

Evaluation des capacités de rétention du plomb, du chlorothalonil et de PFAS par les composants des filtres Opropre Onyx et Turquoise

VEDEAU Ian, WONG WAH CHUNG Pascal

Table des matières

1 - Introduction.....	2
2 - Matériel et méthode	3
a. Produits et Réactifs.....	3
b. Essais de saturation	3
c. Méthodes analytiques.....	4
3 - Résultats et discussion	5
a. Rétention du chlorothalonil.....	5
b. Rétention du plomb (II).....	6
c. Rétention du PFOA et PFBA	7
d. Estimation de la durée de vie des filtres	8
4 - Conclusion	10
5 - Bibliographie.....	11

1 - Introduction

La présence à faibles concentrations de contaminants chimiques émergents et de micro-organismes pathogènes peut dégrader la qualité de l'eau potable [1], [2]. L'entreprise Solable développe des systèmes de purification domestiques afin d'améliorer la qualité des eaux de consommation, notamment le système LaVie, dont l'efficacité a été démontrée dans la dégradation de plusieurs micropolluants organiques et la désinfection de plusieurs souches bactériennes. Néanmoins, pour permettre l'élimination d'éléments traces métalliques et de certains contaminants chimiques persistants (PFAS, chlorothalonil, etc), l'entreprise a jugé nécessaire de développer un système de filtration, complémentaire à LaVie, appelé Opropre. Ce filtre contient du charbon actif en grains dans sa version Onyx et un mélange de charbon actif et d'une résine échangeuse d'ions pour la version Turquoise. L'objectif de cette étude est de déterminer les capacités de rétention du charbon actif et de la résine utilisés dans les filtres Opropre sur le plomb, le chlorothalonil (CITH), l'acide heptafluorobutyrique (PFBA) et l'acide perfluorooctanoïque (PFOA). Ce travail se place ainsi comme une étape de vérification des informations fournies par les constructeurs de charbon et de résine avant commercialisation des filtres Opropre.

2 - Matériel et méthode

a. Produits et Réactifs

L'ensemble des produits utilisés étaient de grade analytique. Le nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) provient de ALFA AESAR®. Le 4-(2-pyridylazo)résorcinol a été acheté chez MERCK®. Le PFOA provient de SIGMA-ALDRICH (pureté $\geq 98\%$). Le chlorothalonil (ClTH) a été fourni par PESTANAL (pureté $\geq 98\%$) et le PFBA par Thermo Scientific (pureté $\geq 99\%$). L'ensemble des expériences ont été menées dans une eau purifiée ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), générée par un système Direct-Q® 5 UV (Millipore, USA).

b. Essais de saturation

Pour la détermination des capacités de rétention du charbon actif sur le plomb et le chlorothalonil (ClTH), une masse de charbon pesée précisément (200 à 500 mg) a été mise sous agitation dans l'eau purifiée pendant 1 heure. Une fois ce lavage terminé, le charbon a été introduit dans un tube en plastique de 50 mL contenant 40 mL d'une solution de plomb Pb^{2+} ($25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ou de ClTH ($0,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). La solution a été mise sous agitation à 100 rpm et la concentration en contaminant dans l'eau a été mesurée toutes les heures jusqu'à l'atteinte de la saturation (i.e. concentration constante). Pour entrer dans les plages de linéarité des méthodes analytiques développées, les solutions de plomb ont été diluées 10 fois avant analyse.

Un protocole similaire a été mis en place pour déterminer les capacités de rétention du PFBA et du PFOA par les résines, avec une masse de résine de 100 mg et des solutions de PFBA et PFOA allant de 68 à 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les échantillons de PFOA et PFBA ont été dilués (dans un mélange méthanol/eau 60/40 v/v) dix millions de fois avant analyse.

c. Méthodes analytiques

Le ClTH a été quantifié par spectroscopie UV à 250 nm, à l'aide de la relation de Beer-Lambert, décrite dans l'Equation (1). La valeur du coefficient d'extinction molaire du ClTH à 250 nm ($1,25 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) permet de quantifier le ClTH dans l'eau purifiée de 0.21 à 21.28 mg.L⁻¹.

Equation (1):
$$[ClTH] = \frac{A}{\epsilon \times l}$$

- $[ClTH]$ = concentration en chlorothalonil (mol.L⁻¹)
- A = absorbance de la solution de ClTH à 250 nm
- ϵ = coefficient d'absorption molaire à 250 nm (L.mol⁻¹.cm⁻¹), issu de la littérature [3]
- l = longueur du trajet optique (cm)

Le plomb a également été quantifié par spectroscopie à 525 nm. La mesure d'absorbance est réalisée après 5 minutes de réaction entre 5 mL de solution et 5 gouttes de 4-(2-pyridylazo) résorcinol dans un tampon ammoniacal (pH = 9,5). La courbe d'étalonnage obtenue est présentée Figure 1.

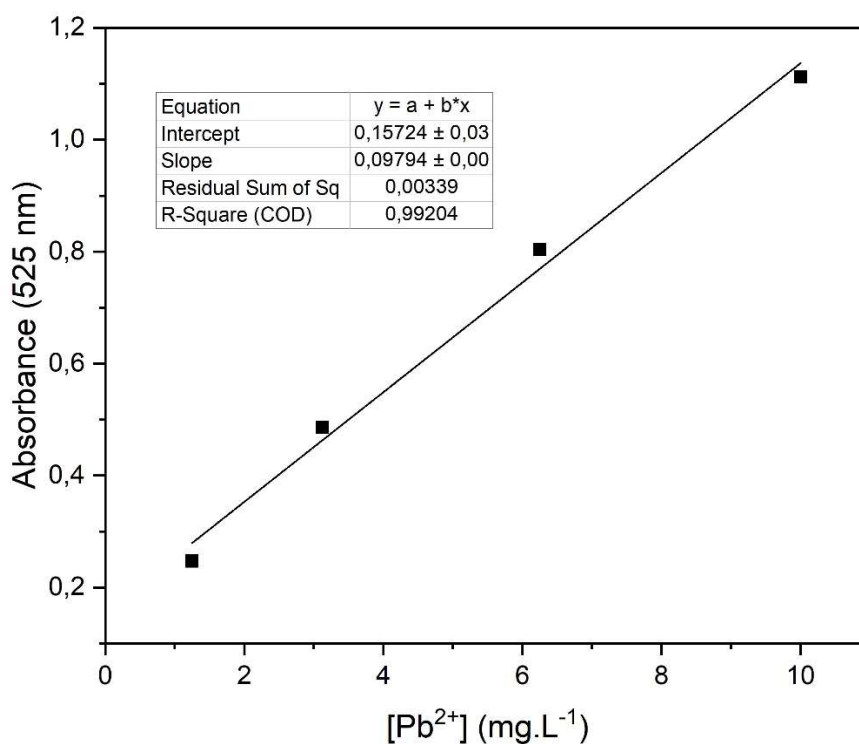


Figure 1 : Courbe d'étalonnage du plomb (II) avec équation de droite associée.

Les concentrations en PFOA et PFBA ont été mesurées par couplage LC-MS/MS en mode MRM sur un Q-TRAP 7500 de chez Sciex, à l'aide d'une méthode précédemment développée au laboratoire présentant une limite de quantification de 0,1 ng.L⁻¹ pour les deux composés.

3 - Résultats et discussion

a. Rétention du chlorothalonil

La Figure 3 présente l'évolution de la concentration en ClTH dans l'eau MQ en présence de charbon actif. Une diminution de la concentration en ClTH est observée pendant les 4 premières heures d'agitation, démontrant une capacité de rétention du ClTH par le charbon actif testé. La concentration en ClTH reste constante après 4 heures d'agitation, traduisant la saturation du charbon.

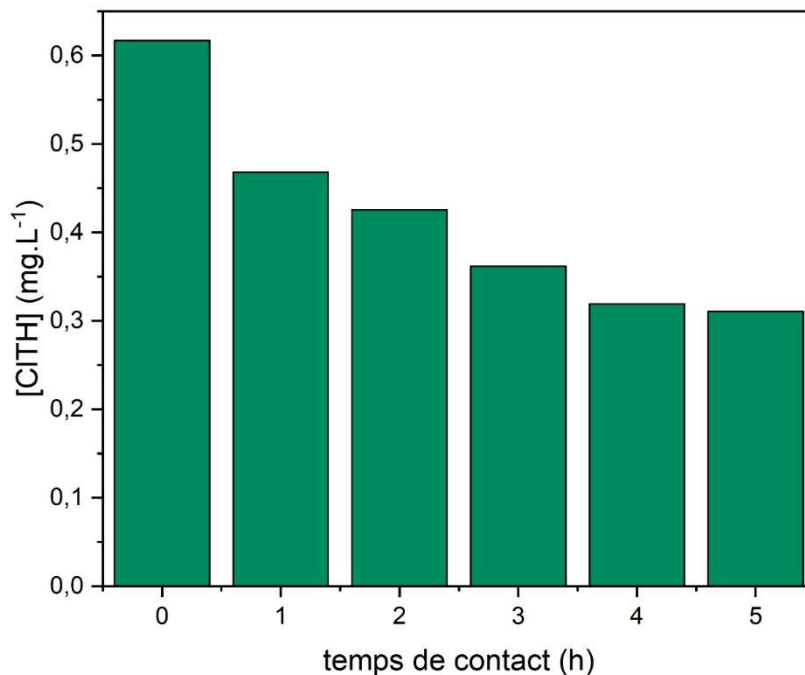


Figure 2 : Evolution de la concentration en ClTH en présence de charbon actif des filtres Opropre. (V = 40 mL, [ClTH]₀ = 0,6 mg.L⁻¹, masse de charbon actif = 250 mg)

Le calcul de la capacité maximale de rétention du charbon actif peut être réalisé à l'aide de la formule présentée ci-après :

Equation (2):
$$\text{Capacité de rétention} \left(\frac{\text{mg ClTH}}{\text{g charbon}} \right) = \frac{[\text{ClTH}]_0 - [\text{ClTH}]_{\text{sat}}}{m_{\text{charbon actif}}} \times V_{\text{ClTH}}$$

- [ClTH]₀ : concentration initiale en chlorothalonil (mg.L⁻¹)
- [ClTH]_{sat} : concentration en chlorothalonil à saturation (mg.L⁻¹)
- m_{charbon actif} : masse de charbon actif (g)
- V_{ClTH} : volume de solution de chlorothalonil (mL)

Ainsi, il a été calculé une **capacité maximale de rétention de 1,2 mg de chlorothalonil par gramme de charbon actif.**

b. Rétention du plomb (II)

Concernant la rétention du plomb (II), la saturation a été atteinte après 3 heures d'agitation. La Figure 5 présente l'évolution de la concentration en plomb (II) dans l'eau MQ en présence de 500 mg de charbon actif. **La capacité maximale de rétention a été déterminée à 0,8 mg de Pb^{2+} par gramme de charbon actif.**

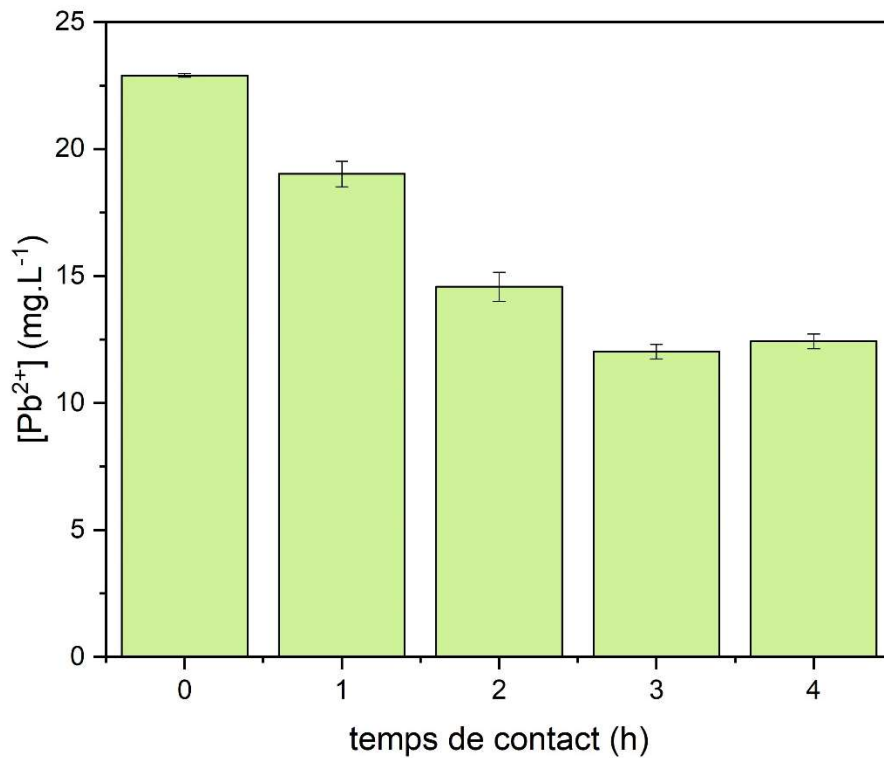


Figure 3 : Evolution de la concentration en plomb (II) en présence de charbon actif des filtres Opropre. ($V = 40$ mL, $[Pb^{2+}]_0 = 23$ mg.L⁻¹, masse de charbon actif = 500 mg)

c. Rétention du PFOA et PFBA

La Figure 7 présente l'évolution de la concentration du PFBA et PFOA en présence de résine. Le suivi de la rétention n'ayant pas été fait au-delà d'une heure, il ne peut pas être affirmé que la saturation de la résine a été atteinte. Par conséquent, des capacités de rétention minimales seront calculées. Le PFBA étant plus fréquemment retrouvé dans les eaux potables que le PFOA et à des concentrations plus élevées [4], sa capacité minimale de rétention par la résine sera un indicateur suffisant et plus pertinent pour déterminer la durée de vie des filtres Opropre Turquoise.

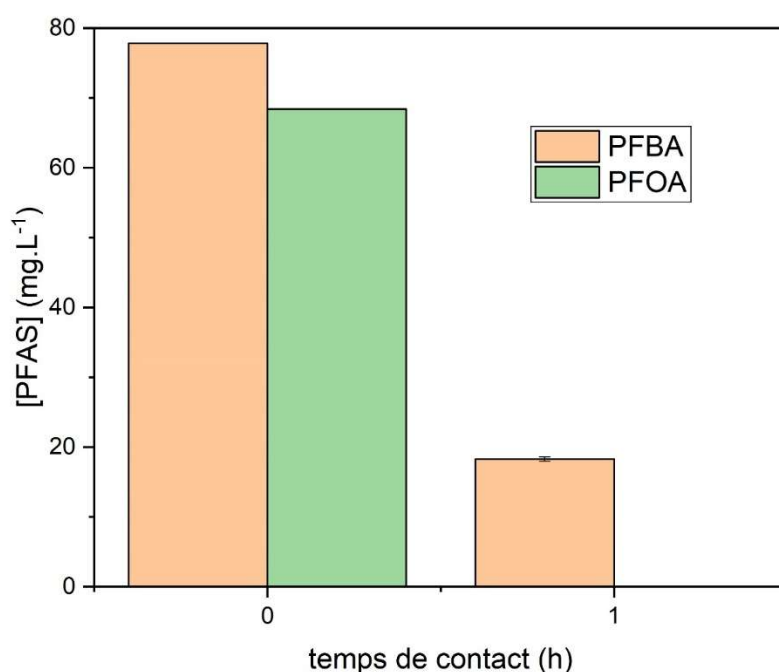


Figure 4 : Evolution de la concentration en PFBA et PFOA en présence de résine des filtres Opropre Turquoise. ($V = 40 \text{ mL}$, $[PFBA]_0 = 78 \text{ mg.L}^{-1}$, $[PFOA]_0 = 68 \text{ mg.L}^{-1}$, masse de résine = 100 mg)

Suivant la même méthode que détaillée en 3-a., **les capacités minimales de rétention ont été déterminées à 23,8 mg de PFBA par gramme de résine et 27,4 mg de PFOA par gramme de résine.**

d. Estimation de la durée de vie des filtres

En supposant des capacités de rétention similaires dans une eau potable en conditions dynamiques et à des concentrations environnementales, il est possible d'estimer une durée de vie des filtres Opropre à partir des capacités de rétentions pour chaque paramètre mesuré.

Les capacités maximales et minimales de rétention dans nos conditions expérimentales (eau MQ et condition statique) sont synthétisées dans le Tableau 1 avec les concentrations limites de qualité présentes dans la DCE pour les contaminants étudiés. Les masses de charbon et de résine présents dans les différents filtres Opropre sont présentés Tableau 2. A partir de ces informations, il est possible d'estimer une durée de vie des filtres pour chaque contaminant via la formule suivante :

$$\text{Equation (3): } \text{Durée de vie (an)} = \frac{C_R \times m_{\text{filtre}}}{LQ \times Q_{\text{moyen}}}$$

- C_R : capacité de rétention du support solide (mg.g^{-1})
- m_{filtre} : masse de support solide présente dans le filtre Opropre (g)
- LQ : limite de qualité réglementaire du contaminant (mg.L^{-1})
- Q_{moyen} : débit d'eau potable moyen annuel d'un foyer français moyen consacré à la consommation et à la cuisine = $8\,406 \text{ L.an}^{-1}$ ($20\,414 \text{ L.an}^{-1}$ pour un foyer sans lave-vaisselle) [5]

Afin de prendre en compte les variabilités de consommation d'eau au robinet entre les foyers et la situation particulière de l'Île-de-France concernant la contamination aux PFAS (soulevée par un récent rapport de l'IGEDD [6]), des durées de vie spécifiques ont été calculées pour les foyers avec et sans lave-vaisselle et pour les foyer situés dans une région fortement contaminée aux PFAS.

Les estimations de durée de vie des filtres pour chaque critère de contamination et dans chacune des conditions sont présentées Tableaux 3 à 5.

Tableau 1 : Capacités maximales et minimales de rétention de contaminants par les composants des filtres Opropre et limites de qualité pour les eaux de consommation.

Support solide	Contaminant	Capacité maximale de rétention (mg.g^{-1} de support solide)	Limites de qualité de la DCE [7] ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Charbon actif	Chlorothalonil	1,2	0,5 ²
	Plomb (II)	0,8	10
	PFOA	23,8 ¹	0,5 ³
	PFBA	27,4 ¹	

1 : Capacité minimale de rétention

2 : Valeur paramétrique limite de qualité, total des pesticides de la DCE [7]

3 : Valeur paramétrique limite de qualité, total des PFAS de la DCE [7]

Tableau 2 : Composition des filtres Opropre

Filtre	Masse de charbon actif (g)	Masse de résine PFAS (g)
Onyx	300	0
Turquoise	200	70

Tableau 3 : Durée de vie du filtre Opropre Onyx

Contaminant utilisé en critère	Foyer sans lave-vaisselle (sans L-V) (années)	Foyer avec lave-vaisselle (avec L-V) (années)
Chlorothalonil	35	85
Plomb (II)	1,5	4

Tableau 4 : Durées de vie du filtre Opropre Turquoise

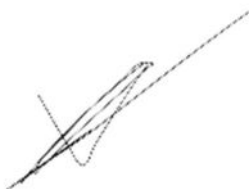
Contaminant utilisé en critère	Sans L-V (années)	Avec L-V (années)	Sans L-V + Île-de-France (années)	Avec L-V + Île-de-France (années)
Chlorothalonil	23	57	23	57
Plomb (II)	1	2,5	1	2,5
PFOA	176	426	8	20
PFBA	188	456	9	23

En fonction du critère pris en compte, les durées de vie des filtres calculées sont très différentes, allant de 1 an pour une rétention du plomb dans un foyer sans lave-vaisselle à 456 ans pour le PFBA dans un foyer classique avec lave-vaisselle. Aux vues de ces résultats, les filtres Opropre, semblent adaptés au traitement de contaminations traces métalliques et organiques. Le critère limitant le plus la durée de vie des filtres est la contamination au plomb (II). Par souci de sécurité et d'efficacité, la durée de vie garantie des filtres peut donc être estimée à la durée de vie donnée par le critère de la contamination au plomb (II), soit entre 1 et 4 ans selon les modèles (Onyx, Turquoise) et les types de foyers (avec ou sans lave-vaisselle). Néanmoins, aux vues des hypothèses ayant été faites pour pouvoir déterminer ces durées de vie, des marges de sécurité devraient être considérées afin de prévenir toute différence de capacités de rétention en conditions réelles d'utilisation.

4 - Conclusion

Cette étude a permis de démontrer la capacité des composants des filtres Opropre Onyx et Turquoise de l'entreprise Solable à retenir le chlorothalonil, le plomb (II), le PFOA et le PFBA dans une eau purifiée. Dans l'état actuel des connaissances et du produit, un renouvellement annuel ou biannuel du filtre semblent être les options les plus pertinentes pour garantir un maintien de l'efficacité du traitement. Une modification des quantités relatives de charbon actif et de résine dans les filtres pourrait être envisagée afin d'homogénéiser les capacités de rétention du système entre les PFAS et les autres contaminants.

VEDEAU Ian, le 27/01/2025



5 - Bibliographie

- [1] R. Tröger *et al.*, 'What's in the water? – Target and suspect screening of contaminants of emerging concern in raw water and drinking water from Europe and Asia', *Water Res.*, vol. 198, p. 117099, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.watres.2021.117099.
- [2] D. N. King *et al.*, 'Microbial pathogens in source and treated waters from drinking water treatment plants in the United States and implications for human health', *Sci. Total Environ.*, vol. 562, pp. 987–995, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.214.
- [3] M. V. Cooke, M. B. Oviedo, W. J. Peláez, and G. A. Argüello, 'UV characterization and photodegradation mechanism of the fungicide chlorothalonil in the presence and absence of oxygen', *Chemosphere*, vol. 187, pp. 156–162, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.111.
- [4] S. T. Glassmeyer *et al.*, 'Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States', *Sci. Total Environ.*, vol. 581–582, pp. 909–922, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.004.
- [5] 'Quelle est la consommation d'eau moyenne dans les foyers ? | Centre d'information sur l'eau'. Accessed: Dec. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.cieau.com/le-metier-de-leau/ressource-en-eau-eau-potable-eaux-usees/quels-sont-les-usages-domestiques-de-leau/>
- [6] IGEDD, 'Analyse des risques de présence de per- et polyfluoroalkyles (PFAS) dans l'environnement', IGEDD. Accessed: Dec. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.igedd.developpement-durable.gouv.fr/analyse-des-risques-de-presence-de-per-et-a3658.html>
- [7] 'Water Framework Directive - European Commission'. Accessed: Jun. 17, 2024. [Online]. Available: https://environment.ec.europa.eu/topics/water/water-framework-directive_en