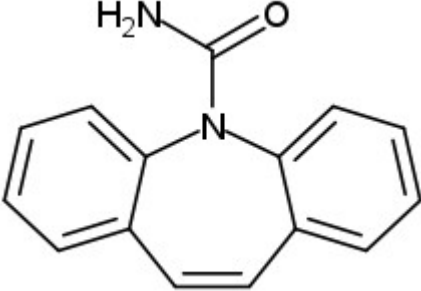
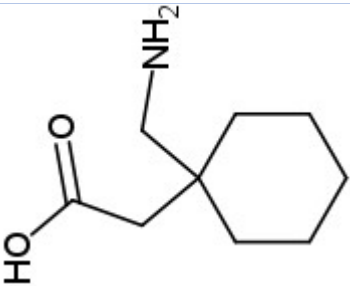
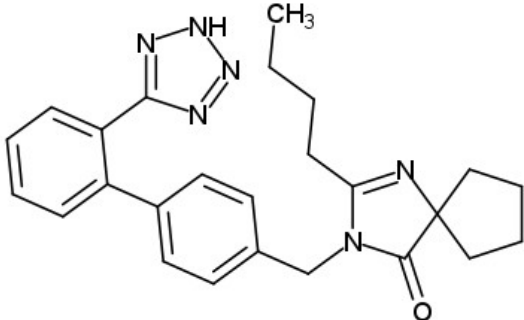
Kétoprofène	Antalgique		3,46	$3,9 \times 10^1$	$8,4 \times 10^9$	(Lee et al., 2023)
Naproxène	Antalgique		2,99	$2,0 \times 10^5$	$9,6 \times 10^9$	(Huber et al., 2003)
Amoxicilline	Antibiotique		-2,96	$1,4 \times 10^3$	$3,9 \times 10^9$ (pH 5×5)	(Kıdak and Doğan, 2018)

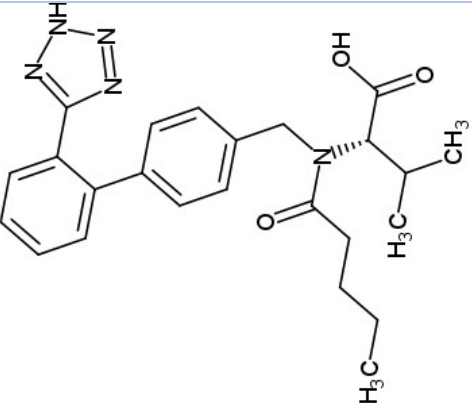
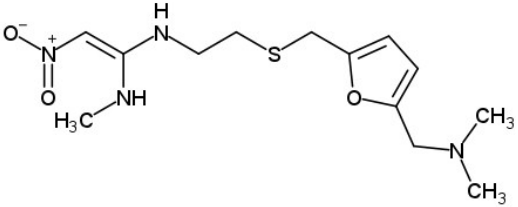
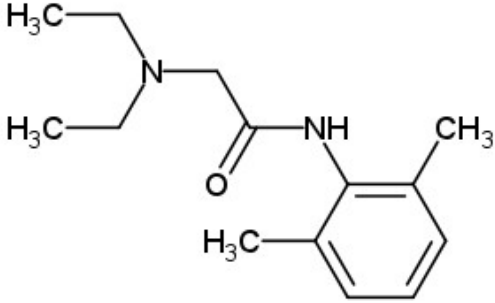
Pénicilline	Antibiotique		1,83	$4,8 \times 10^3$	$7,3 \times 10^9$	(Dodd et al., 2006)
Céphalexine	Antibiotique		-3,13	$8,7 \times 10^4$	$8,5 \times 10^9$	(Dodd et al., 2006)
Ciprofloxacine	Antibiotique		-1,02	$1,9 \times 10^4$	$4,1 \times 10^9$	(Dodd et al., 2006)

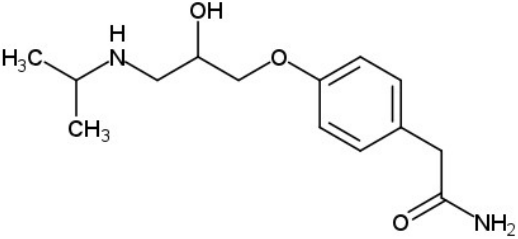
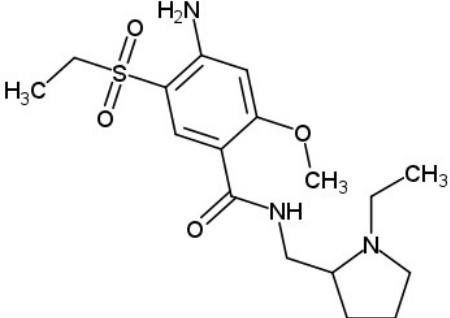
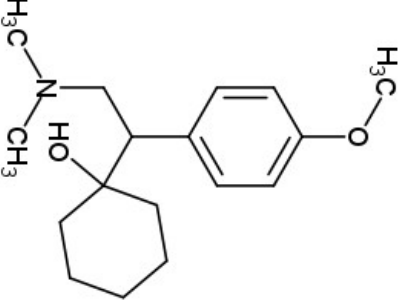
Clarithromycine	Antibiotique	 <p>The image shows the chemical structure of Clarithromycin, a macrolide antibiotic. It features a 14-membered macrolide ring with a hydroxyl group at C14, a methyl group at C13, and a methoxy group at C12. A 6-membered dihydropyridinone ring is fused to the macrolide ring at C6 and C7. The dihydropyridinone ring has a methyl group at C8, a methoxy group at C9, and a dimethylamino group at C10. The macrolide ring also has a methyl group at C3 and a methoxy group at C4.</p>	1,80	$4,0 \times 10^4$	$5,0 \times 10^9$	(Lee et al., 2014)
Clindamycine	Antibiotique	 <p>The image shows the chemical structure of Clindamycin, a lincosamide antibiotic. It features a 5-membered thiazolidine ring with a methyl group at C2 and a propyl group at C4. A 6-membered pyranose ring is fused to the thiazolidine ring at C3 and C4. The pyranose ring has a hydroxyl group at C1, a hydroxyl group at C2, a hydroxyl group at C3, and a methylsulfanyl group at C5. A chlorine atom is attached to the nitrogen atom of the thiazolidine ring.</p>	0,65	$3,1 \times 10^5$	nd	(Choubert et al., 2017)

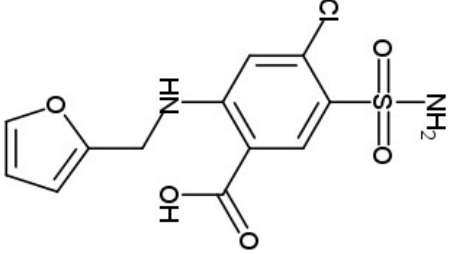
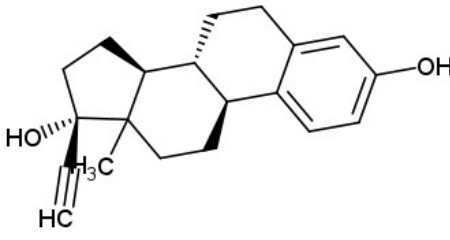
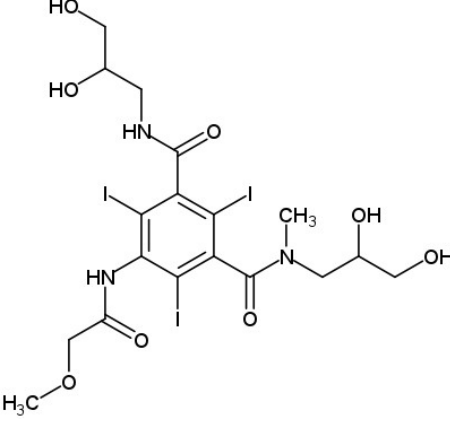
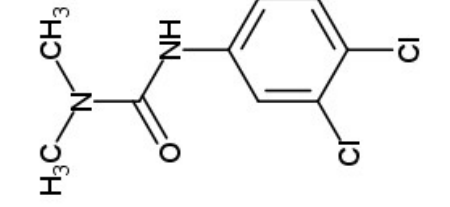
Roxithromycine	Antibiotique		1,95	$7,0 \times 10^4$	nd	(Huber et al., 2005)
Sulfadiazine	Antibiotique		0,37	$2,4 \times 10^5$	$1,1 \times 10^{10}$	(Lee et al., 2023)
Sulfaméthoxazole	Antibiotique		1,04	$2,5 \times 10^6$	$5,5 \times 10^9$	(Huber et al., 2003)
Tétracycline	Antibiotique		-3,35	$1,9 \times 10^6$	$7,7 \times 10^9$	(Dodd et al., 2006)

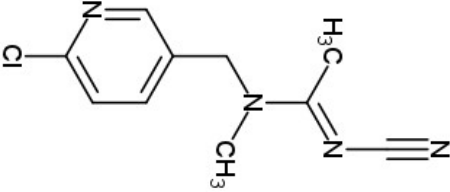
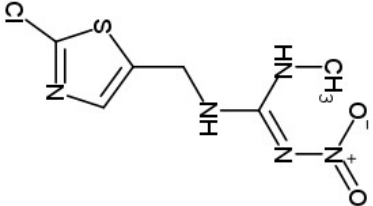
Triméthoprime	Antibiotique		1,05	$2,7 \times 10^5$	$6,9 \times 10^9$	(Dodd et al., 2006)
Citalopram	Antidépresseur		3,56	nd	nd	
Oxazépam	Antidépresseur		2,98	~1	$9,1 \times 10^9$	(Lee et al., 2014)

Carbamazépine	Antiépileptique		3,22	$3,0 \times 10^5$	$8,8 \times 10^9$	(Huber et al., 2003)
Gabapentine	Antiépileptique		-1,87	$2,2 \times 10^2$	$9,1 \times 10^9$	(Lee et al., 2014)
Irbésartan	Antihypertenseur		4,36	24	nd	(Bourgin et al., 2018)

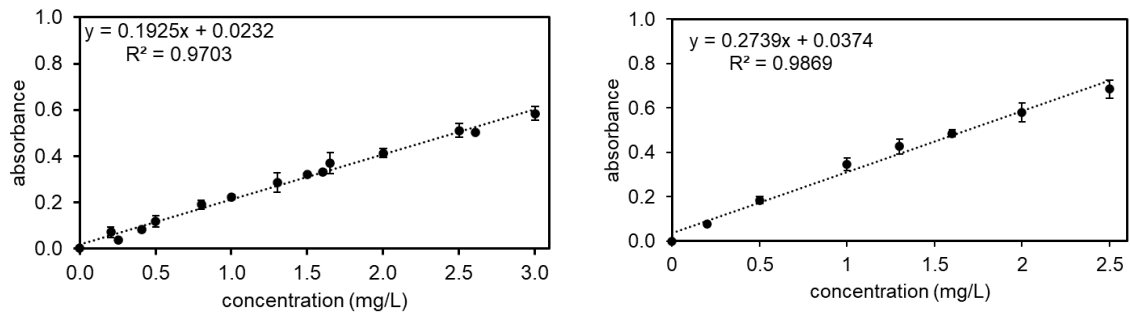
Valsartan	Antihypertenseur	 <p>The chemical structure of Valsartan consists of a central valeryl-L-valine moiety. The valine part is a 2-amino-3-methylbutanoic acid derivative. The nitrogen of the valine is linked to a 4-phenylbutyl chain, which is further substituted with a 1,2,4-triazole ring at the para position.</p>	4,74	38	$1,0 \times 10^{10}$	(Lee et al., 2014)
Ranitidine	Antihistaminique	 <p>The chemical structure of Ranitidine features a 5-methylimidazole ring with a nitro group at the 2-position. This ring is connected via its 4-position to a propyl chain, which is further linked to a sulfur atom. The sulfur atom is bonded to a 2-(dimethylamino)ethyl group and a 2-furylmethyl group.</p>	0,88	$1,3 \times 10^6$	$1,5 \times 10^{10}$	(Lee et al., 2023)
Lidocaïne	Anesthésique	 <p>The chemical structure of Lidocaine is a diethylamino group attached to a propyl chain. This chain is connected to a carbonyl group, which is further linked to an amide group. The amide group is attached to a 2,6-dimethylphenyl ring.</p>	2,86	$7,3 \times 10^4$	$1,0 \times 10^{10}$	(Lee et al., 2014)

Aténolol	Bétabloquant		0,16	$1,7 \times 10^3$	$8,0 \times 10^9$	Hollender et al., 2009
Amisulpride	Neuroleptique		-0,14	$1,5 \times 10^5$	nd	(Bourgin et al., 2018)
Venlafaxine	Psychotrope		2,25	$8,5 \times 10^3$	$1,0 \times 10^{10}$	(Lee et al., 2014)

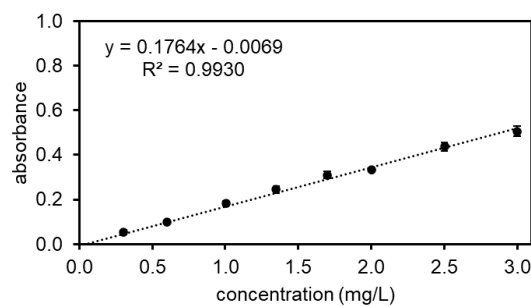
Furosémide	Diurétique		1,66	$6,8 \times 10^4$	$1,0 \times 10^{10}$	(Lee et al., 2014)
17 α -ethinylestradiol	Hormone		3,67	$3,0 \times 10^6$	$9,8 \times 10^9$	(Huber et al., 2005)
Iopromide	Produit de contraste		-0,72	< 0,8	$3,3 \times 10^9$	(Huber et al., 2005)
Diuron	Herbicide		2,68	$2,8 \times 10^1$	$6,2 \times 10^9$	(Mathon et al., 2021)

Acétamipride	Insecticide		1,65	0,25	$2,1 \times 10^9$	(Malvestiti et al., 2019)
Clothianidine	Insecticide		1,93	102,6	$3,7 \times 10^9$	(Sales-Alba et al., 2023)

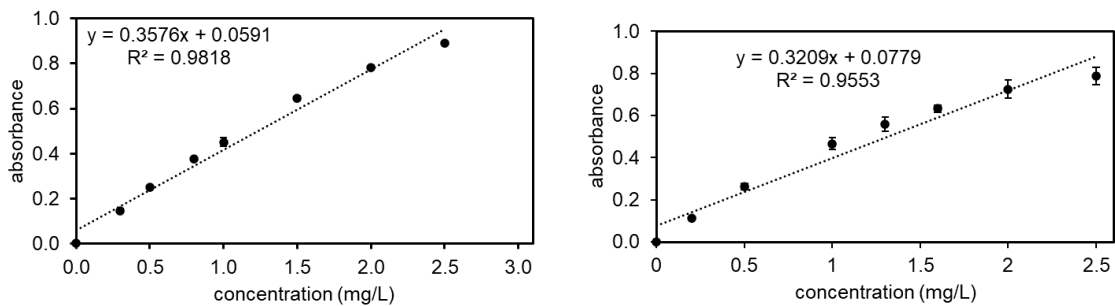
Chapitre II



Annexe-II. 1 : Courbes de calibration pour le dosage du PFA (à gauche pour le spectrophotomètre LEESU et à droite pour le spectrophotomètre du SIAAP).



Annexe-II. 2 : Courbes de calibration pour le dosage du PAA (LEESU).



Annexe-II. 3 : Courbes de calibration pour le dosage du H_2O_2 (à gauche pour le spectrophotomètre LEESU et à droite pour le spectrophotomètre du SIAAP).

Annexe-II. 4 : Paramètres analytiques des étalons internes d'extraction et d'analyses pour la quantification des composés pharmaceutiques en UPLC-MS/MS. Les deux composés en gras sont les étalons d'extraction.

Etalon interne et étalon d'extraction (en gras)	Abréviation	Masse molaire (g/mol)	Ion précurseur (m/z)	Ion de quantification (m/z)	tr (min)
Acétaminophène-d4	ACT-d4		155,966	113,9	3,19 ± 0,15
Atenolol-d7	ATL-d7	273,38	274,220	79,137	3,32 ± 0,15
Sulfaméthoxazole-d4	SMX-d4	257,28	258,076	96,133	4,88 ± 0,10
Furosémide-d5	FUR-d5	335,75	333,954	205,922	7,98 ± 0,17
Carbamazépine-d10	CBZ-d10	246,27	246,821	174,841	9,12 ± 0,16
Irbésartan-d6	IRB-d6	434,53	435,347	213,117	10,53 ± 0,14
Naproxène-d3	NAP-d3	233,26	234,120	169,983	11,10 ± 0,12
Ibuprofène-d3	IBU-d3	209,30	210,160	122,000	13,78 ± 0,21

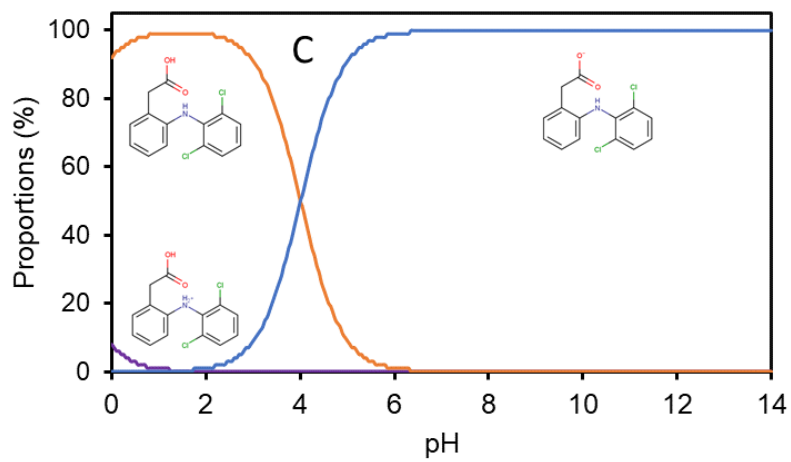
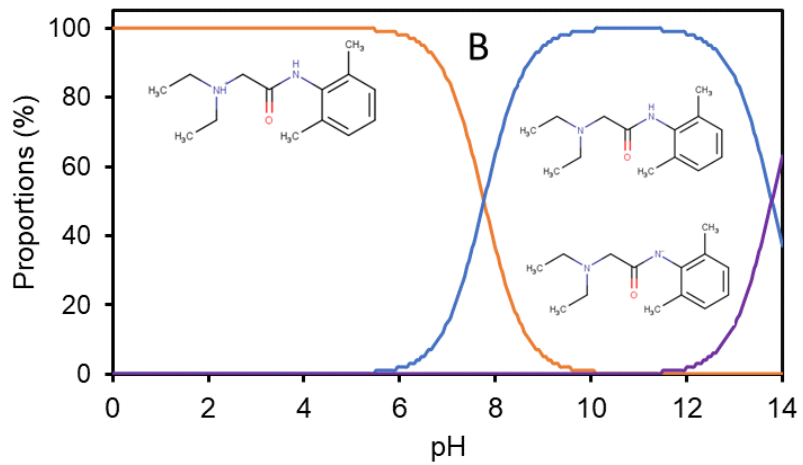
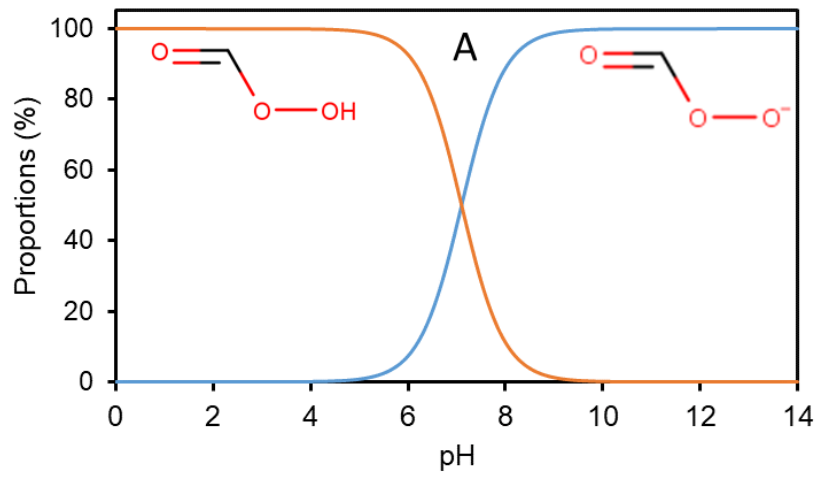
Annexe-II. 5 : Paramètres analytiques des réactions multiples (MRM) pour la quantification des composés pharmaceutiques en UPLC-MS/MS.

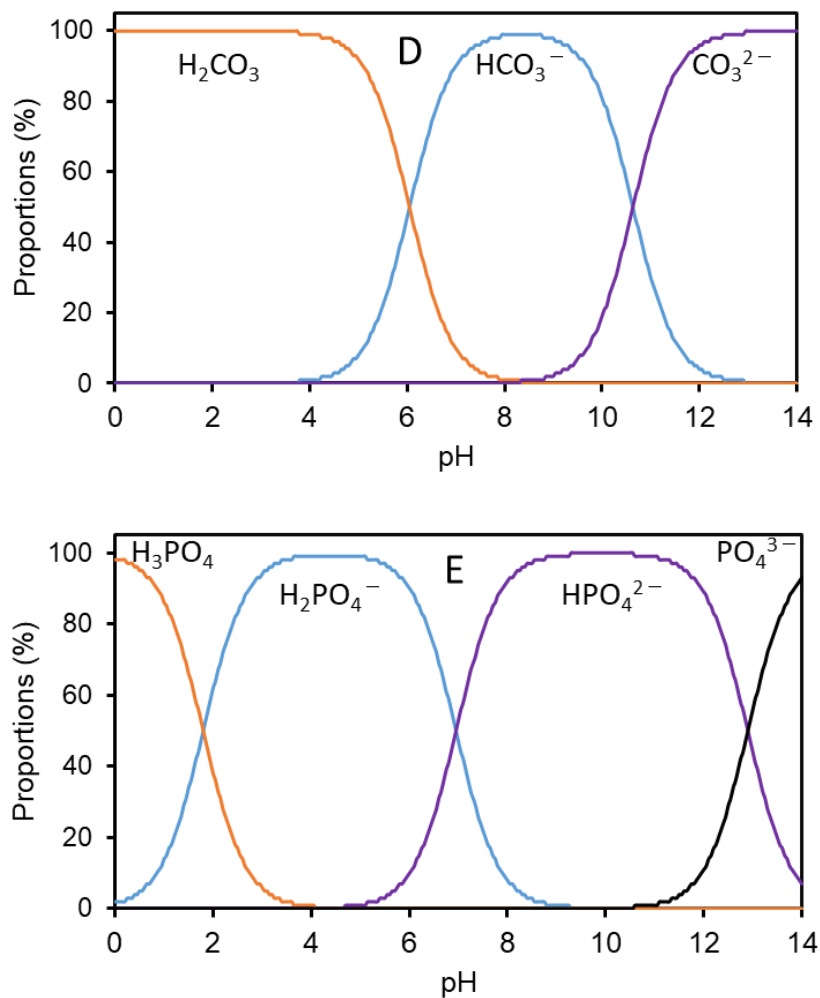
Composé	Etalon interne	Masse molaire (g/mol)	Ion précurseur (m/z)	Ion de quantification (m/z)	tr (min)
Pyridinium du furosémide	ACT-d4	328,72	328,954	249,022	1,40 ± 0,50
Acétaminophène	ACT-d4	151,16	151,681	109,990	3,20 ± 0,16
Saluamine	ACT-d4	250,66	250,925	233,100	3,47 ± 0,09
Ranitidine	ACT-d4	314,40	314,893	175,773	3,30 ± 0,14
Aténolol	ATL-d7	266,34	266,925	73,794	3,33 ± 0,14
Sulfadiazine	ATL-d7	250,28	250,801	91,771	3,29 ± 0,11
Amoxicilline	ATL-d7	365,4	383,290	159,990	3,29 ± 0,25
Iopromide	ATL-d7	791,12	791,777	299,733	3,51 ± 0,18
Gabapentine	ATL-d7	171,24	171,889	136,790	3,95 ± 0,12
Amisulpride	SMX-d4	369,48	370,001	241,899	4,20 ± 0,14
Triméthoprim	SMX-d4	290,32	290,905	229,874	4,25 ± 0,11
Lidocaïne	SMX-d4	234,34	234,949	85,781	4,57 ± 0,16
Tétracycline	SMX-d4	444,43	445,190	410,201	4,57 ± 0,20
Ciprofloxacine	SMX-d4	331,35	332,160	231,074	4,69 ± 0,14

Annexes

Céphalexine	SMX-d4	347,39	348,200	157,960	4,74 ± 0,17
Sulfaméthoxazole	SMX-d4	253,28	253,785	91,833	4,91 ± 0,13
Clothianidine	SMX-d4	249,68	249,968	168,866	5,06 ± 0,18
Furosémide	FUR-d5	330,75	328,976	285,020	8,07 ± 0,15
Citalopram	IRB-d6	324,39	325,204	108,991	8,09 ± 0,30
Pénicilline	IRB-d6	334,39	335,16	159,982	8,92 ± 0,22
Carbamazépine	IRB-d6	236,27	236,821	178,776	9,19 ± 0,21
Kétoprofène	IRB-d6	254,28	255,130	209,100	9,90 ± 0,24
Diuron	IRB-d6	233,10	232,968	71,975	10,19 ± 0,15
Bézafibrate	IRB-d6	361,82	362,010	120,980	10,57 ± 0,17
Irbésartan	IRB-d6	428,53	429,307	207,147	10,58 ± 0,17
Clarithromycine	NAP-d3	747,95	748,344	157,857	11,07 ± 0,25
Naproxène	NAP-d3	230,26	230,845	169,793	11,15 ± 0,15
17 α -éthynylestradiol	NAP-d3	296,15	278,904	132,810	11,50 ± 0,17
Diclofénac	NAP-d3	296,15	295,749	213,880	13,02 ± 0,17
Acétamipride					

Chapitre III

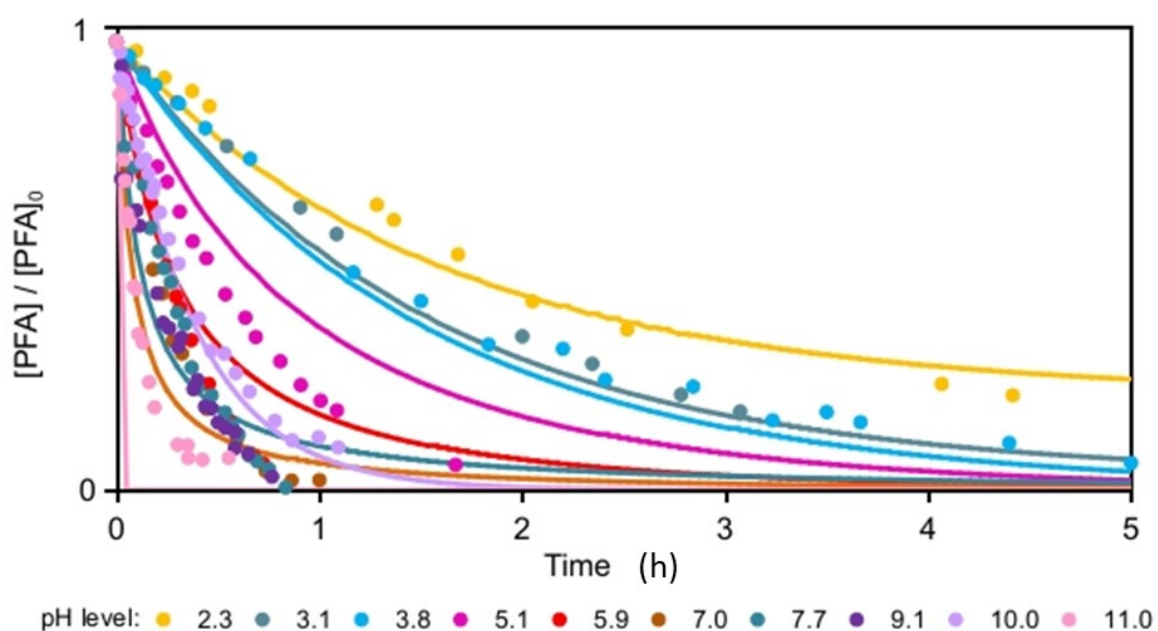




Annexe-III. 1: Species distribution of performic acid (A), lidocaine (B), diclofenac (C), carbonates (D) and phosphate (E) ions.

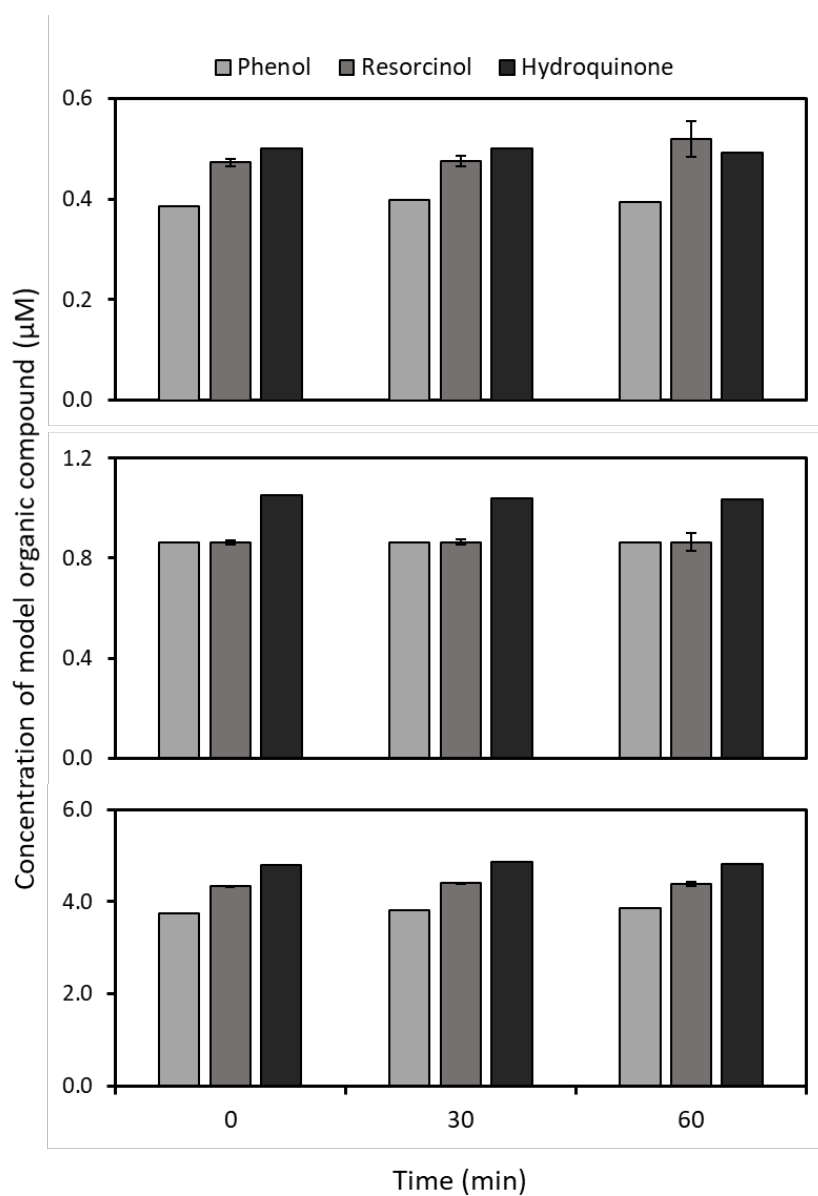
Annexe-III. 2: Reactions of PFA decomposition and rate constants used in kinetic modeling.

Reactions	Kinetic and dissociation constants (20 °C)	References
$\text{HCOOOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	0.8 M^{-1}	De Fillipis et al. (2009) Santacesaria et al. (2012)
$\text{HCOOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.457 h^{-1}	Leveneur et al. (2012)
$\text{HCOOOH} + \text{HCOO}^- \rightarrow 2 \text{HCOO}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	This work
$\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+$	$1.77 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$	Santacesaria et al. (2012)
$\text{HCOOOH} \leftrightarrow \text{HCOOO}^- + \text{H}^+$	$2.90 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}$	Santacesaria et al. (2012)



Annexe-III. 3: Tentative kinetic modeling (performed in COPASI software) of PFA autodecomposition in 10 mM phosphate buffer solution (PBS) at various initial pH levels.

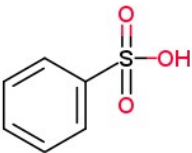
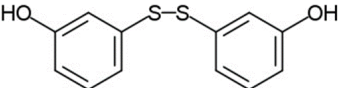
$[\text{PFA}]_0 = 1.8 \pm 0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (29 μM).

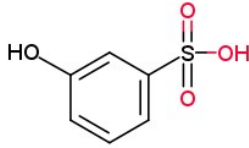
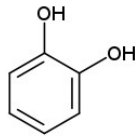
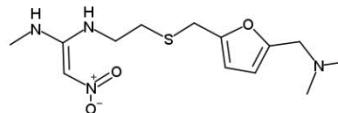
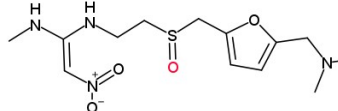


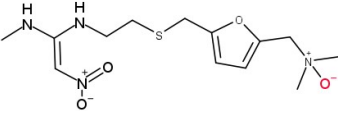
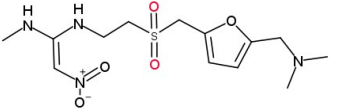
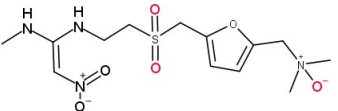
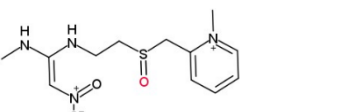
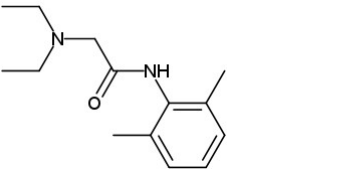
Annexe-III. 4: Stability of three model organic compounds over 1h, PBS at pH 7.0, $20 \pm 1^\circ\text{C}$, $[\text{model compound}]_0 = 0.5; 1 \text{ and } 5 \mu\text{M}$.

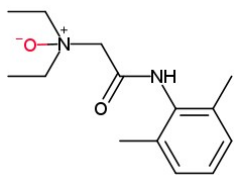
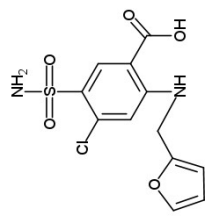
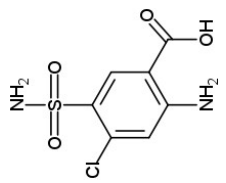
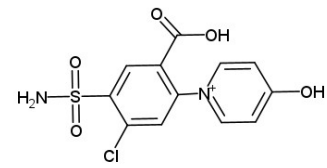
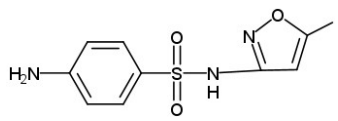
Annexe-III. 5: Parameters regarding the identification of TPs as elucidated by UPLC-IMS-QTOF (level of confidence according to Schymanski et al.,(2015)). For the second level of confidence, the related reference in the literature is added in small letters. TP mean that the compound is an oxidation byproduct.

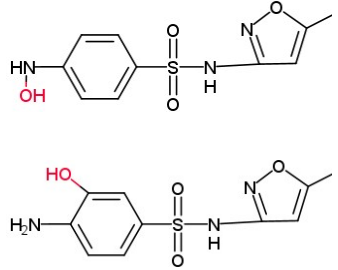
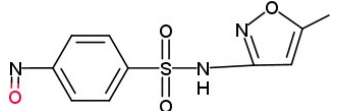
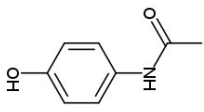
a = (Christophoridis et al., 2016), b = (Du et al., 2017), c = (Kim et al., 2017), d = (Kekes et al., 2020)

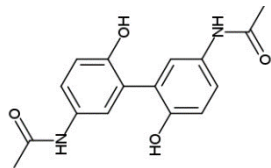
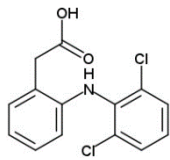
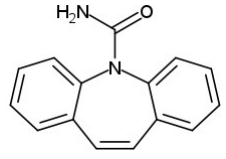
Nature	ESI mode	m/z [M+H] ⁺ or [M-H] ⁻	Chemical structure (proposed)	(Proposed) name	RT (min)	CCS (Å ²)	Fragments	i-Fit Confidence (%)	Level of confir mation
BZT_TP157	-	156.9962		Benzenesulfonic acid	1.74	126.56	79.9571; 93.0342	99.99	3
3MP (dimer)	-	249.0049		3-mercaptophenol	11.75	145.47	123.9985; 215.0167; 96.0034	100	1

3MP_TP173	-	172.9912		m-phenolsulfonic acid	0.99	129.82	79.9571; 109.0292	99.99	3
CTL	+	204.9820	unkown structure produced from CTL rearrangement	catechol	3.13	138.25	163.9550; 195.9453; 161.9598	100	1
CTL	-	109.0290		catechol	3.13	138.25	108.0212	100	1
RAN	+	315.1481		ranitidine	3.05	166.59	176.0482; 125.0051; 102.0367	99.91	1
RAN_TP331 (RAN + O)	+	331.1434	RAN S-oxide  or RAN N-oxide	Ranitidine N- or S-oxide	1.13	166.08	138.0909; 110.0961; 94.0412	98.43	2 ^a

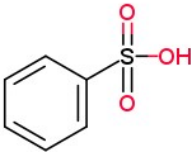
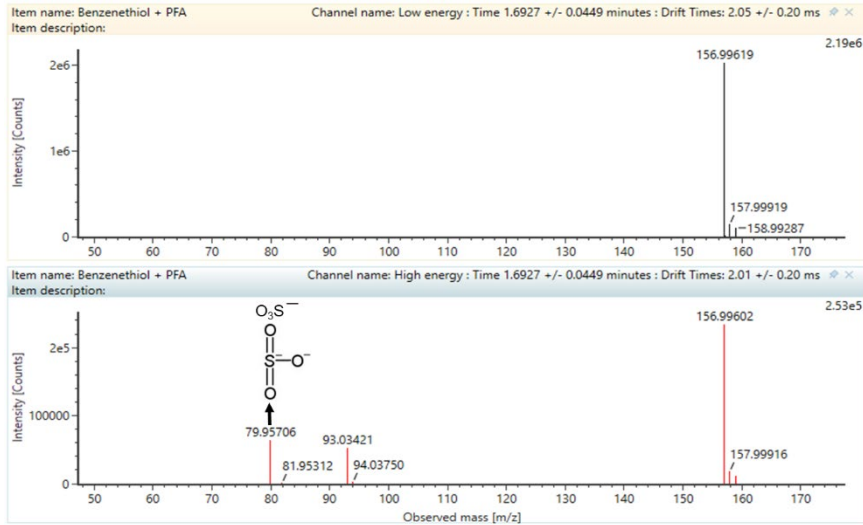
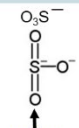
									
RAN_TP347 (RAN + 2O)	+	347.1386			1.28	169.72 and 208.34	192.0436; 286.0853; 130.0603	99.99	3
RAN_TP363 (RAN + 3O)	+	363.1325			1.52	173.10	302.0793; 192.1248; 120.0565		3
RAN_TP345	-	345.1240 [M+HCOO] ⁻		pyridinium of ranitidine (PoR)	1.32	182.53	116.0462; 191.0364; 291.9916	48.18	3
LID	+	235.1799		lidocaine	4.93	158.40	86.0960; 200.0194	100	1

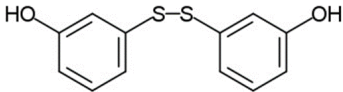
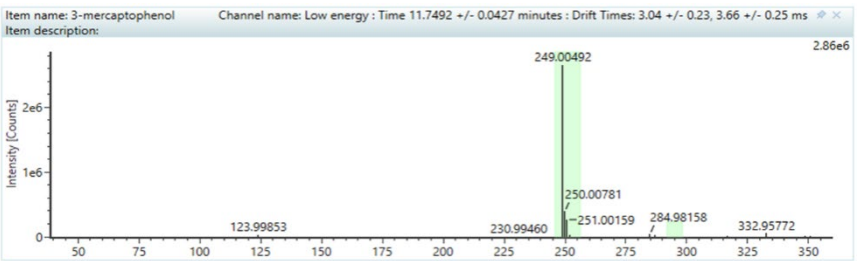
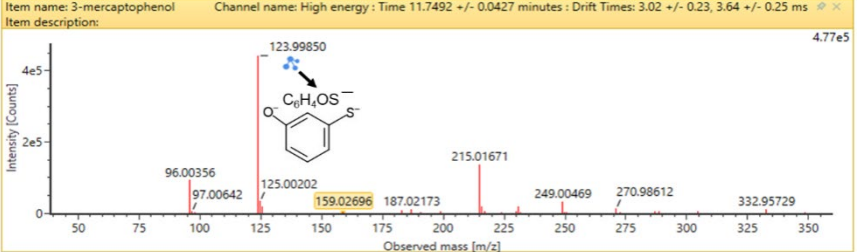
LID_TP251 (LID + O)	+	251.1755		Lidocaine N-oxide	5.88	159.44	120.0808; 148.0758; 105.0704	100	1
FUR	-	329.0000		furosemide	8.63	171.36	285.0098; 204.9837; 77.9650	99.92	1
FUR_TP251	+	250.9882		Saluamine (SAL)	3.41	153.48	232.9776; 155.9836; 233.9619	77.42	1
FUR_TP329	+	328.9991		pyridinium of furosemide (PoF)	1.61	169.96	249.0183; 214.0492; 204.02053	99.27	1
SMX	+	254.0595		sulfamethoxazole	5.98	151.02	156.0111; 108.0442;	100	1

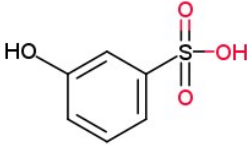
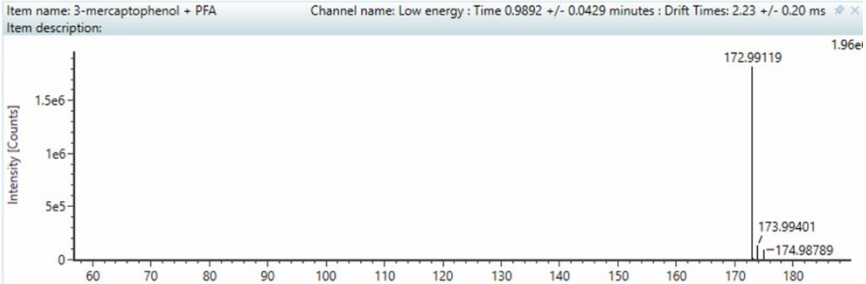
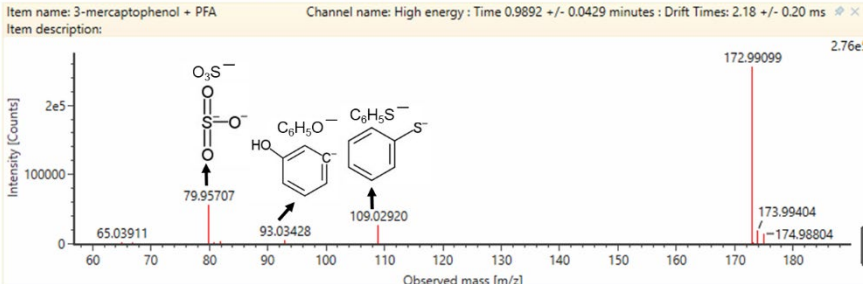
							92.0492		
SMX_TP270 (SMX + O)	+	270.0539		sulfamethoxazole hydroxylamine or 4-amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl)benzenesulfonamide	5.61	156.25	238.0401; 124.0389; 172.0062	99.54	2 ^{b,c} for SMX - Hydroxylamine
SMX_TP268 (SMX+ O-H ₂)	+	268.0382		4-nitrososulfamethoxazole	9.4	154.33	238.0401; 143.0360; 206.1898	20.18	3
ACT	+	152.0705		acetaminophen	2.65	130.33	110.0600; 93.0334; 65.0342	89	1

ACT dimer (ACT_TP301)	+	301.1185	 <chem>CC(=O)Nc1ccc(O)c(c1)-c2ccc(O)c(NC(C)=O)c2</chem>	Acetaminophen dimer	4.22	174.10	259.1075; 200.0704; 217.0976		2 ^d
DCF	+	296.02401	 <chem>O=C(O)CNc1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	diclofenac	13.25	156.22	214.0416; 250.0183; 277.0061;	91	1
CBZ	+	237.1021	 <chem>NC(=O)N1C=CC2=C1C=CC=C2</chem>	carbamazepine	8.93	148.56	194.0958. 192.0801; 179.0724	100	1

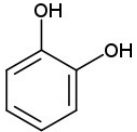
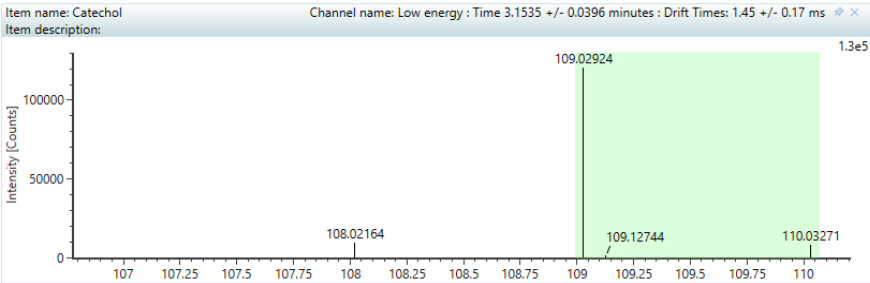
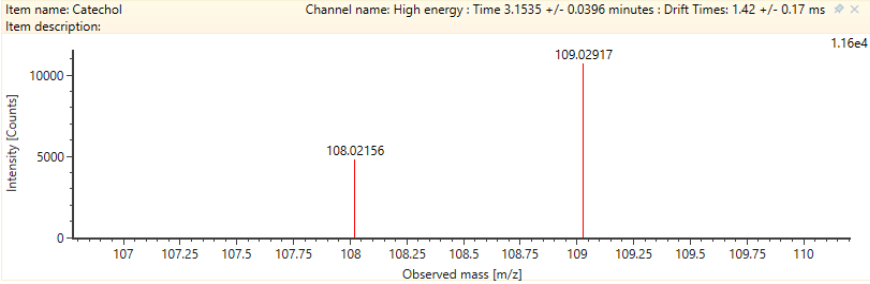
Annexe-III. 6: HRMS spectra of organic compounds and their observed oxidation byproducts obtained in HDMS^E mode in low (first) and high (second) collision energy.

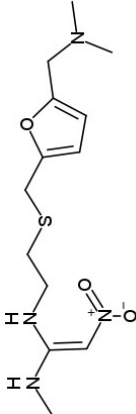
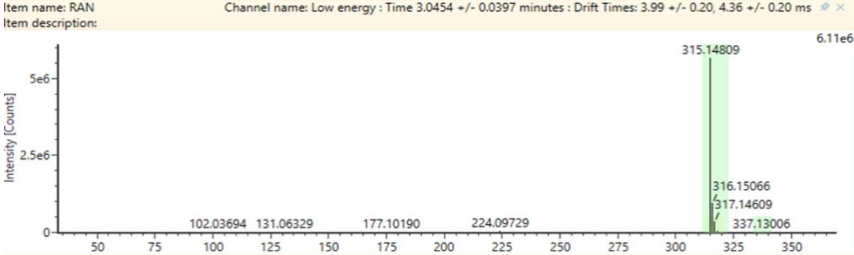
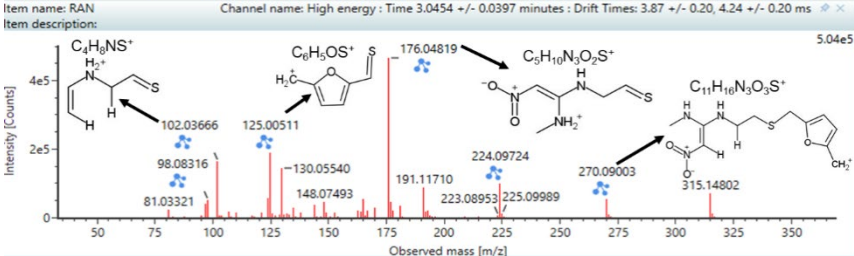
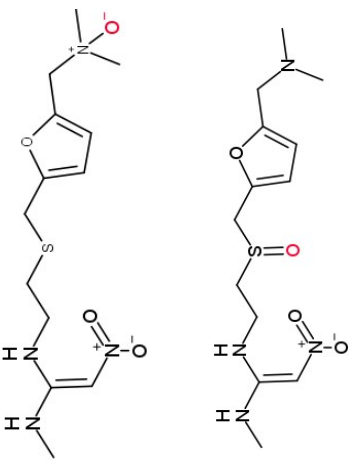
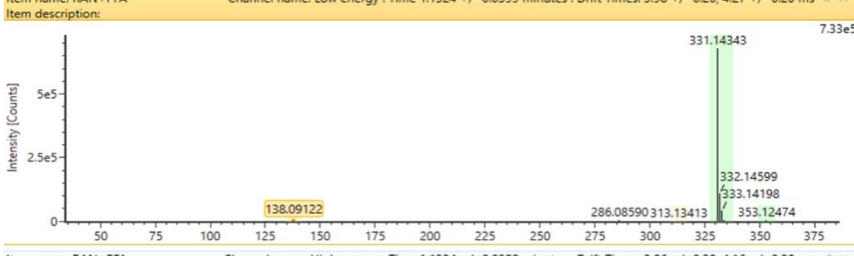
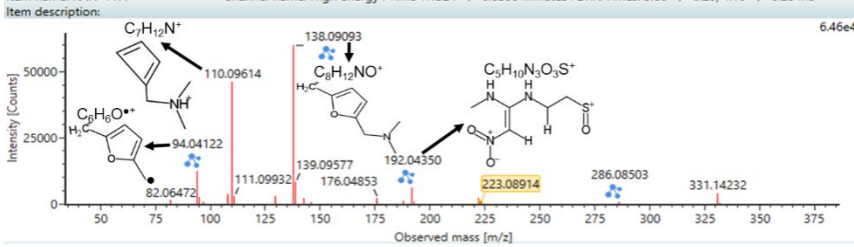
Compound	ESI mode	Chemical (proposed) structure	Spectra of low and high energy obtained by UPLC-IMS-QTOF
BZT_TP157	-		 <p>Item name: Benzenethiol + PFA Channel name: Low energy : Time 1.6927 +/- 0.0449 minutes : Drift Times: 2.05 +/- 0.20 ms</p> <p>Item description:</p> <p>Intensity [Counts]</p> <p>Observed mass [m/z]</p> <p>156.99619 2.19e6</p> <p>157.99919</p> <p>158.99287</p> <p>Item name: Benzenethiol + PFA Channel name: High energy : Time 1.6927 +/- 0.0449 minutes : Drift Times: 2.01 +/- 0.20 ms</p> <p>Item description:</p> <p>Intensity [Counts]</p> <p>Observed mass [m/z]</p> <p>156.99602 2.53e5</p> <p>157.99916</p> <p>79.95706</p> <p>81.95312</p> <p>93.03421</p> <p>94.03750</p> <p></p>

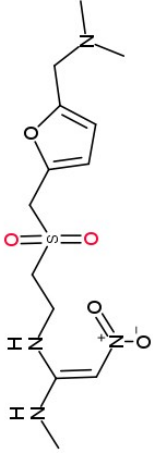
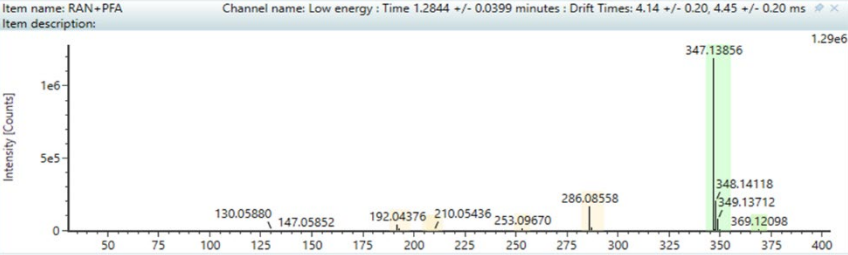
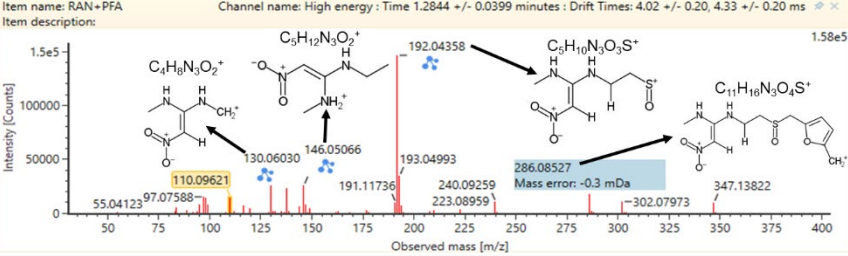
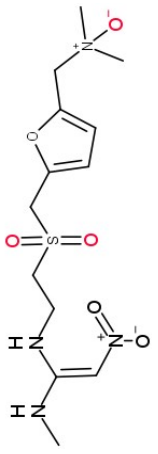
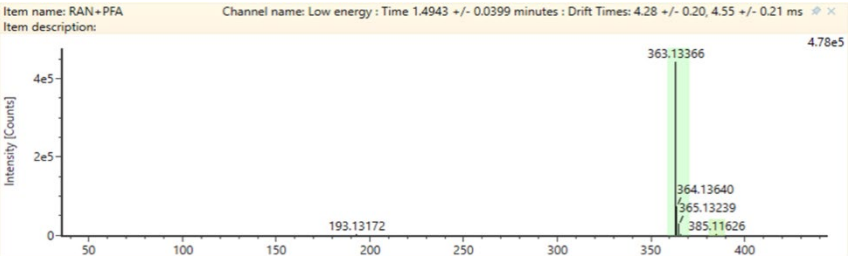
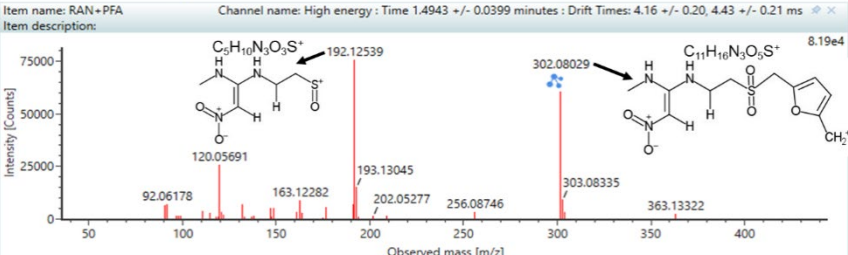
3MP (dimer)	-	 <p>The image shows the chemical structure of a dimer of 3-mercaptophenol. It consists of two 3-mercaptophenol molecules linked together by a disulfide bridge (-S-S-). Each phenol ring has a hydroxyl group (-OH) at the 3-position relative to the disulfide bridge.</p>	<p>Item name: 3-mercaptophenol Channel name: Low energy : Time 11.7492 +/- 0.0427 minutes : Drift Times: 3.04 +/- 0.23, 3.66 +/- 0.25 ms</p>  <p>Mass spectrum showing Intensity [Counts] vs Observed mass [m/z]. The x-axis ranges from 50 to 350 m/z. The y-axis ranges from 0 to 2.86e6 counts. The base peak is at m/z 249.00492. Other significant peaks are labeled at m/z 123.99853, 230.99460, 250.00781, 251.00159, 284.98158, and 332.95772.</p> <p>Item name: 3-mercaptophenol Channel name: High energy : Time 11.7492 +/- 0.0427 minutes : Drift Times: 3.02 +/- 0.23, 3.64 +/- 0.25 ms</p>  <p>Mass spectrum showing Intensity [Counts] vs Observed mass [m/z]. The x-axis ranges from 50 to 350 m/z. The y-axis ranges from 0 to 4.77e5 counts. The base peak is at m/z 123.99850. Other significant peaks are labeled at m/z 96.00356, 97.00642, 125.00202, 159.02696, 187.02173, 215.01671, 249.00469, 270.98612, and 332.95729. A chemical structure of 3-mercaptophenol is shown with a blue asterisk and arrow pointing to the m/z 123.99850 peak.</p>
-------------	---	--	--

3MP_TP173	-	 <p>The image shows the chemical structure of 3-mercaptophenol sulfonic acid. It consists of a benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the 1-position and a sulfonic acid group (-SO₃H) at the 3-position.</p>	<p>Item name: 3-mercaptophenol + PFA Channel name: Low energy : Time 0.9892 +/- 0.0429 minutes : Drift Times: 2.23 +/- 0.20 ms</p>  <p>Intensity [Counts] vs Observed mass [m/z]. Major peaks are labeled at m/z 172.99119 (1.96e6), 173.99401, and 174.98789.</p> <p>Item name: 3-mercaptophenol + PFA Channel name: High energy : Time 0.9892 +/- 0.0429 minutes : Drift Times: 2.18 +/- 0.20 ms</p>  <p>Intensity [Counts] vs Observed mass [m/z]. Major peaks are labeled at m/z 172.99099 (2.76e6), 173.99404, and 174.98804. Other peaks are labeled at 65.03911, 79.95707, 93.03428, and 109.02920. Chemical structures for the peaks at 79.95707 and 109.02920 are shown: a sulfonate ion (O₃S⁻) and a mercaptophenolate ion (C₆H₄O⁻ and C₆H₄S⁻).</p>
-----------	---	--	---

<p>CTL</p>	<p>+</p>	<p>Unkown structure from CTL rearrangement</p>	<p>Item name: Catechol Channel name: Low energy : Time 3.1346 +/- 0.0503 minutes : Drift Times: 2.67 +/- 0.19 ms</p> <p>Item name: Catechol Channel name: High energy : Time 3.1346 +/- 0.0503 minutes : Drift Times: 2.56 +/- 0.19 ms</p>
------------	----------	--	--

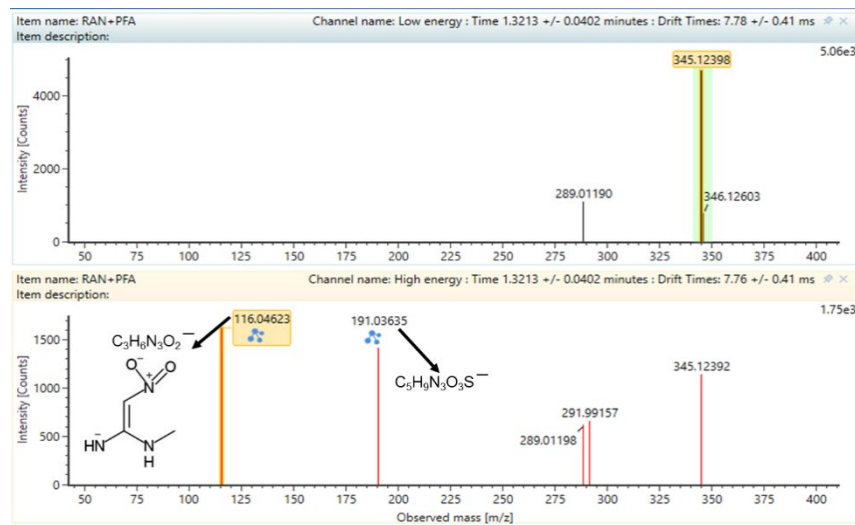
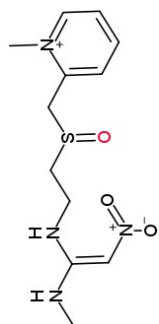
CTL	-	 <chem>Oc1ccccc1O</chem>	<p>Item name: Catechol Channel name: Low energy : Time 3.1535 +/- 0.0396 minutes : Drift Times: 1.45 +/- 0.17 ms</p>  <p>Item name: Catechol Channel name: High energy : Time 3.1535 +/- 0.0396 minutes : Drift Times: 1.42 +/- 0.17 ms</p> 
-----	---	---	--

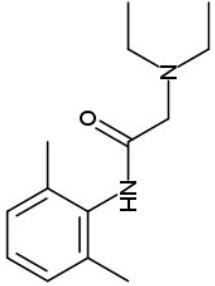
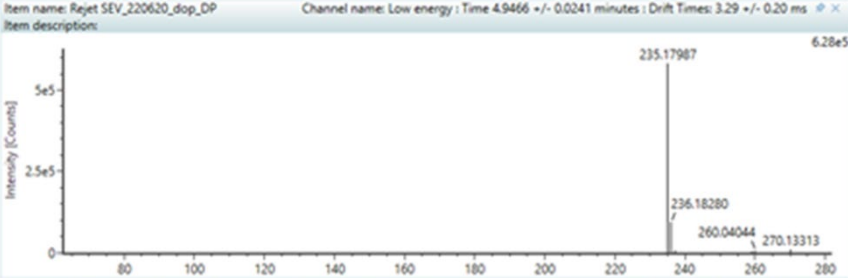
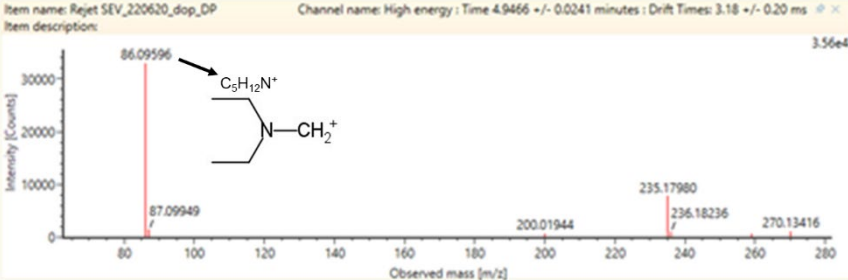
<p>RAN</p>	<p>+</p>		<p>Item name: RAN Channel name: Low energy : Time 3.0454 +/- 0.0397 minutes : Drift Times: 3.99 +/- 0.20, 4.36 +/- 0.20 ms</p>  <p>Item name: RAN Channel name: High energy : Time 3.0454 +/- 0.0397 minutes : Drift Times: 3.87 +/- 0.20, 4.24 +/- 0.20 ms</p> 
<p>RAN_TP331</p>	<p>+</p>		<p>Item name: RAN+PFA Channel name: Low energy : Time 1.1324 +/- 0.0399 minutes : Drift Times: 3.98 +/- 0.20, 4.27 +/- 0.20 ms</p>  <p>Item name: RAN+PFA Channel name: High energy : Time 1.1324 +/- 0.0399 minutes : Drift Times: 3.86 +/- 0.20, 4.16 +/- 0.20 ms</p> 

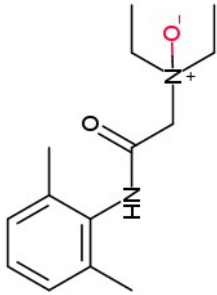
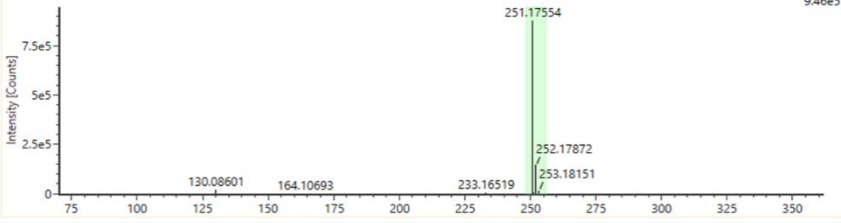
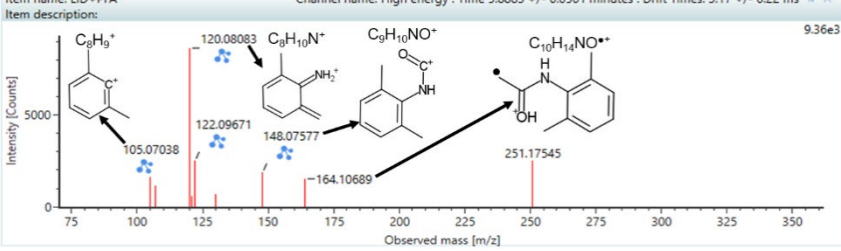
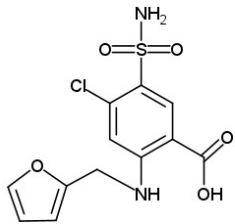
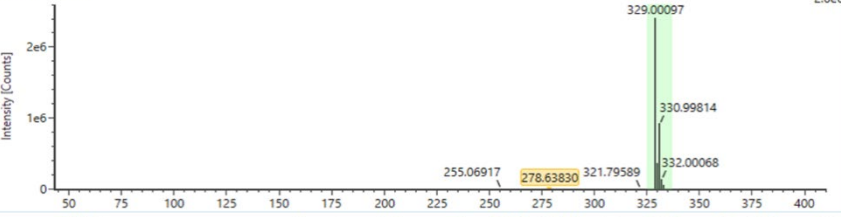
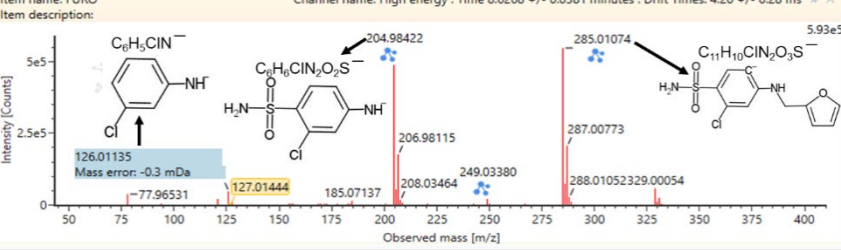
<p>RAN_TP347</p>	<p>+</p>		<p>Item name: RAN+PFA Channel name: Low energy : Time 1.2844 +/- 0.0399 minutes : Drift Times: 4.14 +/- 0.20, 4.45 +/- 0.20 ms</p>  <p>Item name: RAN+PFA Channel name: High energy : Time 1.2844 +/- 0.0399 minutes : Drift Times: 4.02 +/- 0.20, 4.33 +/- 0.20 ms</p> 
<p>RAN_TP363</p>	<p>+</p>		<p>Item name: RAN+PFA Channel name: Low energy : Time 1.4943 +/- 0.0399 minutes : Drift Times: 4.28 +/- 0.20, 4.55 +/- 0.21 ms</p>  <p>Item name: RAN+PFA Channel name: High energy : Time 1.4943 +/- 0.0399 minutes : Drift Times: 4.16 +/- 0.20, 4.43 +/- 0.21 ms</p> 

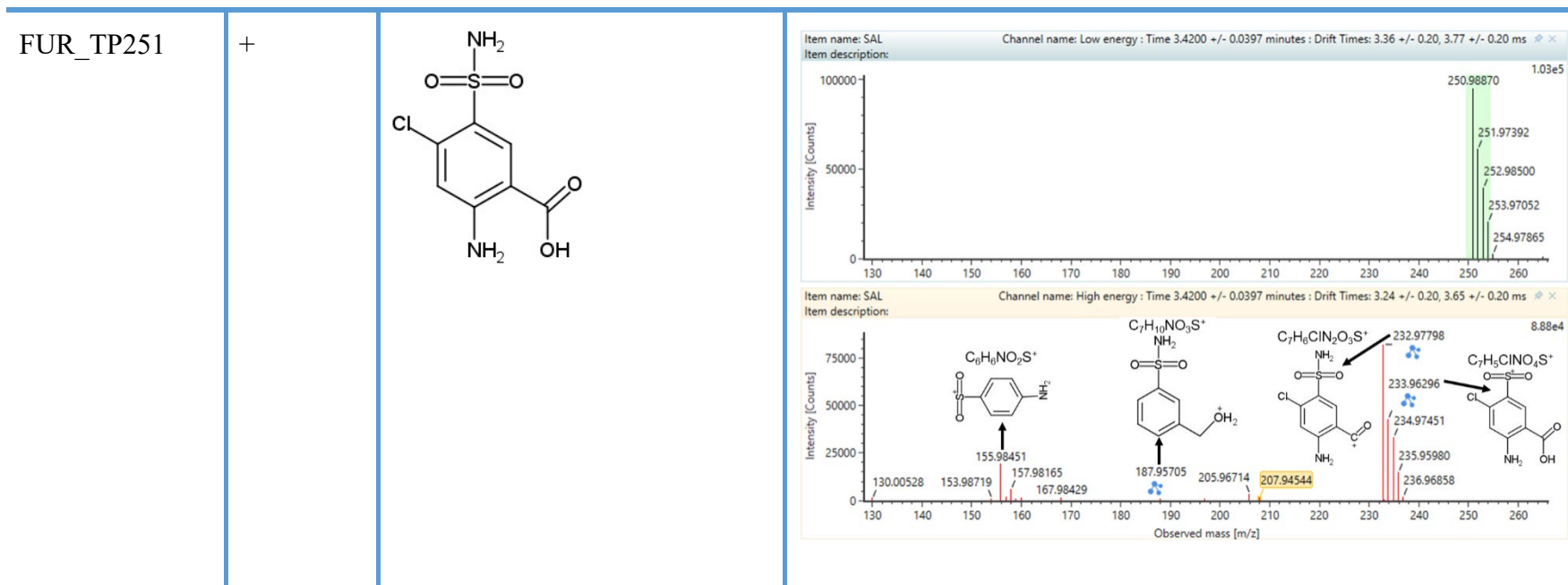
RAN_TP345

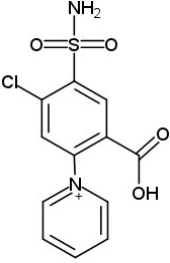
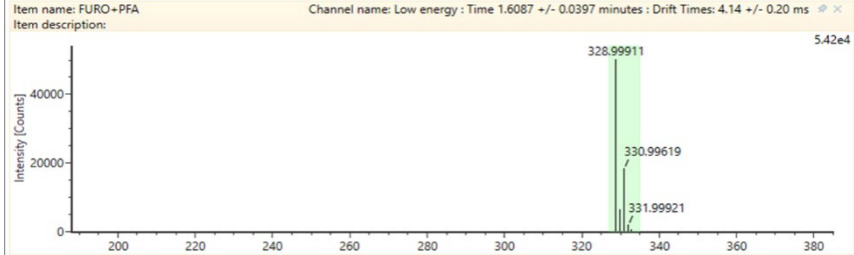
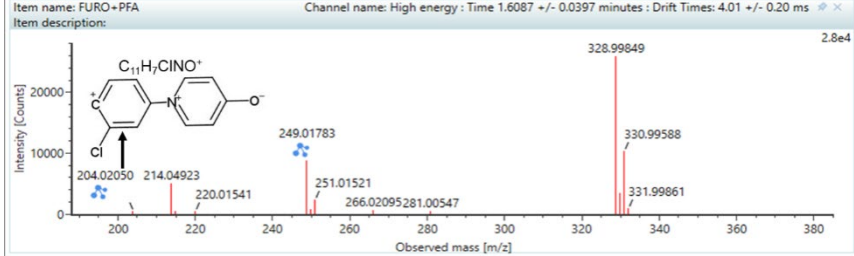
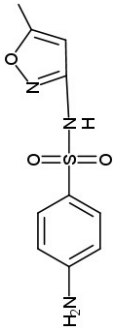
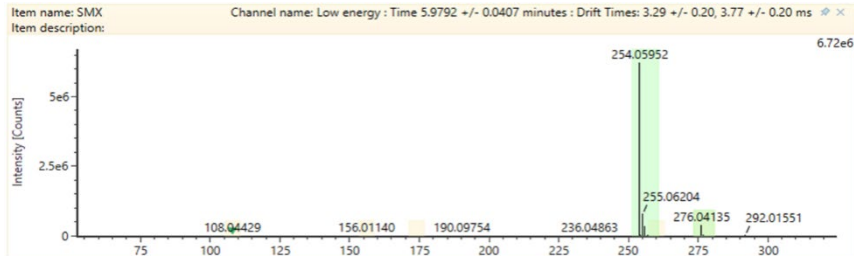
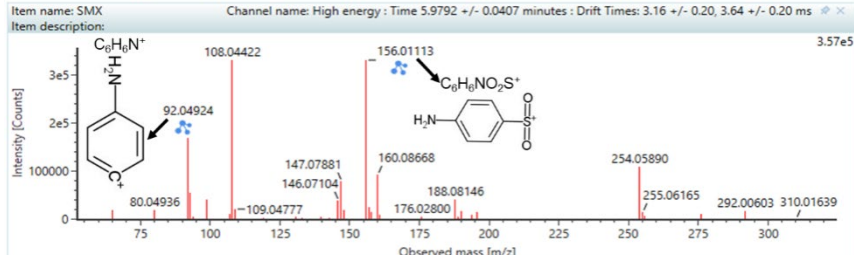
-



LID	+	 <chem>CCN(CC)CC(=O)Nc1c(C)cc(C)cc1</chem>	<p>Item name: Rejet_SEV_220620_dop_DP Channel name: Low energy : Time 4.9466 +/- 0.0241 minutes : Drift Times: 3.29 +/- 0.20 ms</p>  <p>Item name: Rejet_SEV_220620_dop_DP Channel name: High energy : Time 4.9466 +/- 0.0241 minutes : Drift Times: 3.18 +/- 0.20 ms</p>  <p>Chemical structure of the fragment ion $C_9H_{12}N^+$ is shown as <chem>CCN(CC)C[CH2+]</chem>.</p>
-----	---	---	---

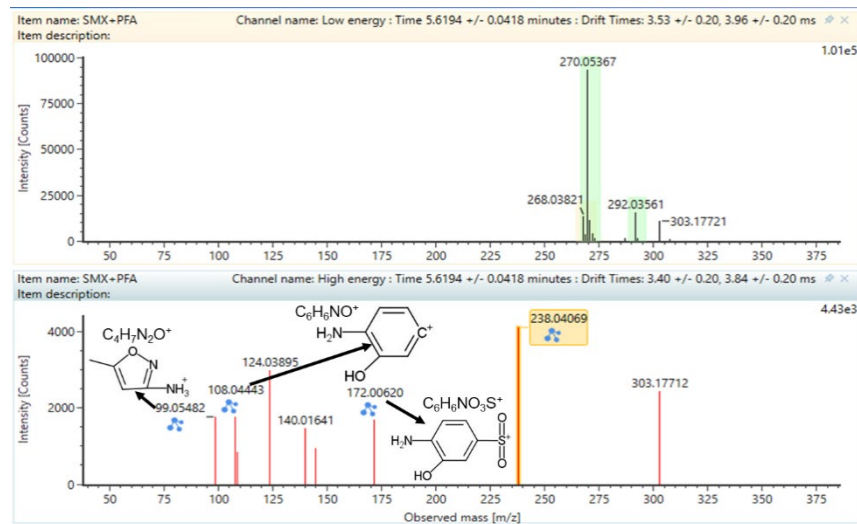
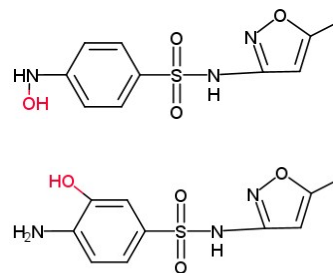
<p>LID_TP251</p>	<p>+</p>		<p>Item name: LID+PFA Channel name: Low energy : Time 5.8883 +/- 0.0501 minutes : Drift Times: 3.37 +/- 0.22 ms 9.46e5</p>  <p>Item name: LID+PFA Channel name: High energy : Time 5.8883 +/- 0.0501 minutes : Drift Times: 3.17 +/- 0.22 ms 9.36e3</p> 
<p>FUR</p>	<p>-</p>		<p>Item name: FURO Channel name: Low energy : Time 8.6268 +/- 0.0381 minutes : Drift Times: 4.22 +/- 0.28 ms 2.6e6</p>  <p>Item name: FURO Channel name: High energy : Time 8.6268 +/- 0.0381 minutes : Drift Times: 4.20 +/- 0.28 ms 5.93e5</p> 

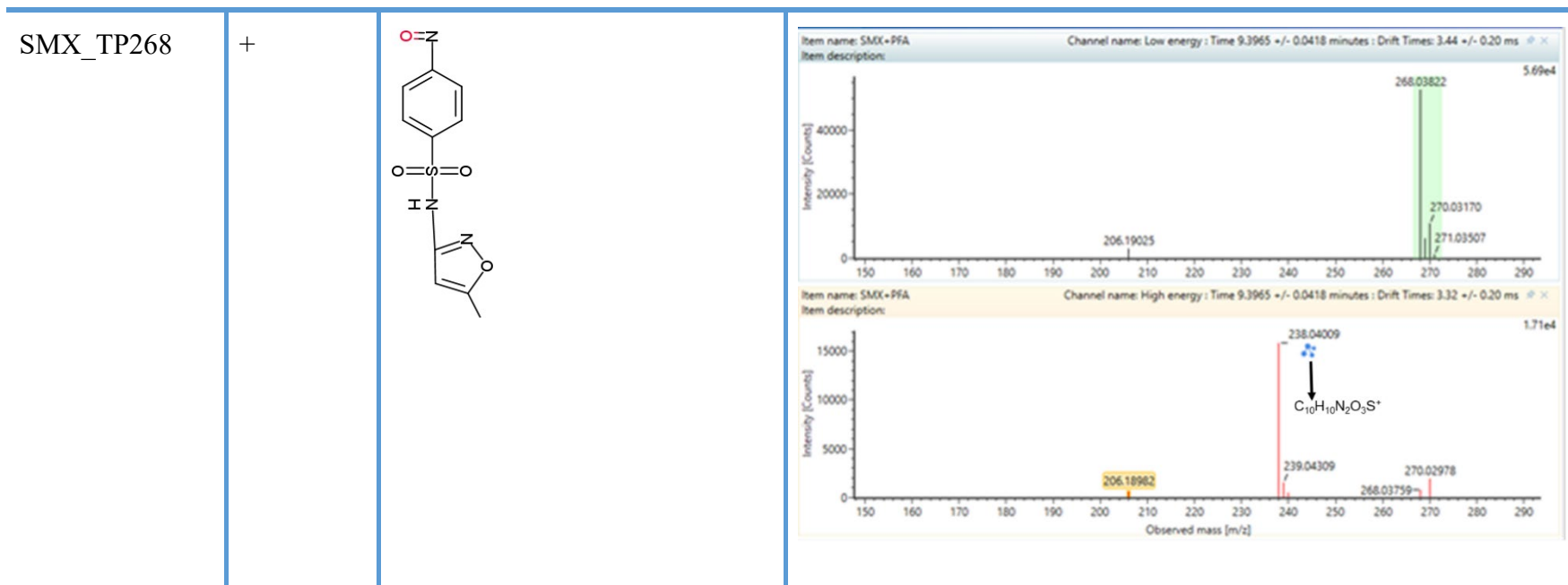


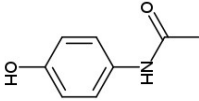
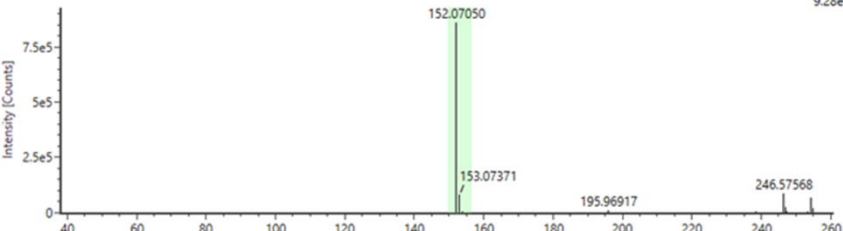
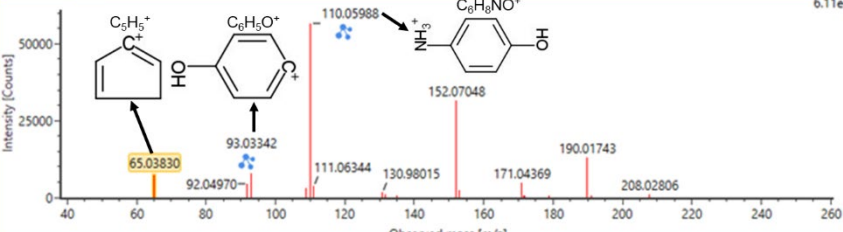
<p>FUR_TP329</p>	<p>+</p>		<p>Item name: FURO+PFA Channel name: Low energy : Time 1.6087 +/- 0.0397 minutes : Drift Times: 4.14 +/- 0.20 ms 5.42e4</p>  <p>Item name: FURO+PFA Channel name: High energy : Time 1.6087 +/- 0.0397 minutes : Drift Times: 4.01 +/- 0.20 ms 2.8e4</p> 
<p>SMX</p>	<p>+</p>		<p>Item name: SMX Channel name: Low energy : Time 5.9792 +/- 0.0407 minutes : Drift Times: 3.29 +/- 0.20, 3.77 +/- 0.20 ms 6.72e6</p>  <p>Item name: SMX Channel name: High energy : Time 5.9792 +/- 0.0407 minutes : Drift Times: 3.16 +/- 0.20, 3.64 +/- 0.20 ms 3.57e5</p> 

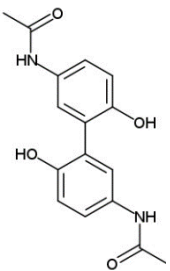
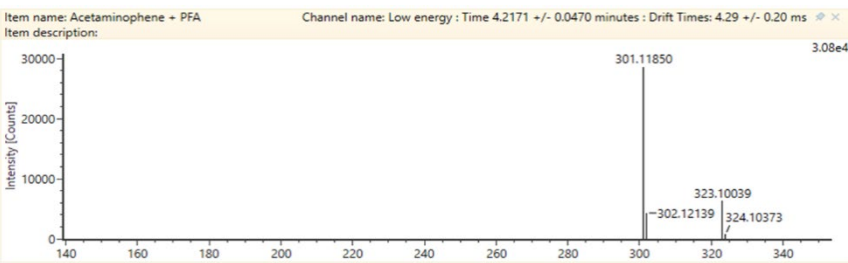
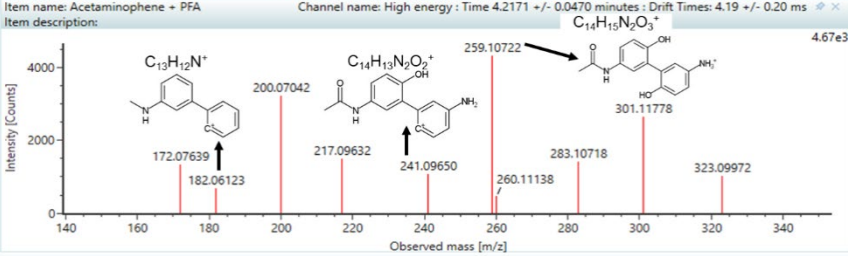
SMX_TP270

+



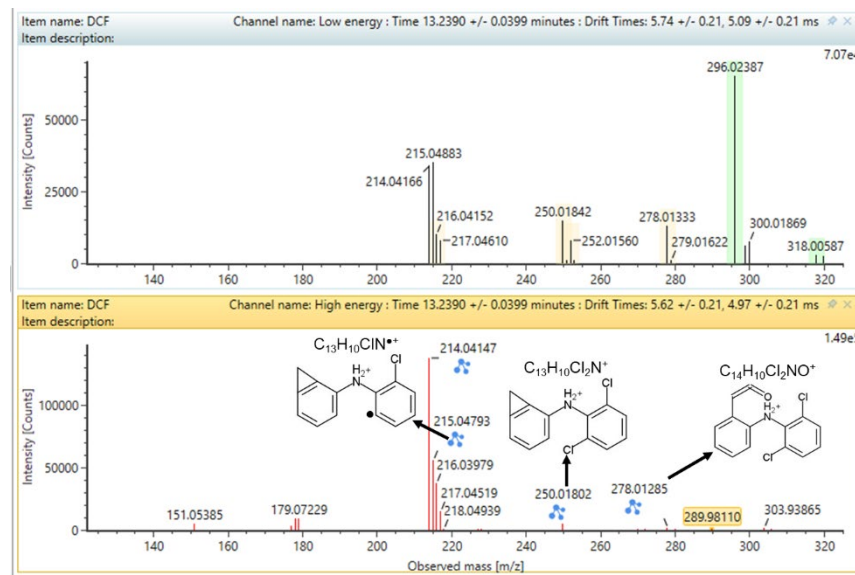
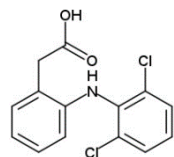


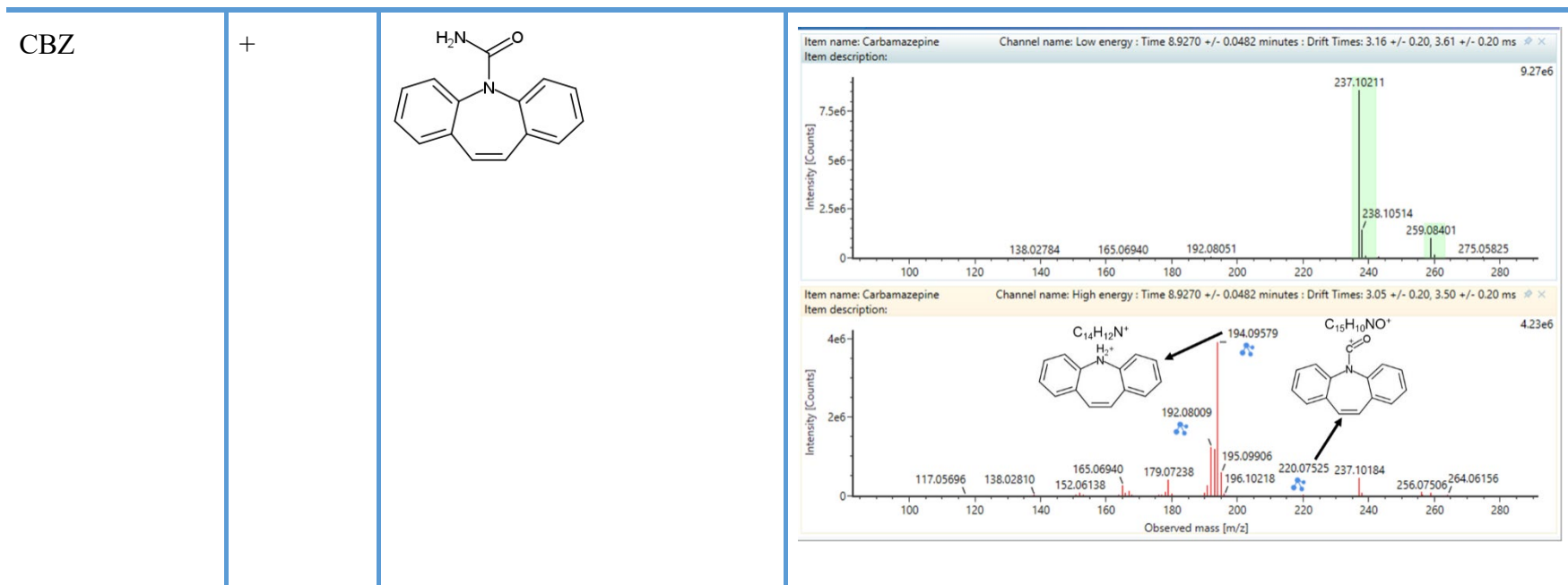
<p>ACT</p>	<p>+</p>	 <p>Chemical structure of Acetaminophene (paracetamol): <chem>CC(=O)Nc1ccc(O)cc1</chem></p>	<div data-bbox="1070 212 1926 494"> <p>Item name: Acetaminophene Channel name: Low energy : Time 2.6483 +/- 0.0490 minutes : Drift Times: 2.23 +/- 0.19 ms 9.28e5</p> <p>Item description:</p>  <p>Mass spectrum showing Intensity [Counts] vs Observed mass [m/z]. Major peaks are labeled at 152.07050, 153.07371, 195.96917, and 246.57568.</p> </div> <div data-bbox="1070 502 1926 785"> <p>Item name: Acetaminophene Channel name: High energy : Time 2.6483 +/- 0.0490 minutes : Drift Times: 2.11 +/- 0.19 ms 6.11e4</p> <p>Item description:</p>  <p>Mass spectrum showing Intensity [Counts] vs Observed mass [m/z]. Major peaks are labeled at 65.03830, 92.04970, 93.03342, 110.05988, 111.06344, 130.98015, 152.07048, 171.04369, 190.01743, and 208.02806. Fragmentation pathways are shown with chemical structures: C₂H₅⁺, C₆H₅O⁺, NH₃⁺, and C₆H₈NO⁺.</p> </div>
------------	----------	--	---

<p>ACT dimer</p>	<p>+</p>		<p>Item name: Acetaminophene + PFA Channel name: Low energy : Time 4.2171 +/- 0.0470 minutes : Drift Times: 4.29 +/- 0.20 ms</p>  <p>Item name: Acetaminophene + PFA Channel name: High energy : Time 4.2171 +/- 0.0470 minutes : Drift Times: 4.19 +/- 0.20 ms</p> 
------------------	----------	---	--

DCF

+

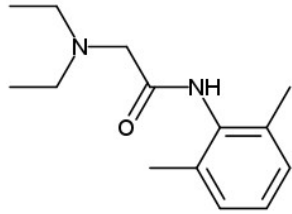




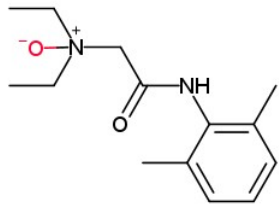
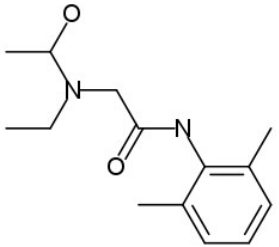
Chapitre IV

Annexe-IV. 1: Parameters regarding the identification of transformation products (TPs) as elucidated by UPLC-IMS-QTOF (level of confidence according to Schymanski et al., (2015)). For the second level of confidence, the related reference in the literature is added in small letters. Process = 1 is for PFA alone and 2 for UV-C/PFA.

a = (Nabintu Kajoka et al., 2023), b = (Nihemaiti et al., 2022), c = (Lekkerkerker-Teunissen et al., 2012), d = (Du et al., 2017; Li Zhang et al., 2021)

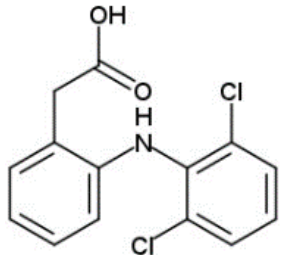
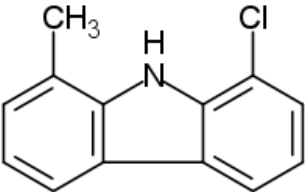
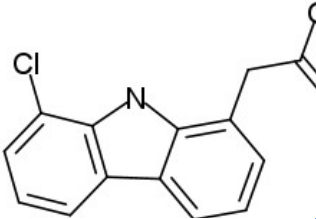
Nature	ESI mode	m/z [M+H] ⁺ or [M-H] ⁻	Chemical structure (proposed)	pH values	Process	RT (min)	Drift time (ms)	CCS (Å ²)	Fragments	Level of confirmation
LID	+	235.1799	 lidocaine			4.93	3.01	158.40	86.0960; 200.0194	1
LID_TP1_202	+	202.2147		2, 5	2	10.18	3.27	164.43		5

Annexes

LID_TP2_218	+	218.2101		2, 5, 9, 11	1, 2	7.45	3.17	161.34	200.20063	5
LID_TP3_230	+	230.2477		2, 5	2	12.51	3.74	175.2		5
LID_TP4_234	+	234.2044		5, 9, 11	1, 2	7.84	3.29	163.78	186.18430	5
LID_TP5_246	+	246.2112		2, 5, 9, 11	1, 2	10.10	3.66	172.86	228.23174	5
LID_TP6_251a (LID + O)	+	251.1755	 <p>Lidocaine N-oxide</p>	9, 11	1, 2	5.97		159.44	120.0808; 148.0758; 105.0704	1 ^{a, b}
LID_TP7_251b (LID + O)	+	251.1763		2	1, 2	3.04	3.11	158.89		3

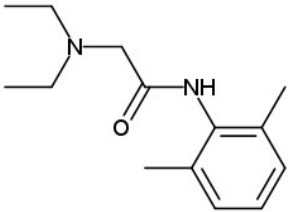
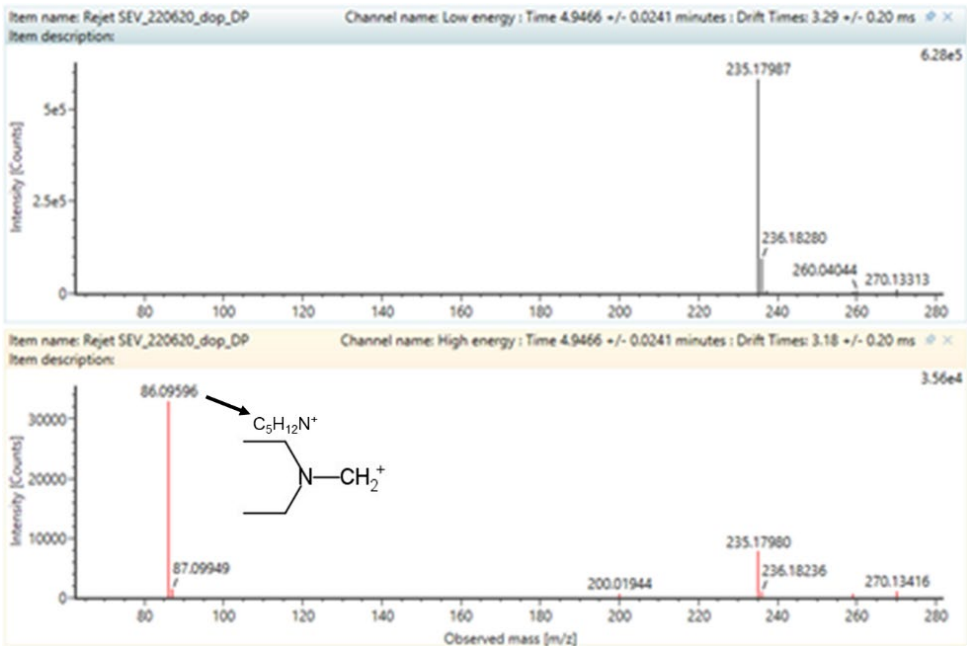
Annexes

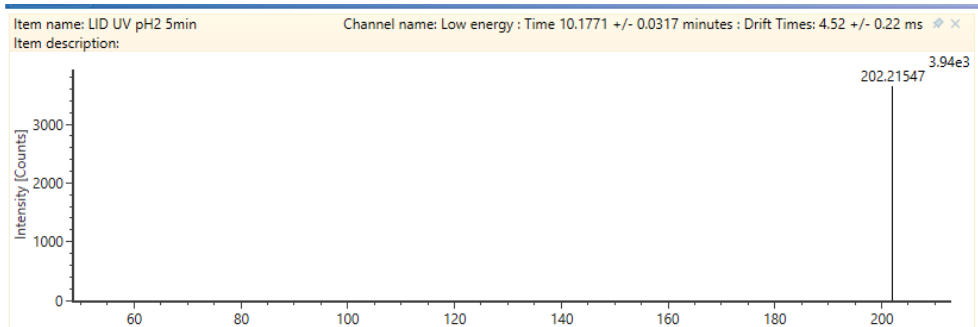
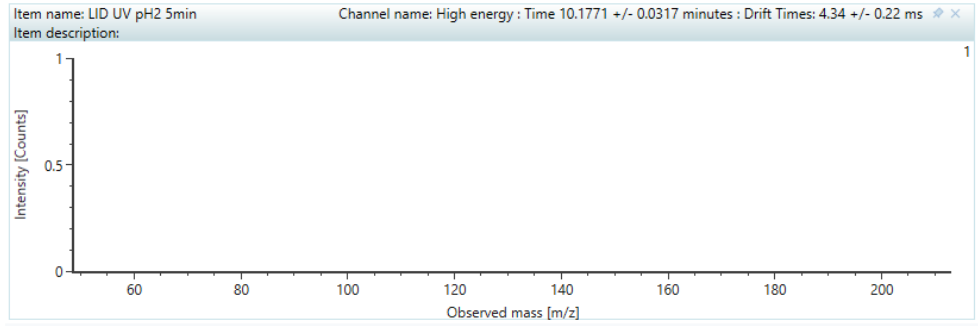
LID_TP8_262	+	262.2360		5	2	10.38	3.81	176.25	214.2159	5
LID_TP9_274	+	274.2725		2, 5, 9, 11	2	12.38	4.13	184.13		5
LID_TP10_290	+	290.2676		9, 11	1, 2	12.60	4.29	187.89	242.2464, 88.0751	5
LID_TP11_369	+	369.1886		11	1	8.35	3.94	177.95		5
LID_TP12_377	+	377.1408		9	1	4.53	3.57	168.49	319.1356	5
LID_TP13_413	+	413.21515		11	1	8.68	4.25	185.63		5
LID_TP14_457	+	457.2436		11	1	8.87	4.54	193.05		5
LID_TP15_545	+	545.2929		11	1	9.39	4.20	210.64		5

DCF	+	296.02401	 <p>diclofenac</p>			13.25	3.08	156.22	214.0416; 250.0183; 277.0061;	1
DCF_TP1_214 C ₁₃ H ₁₀ ClN	-	214.0420	 <p>1-chloro-8-methyl-9H-carbazole</p>	2, 5, 7	2	12.25	2.43	144.05	178.06597	2 ^{c, d}
DCF_TP2_234	+	234.2054		2, 5, 9	2	7.84	3.32	164.40	186.1841	5
DCF_TP3_258 C ₁₄ H ₁₀ ClNO ₂	-	258.0323		2, 5, 7	2	12.25	3.69	174.90	214.0420	2 ^{c, d}

			(8-Chloro-9H-carbazol-1-yl)acetic acid							
DCF_TP4_297	-	297.1523		2, 5, 7, 9, 11	2	14.70	4.12	185.29	183.0113, 119.0496, 198.0346	5
DCF_TP4_347	-	347.0557		2, 5, 7, 9	2	10.99	3.70	174.01	329.0452, 301.0502, 257.0604	5
DCF_TP5_403a	-	403.9218		11	2	8.84	3.99	181.32	323.9649, 287.9878, 224.0167	5
DCF_TP6_403b	-	403.9218		11	2	7.77	4.12	184.66	323.9649, 259.9932, 261.9893	5

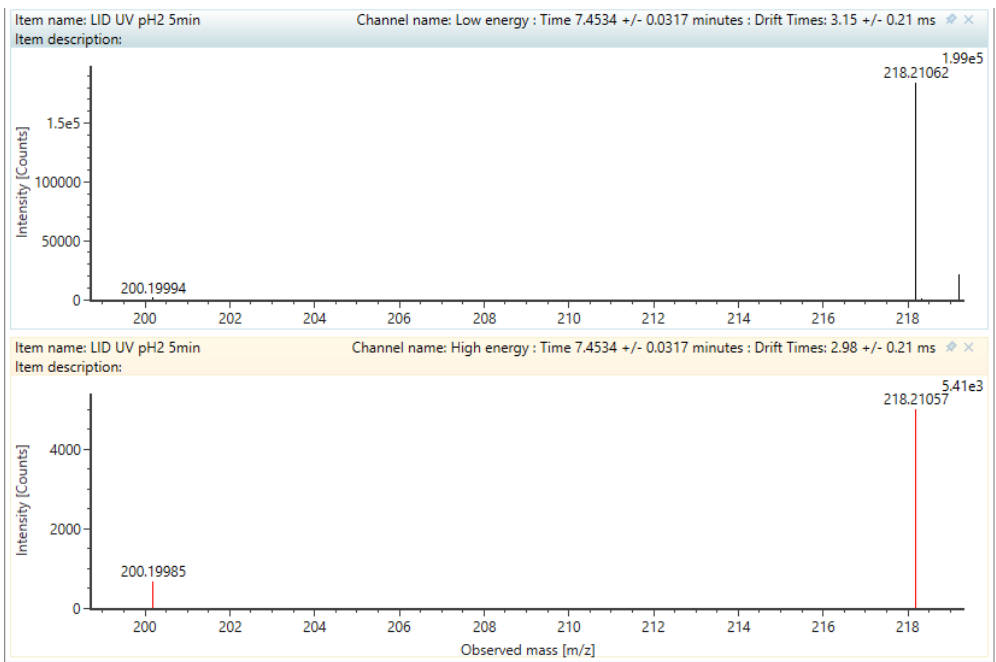
Annexe-IV. 2: HRMS spectra of organic compounds and their observed transformation products obtained in HDMS^E mode in low (first) and high (second) collision energy.

Compound	ESI mode	Chemical structure (proposed)	Spectra of low and high energy obtained by UPLC-IMS-QTOF
LID	+	 <p>lidocaine</p>	

LID_TP1_202	+		<p>Item name: LID UV pH2 5min Channel name: Low energy : Time 10.1771 +/- 0.0317 minutes : Drift Times: 4.52 +/- 0.22 ms</p>  <p>Item name: LID UV pH2 5min Channel name: High energy : Time 10.1771 +/- 0.0317 minutes : Drift Times: 4.34 +/- 0.22 ms</p> 
-------------	---	--	--

LID_TP2_218

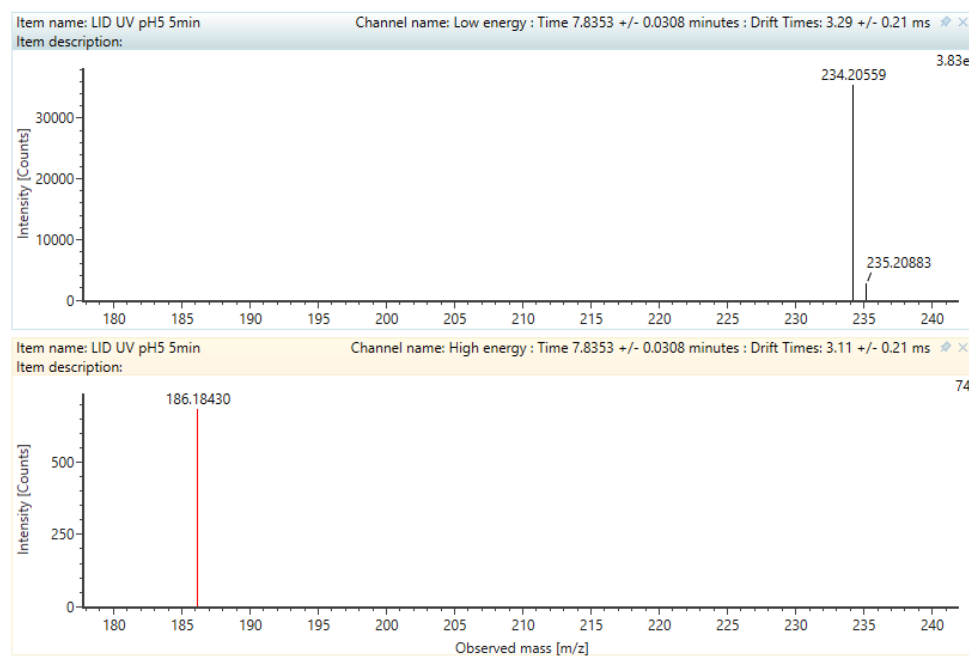
+



<p>LID_TP3_230</p>	<p>+</p>		<div data-bbox="958 212 1937 539"> <p>Item name: LID UV pH2 5min Channel name: Low energy : Time 12.5137 +/- 0.0317 minutes : Drift Times: 6.23 +/- 0.22 ms ✖</p> <p>Item description:</p> </div> <div data-bbox="958 547 1937 874"> <p>Item name: LID UV pH2 5min Channel name: High energy : Time 12.5137 +/- 0.0317 minutes : Drift Times: 6.05 +/- 0.22 ms ✖</p> <p>Item description:</p> </div>
--------------------	----------	--	--

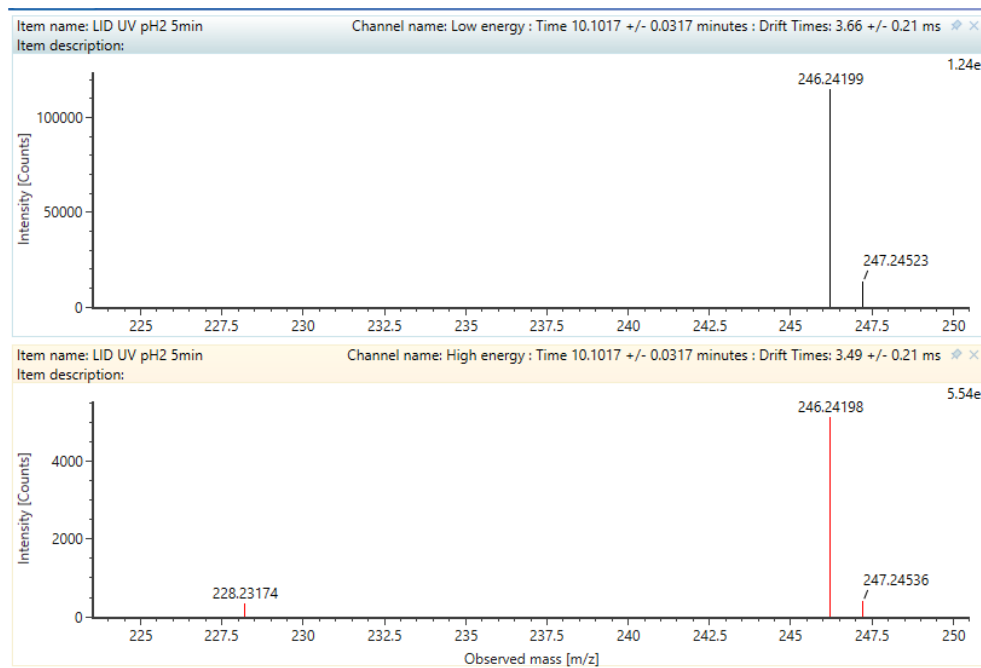
LID_TP4_234

+



LID_TP5_246

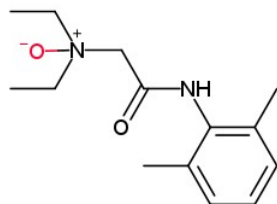
+



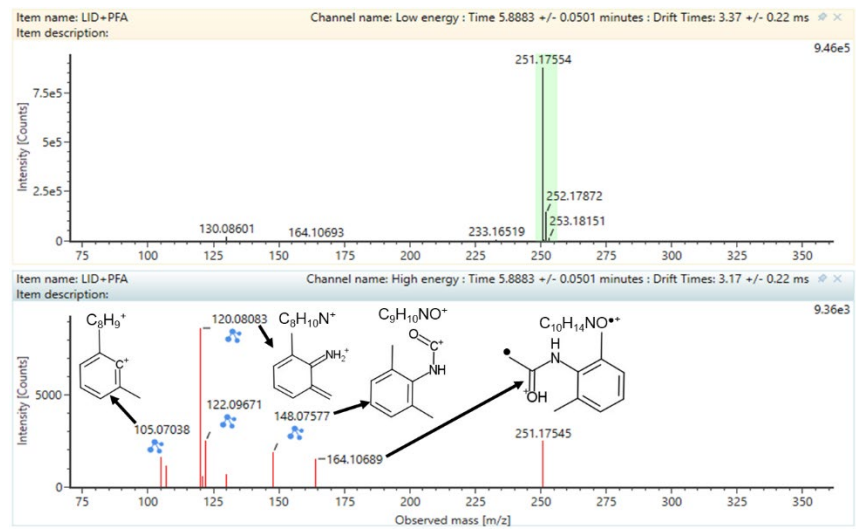
LID_TP6_251a

+

(LID + O)



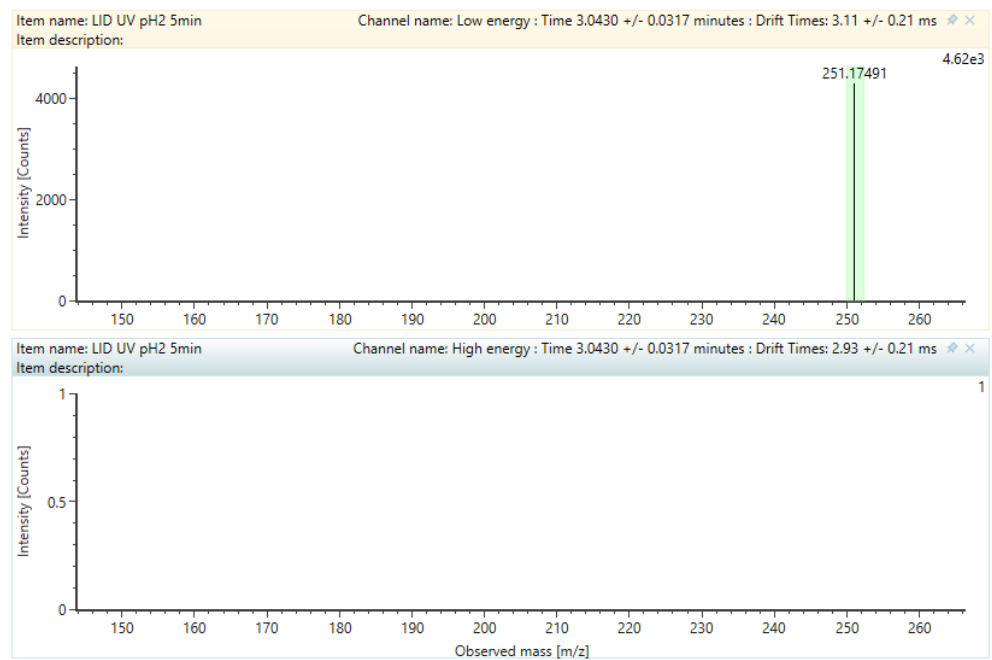
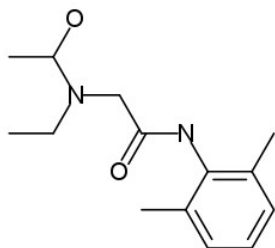
Lidocaine N-oxide



LID_TP7_251b

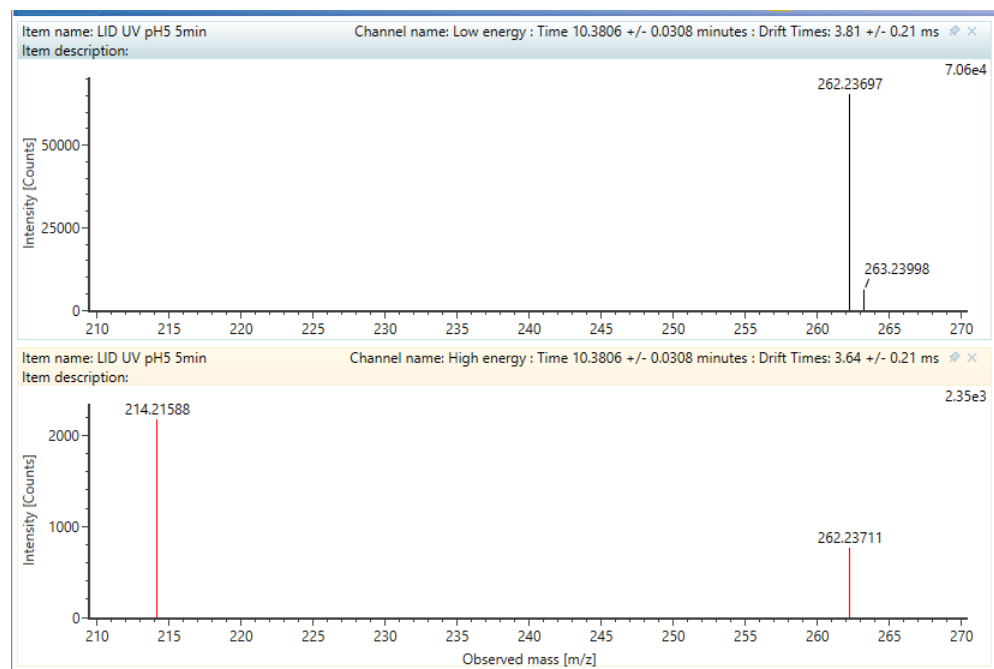
+

(LID + O)



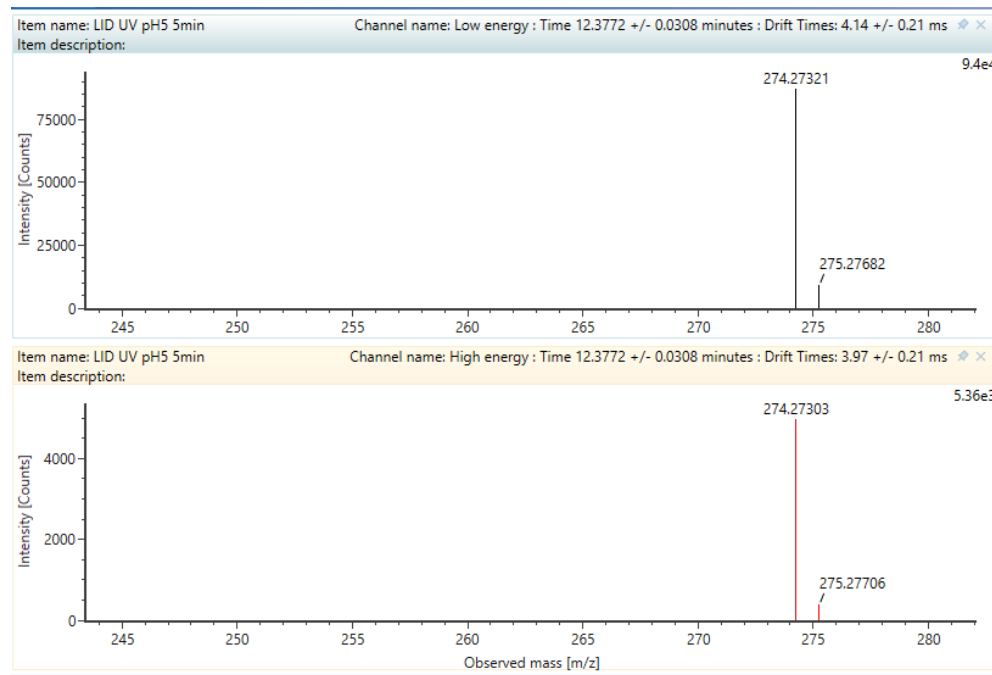
LID_TP8_262

+



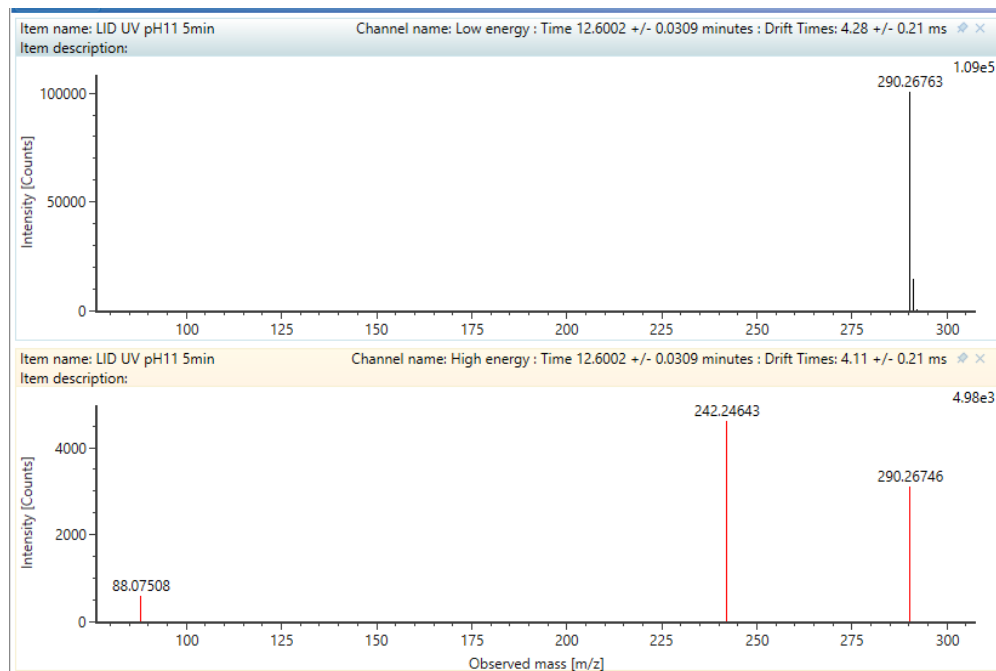
LID_TP9_274

+



LID_TP10_290

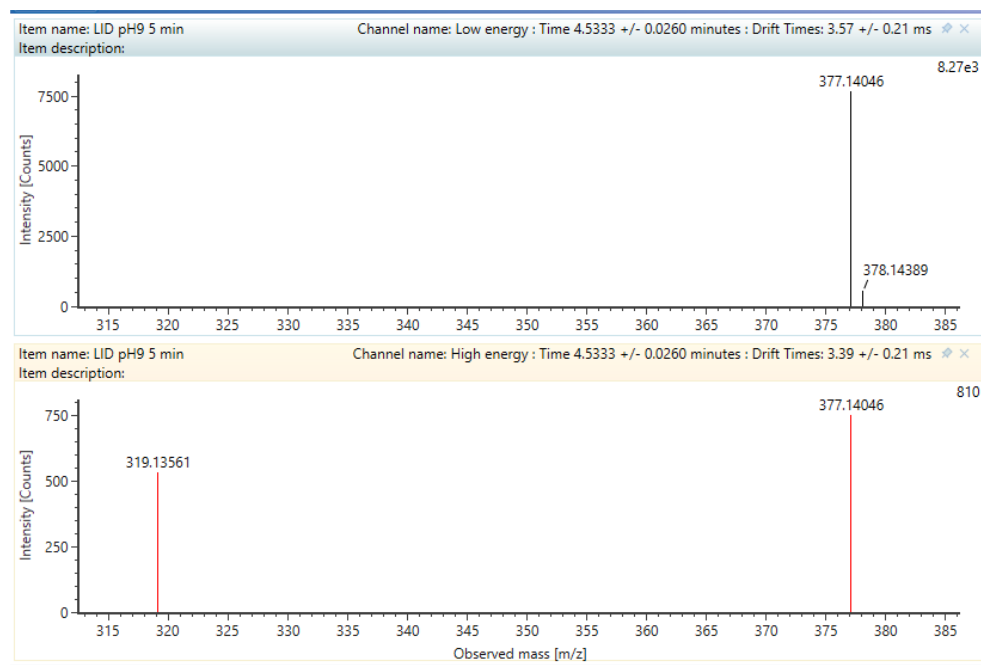
+



<p>LID_TP11_369</p>	<p>+</p>		<div data-bbox="952 207 1926 534"> <p>Item name: LID pH11 5 min Channel name: Low energy : Time 8.3467 +/- 0.0261 minutes : Drift Times: 3.94 +/- 0.21 ms</p> <p>Item description:</p> </div> <div data-bbox="952 542 1926 869"> <p>Item name: LID pH11 5 min Channel name: High energy : Time 8.3467 +/- 0.0261 minutes : Drift Times: 3.77 +/- 0.21 ms</p> <p>Item description:</p> </div>
---------------------	----------	--	--

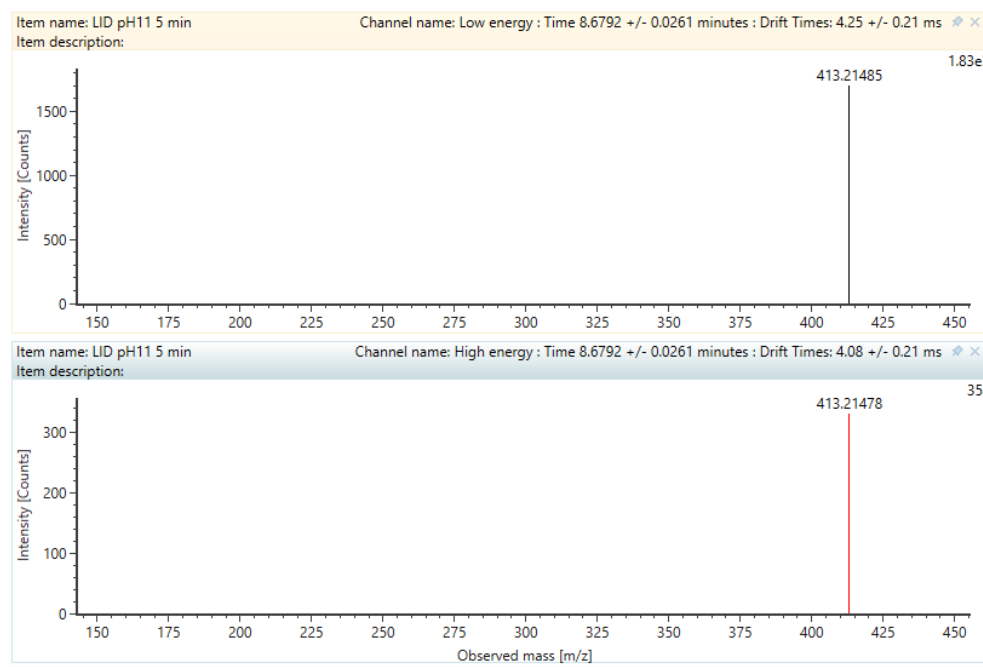
LID_TP12_377

+



LID_TP13_413

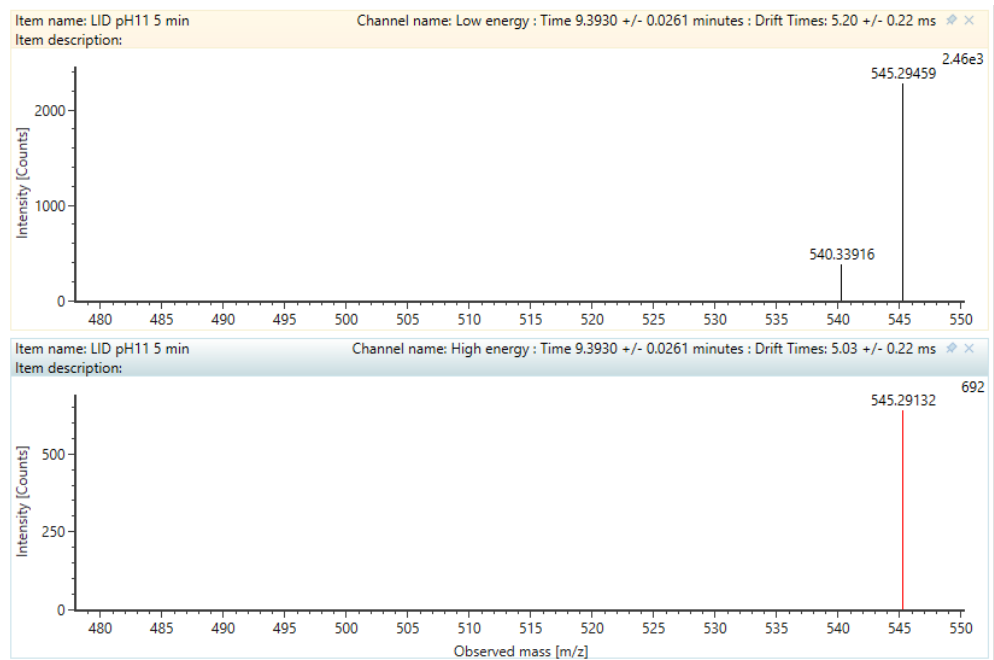
+



<p>LID_TP14_457</p>	<p>+</p>		<div data-bbox="952 207 1937 534"> <p>Item name: LID pH11 5 min Channel name: Low energy : Time 8.8675 +/- 0.0261 minutes : Drift Times: 4.54 +/- 0.22 ms</p> <p>Item description:</p> </div> <div data-bbox="952 542 1937 869"> <p>Item name: LID pH11 5 min Channel name: High energy : Time 8.8675 +/- 0.0261 minutes : Drift Times: 4.37 +/- 0.22 ms</p> <p>Item description:</p> </div>
---------------------	----------	--	--

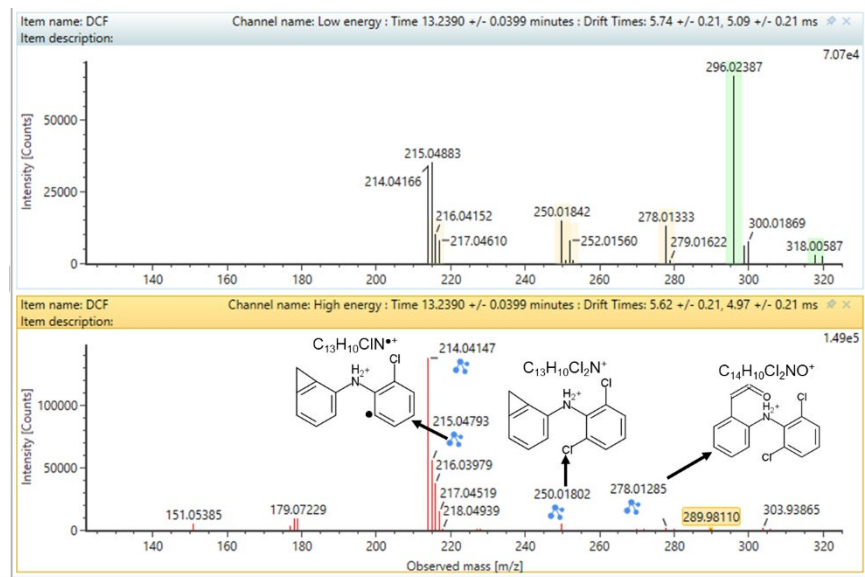
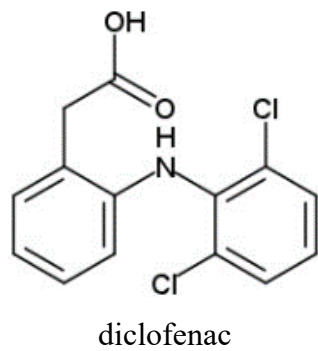
LID_TP15_545

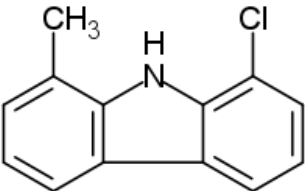
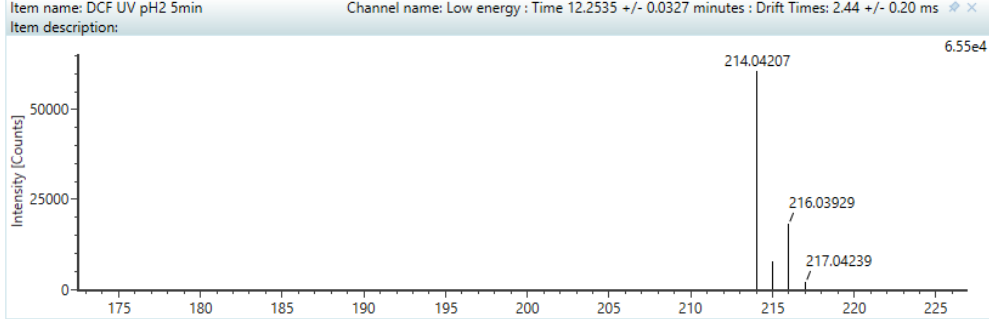
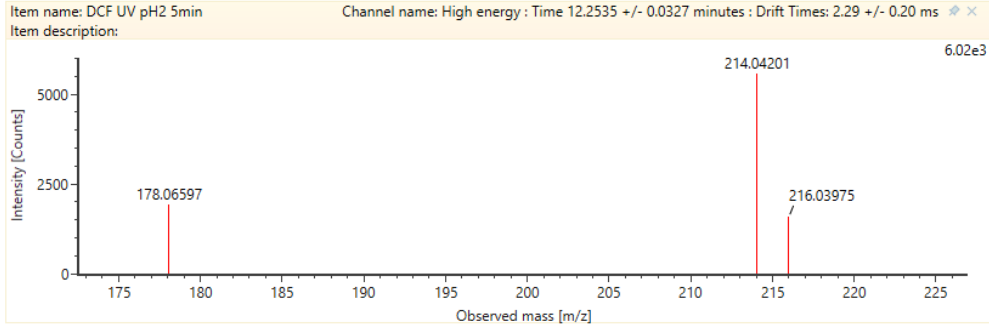
+



DCF

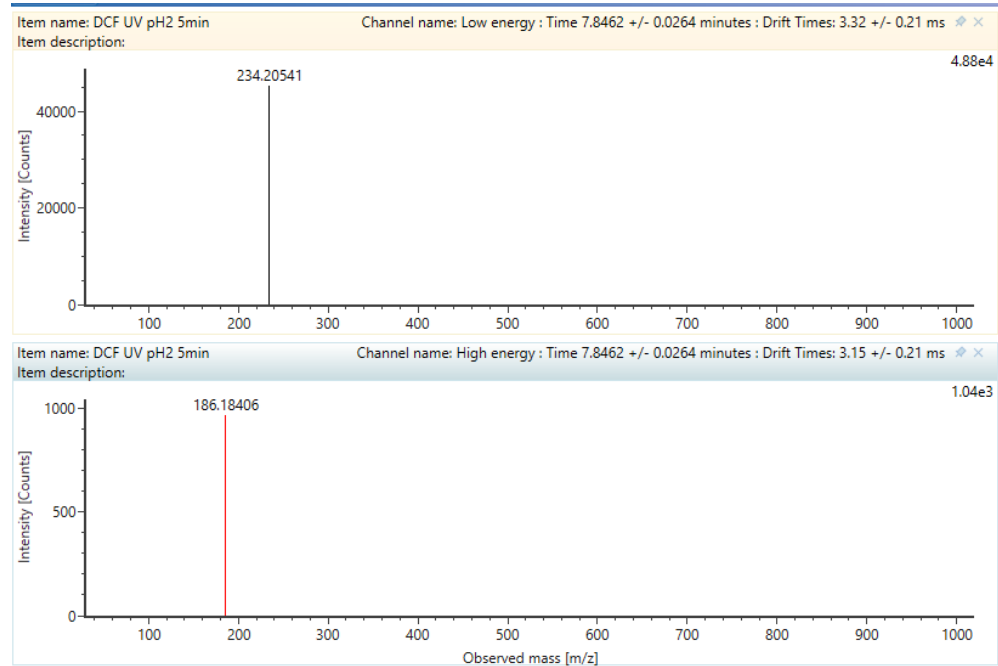
+



DCF_TP1_214 C ₁₃ H ₁₀ ClN	-	 <p>1-chloro-8-methyl-9H-carbazole</p>	<p>Item name: DCF UV pH2 5min Channel name: Low energy : Time 12.2535 +/- 0.0327 minutes : Drift Times: 2.44 +/- 0.20 ms</p>  <p>Item name: DCF UV pH2 5min Channel name: High energy : Time 12.2535 +/- 0.0327 minutes : Drift Times: 2.29 +/- 0.20 ms</p> 
--	---	---	--

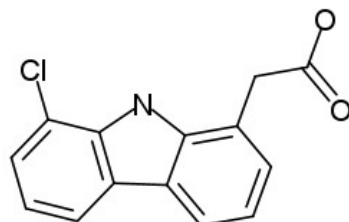
DCF_TP2_234

+

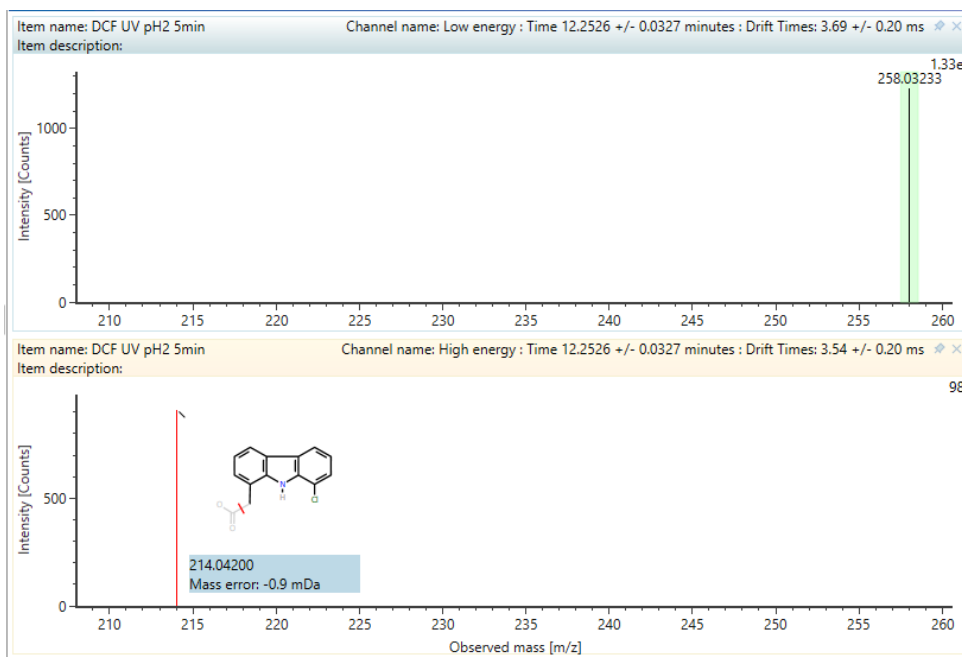


DCF_TP3_258

-

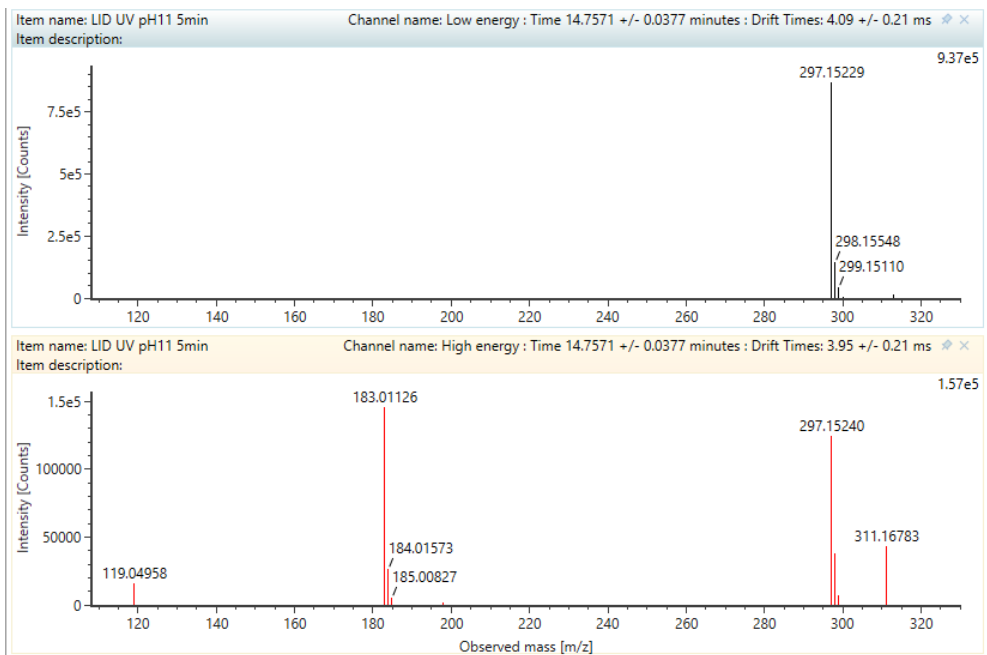
 $C_{14}H_{10}ClNO_2$ 

(8-Chloro-9H-carbazol-1-yl)acetic acid



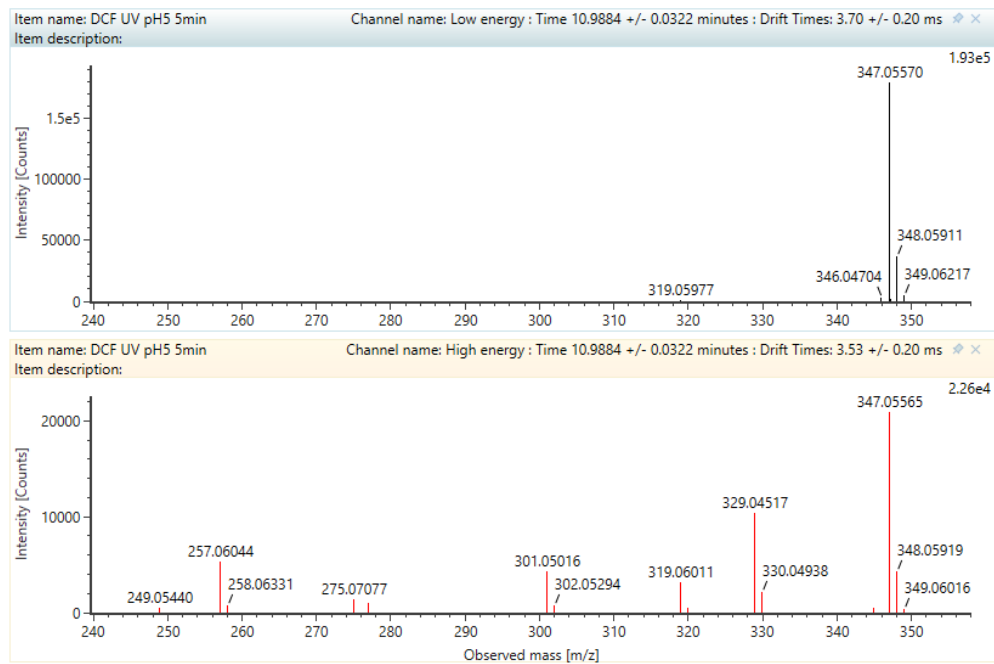
DCF_TP4_297

-



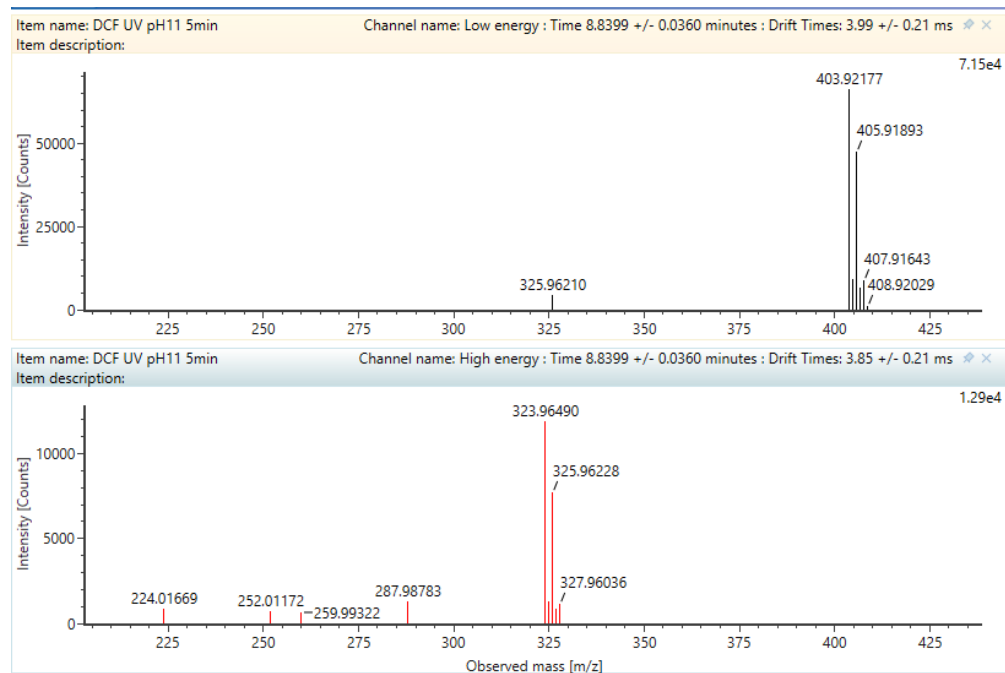
DCF_TP5_347

-



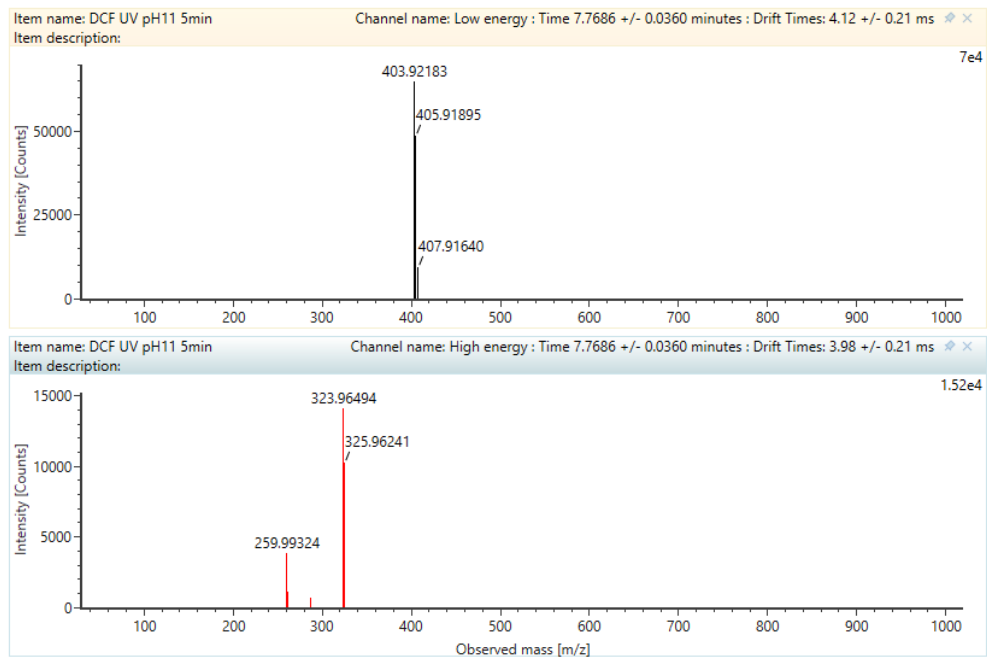
DCF_TP6_403a

-

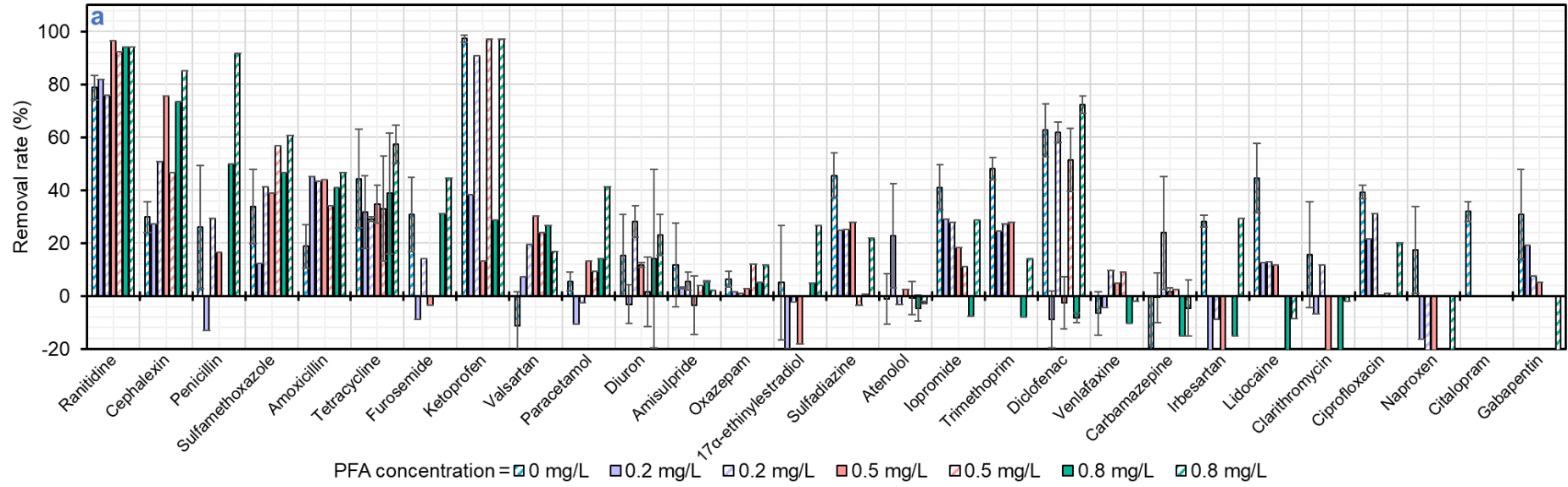


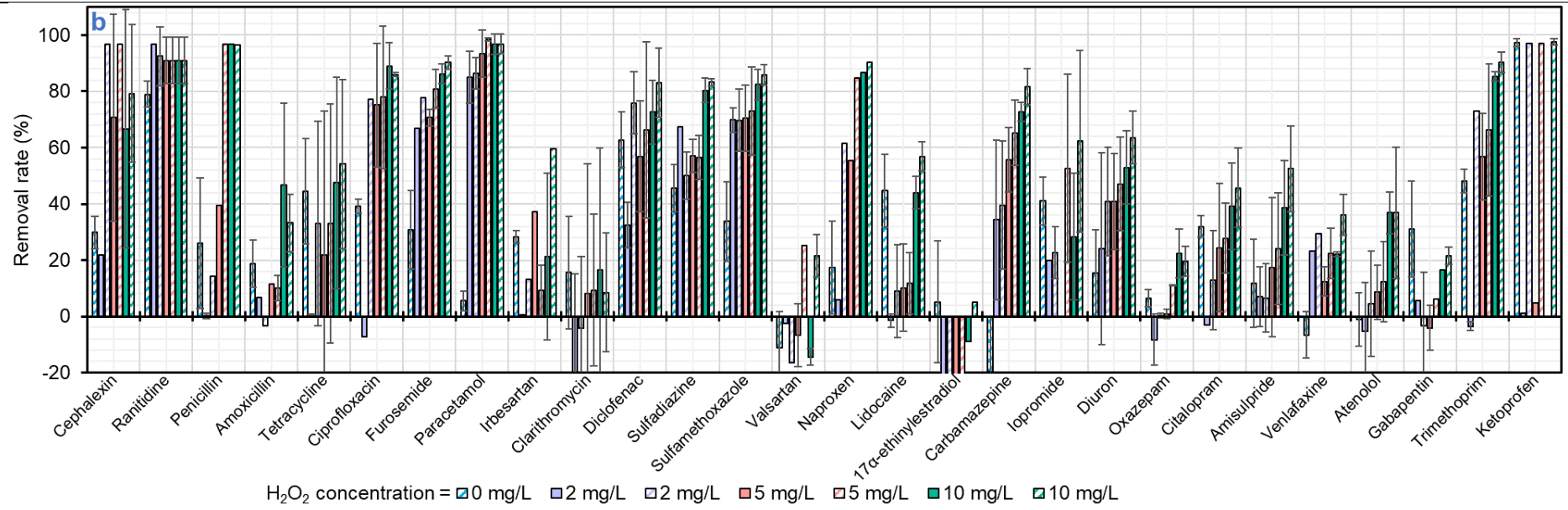
DCF_TP7_403b

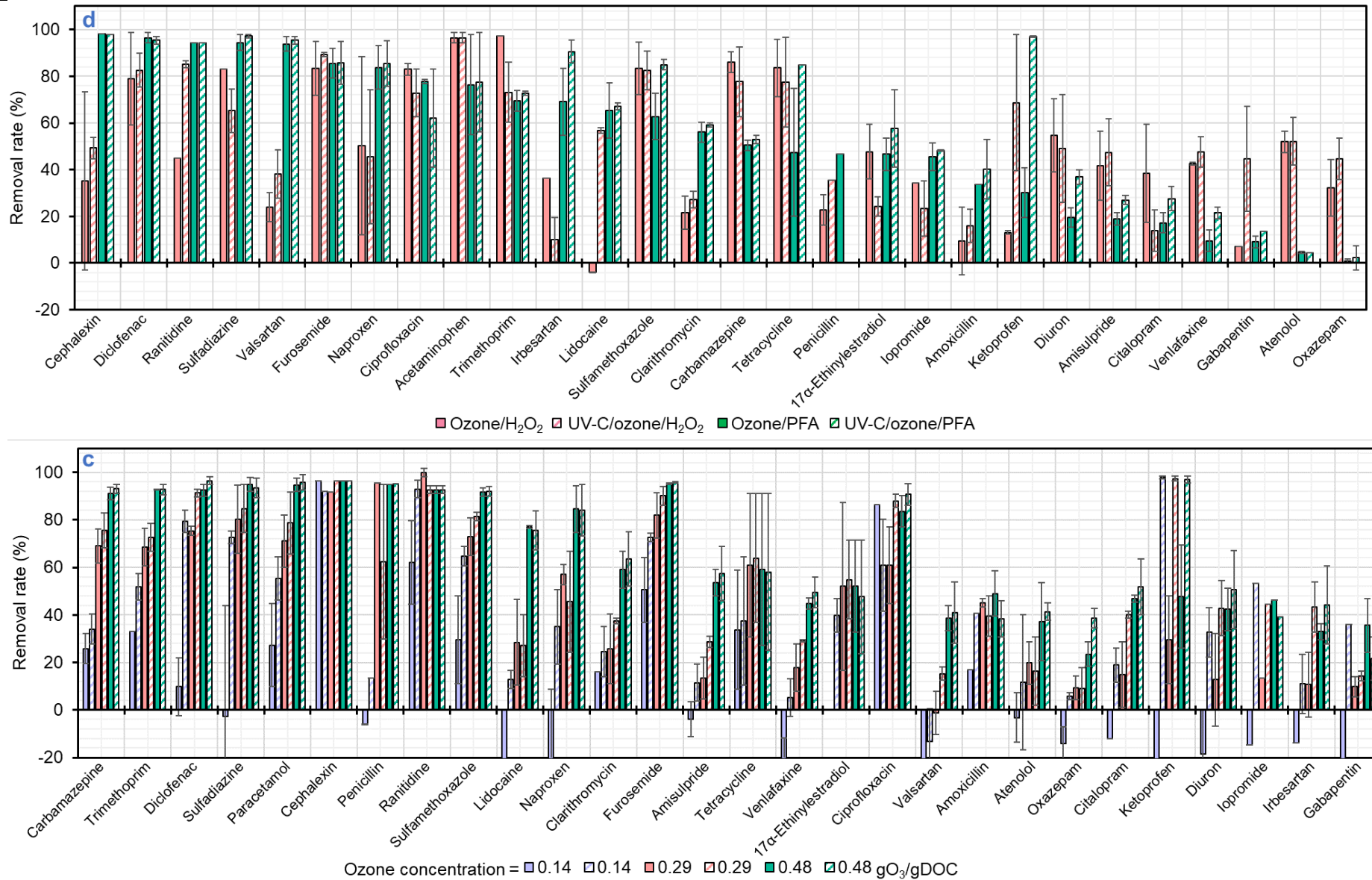
-



Chapitre V







Annexe-V. 1 : Average removal levels of each 28 pharmaceuticals as a function of (a) low PFA dose (mg.L⁻¹), (b) H₂O₂ dose, (c) ozone dose and (d) comparison between ozone/PFA and ozone/H₂O₂ at 0.14 gO₃/gDOC. The hatched histograms correspond to the results with UV-C photolysis.

Experimental conditions: [Pharmaceutical]₀ = C₀ + 1 µg.L⁻¹ spiked in nitrified wastewater effluent, with C₀ the initial concentration of the compound in the WW effluent, hydraulic retention time = 11.38 min = ~ 12 min, initial pH = 6.91 ± 0.11, and UV intensity = 110 W. Error bars represent the standard deviation from at least duplicate samples.

