IUT Béthune

amU Aix Marseille Université | IUT

Rapport de stage

EVALUATION DES CAPACITÉS ÉPURATOIRES DES FILTRES OPROPRE

Rédigé par Sokhna Kiné Dème

06/2025

Encadrants de stage :
WONG WAH CHUNG Pascal
VEDEAU Ian
Tuteurs universitaires :
KADMI Yassine
WYRWALSKI Frédérick

Laboratoire Chimie Environnement

cnrs

SOLABLE
WE ARE INNOVATION

Résumé

Dans le cadre de ce stage, les performances d'un filtre domestique (Opropre) ont été évaluées en conditions dynamiques vis-à-vis de plusieurs micropolluants présents dans l'eau potable. L'étude a porté sur différents paramètres physico-chimiques (pH, chlore libre, anions), composés organiques (DEET, bisphénol A, déséthylatrazine), polluants perfluorés (PFOA, TFA) et sur le plomb. Les résultats montrent que le filtre exerce une influence modérée sur les caractéristiques physico-chimiques de l'eau, qui n'altère pas sa qualité. Une rétention significative des micropolluants a été observée mais leur rétention varie en fonction du débit (légèrement) et de la nature chimique des composés. Les tests de saturation ont permis d'estimer la durée de vie du filtre entre 6 et 12 mois. Ces résultats confirment l'efficacité du filtre pour un usage domestique.

Mots-clés : eau potable, micropolluants, filtration domestique, charbon actif, résine échangeuse d'ions, conditions dynamiques.

Abstract

As part of this internship, the performance of a domestic water filtration system (Opropre) was evaluated under dynamic conditions. The study focused on several physico-chemical parameters (pH, free chlorine, anions), organic compounds (DEET, bisphenol A, desethylatrazine), perfluorinated pollutants (PFOA, TFA), and lead. Results showed that the filter has a limited impact on the water's physico-chemical properties, without compromising its quality. Significant retention of micropollutants has been observed, depending on both flow rate and chemical properties of the compounds. Saturation tests helped assessing the filter's lifespan from six to twelve months. These findings confirm the filter's efficiency for a domestic use.

Keywords : drinking water, micropollutants, domestic filtration, activated carbon, ion-exchange resin, dynamic conditions.

Table des matières

Liste des abbréviations 2
Table des illustrations 3
Introduction 5
I. Environnement du stage 6
II. Contexte de l'étude 7
III. Projet et objectifs 8
IV. Composés étudiés 9
1) Déséthylatrazine 9
2) Le N, N-diéthyl-3-méthylbenzamide (DEET) 9
3) Bisphénol A 9
4) Le PFOA (Acide perfluorooctanoique) et le TFA (Acide trifluoroacétique) 9
5) Plomb 10
V. Matériels et Méthodes 12
A. Pilote 12
B. Produits chimiques 14
C. Méthodes analytiques 14
1) HPLC-UV 14
2) ICP-MS 15
3) CI 15
4) LC-MS/MS 16
5) Spectrophotométrie d'absorption UV-visible 17
D. Protocoles 18
1) Paramétrage du débit de la pompe 18
2) Capacité de rétention du filtre 19
3) Test de saturation 19
VI. Résultats / discussions 20
A. Caractéristiques physico-chimiques (pH, chlore libre, anions) 20
1) Test du pH 20
2) Test sur le chlore libre 21
3) Test sur les anions et cations 23
B. Rétention du plomb 25
C. Tests sur des micropolluants organiques 26
D. Rétention de polluants éternels 30
Conclusion 31
Bibliographie 32

Liste des abbréviations

Log K_{ow} : Logarithme du coefficient de partage octanol-eau, indicateur de l'hydrophobicité d'un composé organique.

MPO : Micropolluant

HPLC-UV : Chromatographie liquide haute performance avec détection ultraviolette

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

LC-MS/MS : Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

IC : Chromatographie ionique

BPA : Bisphénol A

DEET : N, N-diéthyl-3-méthylbenzamide

TFA : Acide trifluoroacétique

PFOA : Acide perfluorooctanoïque

PFAS : Substances per- et polyfluoroalkylées

LCE : Laboratoire de Chimie de l'Environnement

TRAME : Transfert, réactivité et analyse des micropolluant dans l'environnement

IRA : Instrumentation et réactivité atmosphérique

Table des illustrations

Figure 1:Organigramme du Laboratoire Chimie de l'Environnement 6
Figure 2: Filtre domestique Opropre développé par Solable 8
Figure 3: Montage du pilote 12
Figure 4: schéma simplifié du fonctionnement du pilote 13
Figure 5: Composition du filtre Opropre 13
Figure 6: Evolution du débit de la pompe en fonction de la fréquence du variateur 18
Figure 7: Variation du pH avant filtration et après filtration en fonction du débit d'eau 20
Figure 8: Evolution du pH de l'eau en sortie du filtre en fonction du volume d'eau écoulé 21
Figure 9: Quantité de de chlore neutralisé en fonction de la concentration initiale en chlore et du débit 22
Figure 10: Evolution de la concentration en ions chlorure, sulfate et nitrate pour différents débits avant et après filtration 23
Figure 11: Variation de la concentration du plomb en fonction du débit 25
Figure 12 : Variation de la concentration de bisphénol A, DEET et déséthylatrazine en fonction du débit 26
Figure 13: Graphique représentant l'évolution de la concentration après filtration (5 $L.min^{-1}$) en fonction du log Kow pour le bisphénol A, le DEET et le déséthylatrazine 27
Figure 14: Variation de la concentration de bisphénol A et DEET en fonction du volume d'eau filtré 28
Figure 15 : Variation de la concentration de PFOA et TFA en fonction du débit 30

Tableau I: Structure chimique, usage, présence, toxicité et logKow des composés d'intérêt 11
Tableau II: Conditions HPLC pour l'analyse du bisphénol A, DEET et déséthylatrazine 15
Tableau III: Paramètres de la méthode utilisée lors de l'analyse des anions. 16
Tableau IV: Paramètres de la méthode utilisée pour l'analyse de PFOA 17
Tableau V: Teneur en anions de l'eau potable étudiée 23
Tableau VI: Capacités de rétention du TFA par le filtre Opropre en conditions représentatives 30

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Pascal Wong-Wah-Chung qui m'a offert l'opportunité d'effectuer mon stage au sein du Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE). Je remercie également Ian Vedeau, mon encadrant de stage, pour sa présence constante, son accompagnement précieux, et sa disponibilité tout au long de cette expérience. Il a su se montrer à l'écoute, bienveillant, toujours prêt à répondre à mes questions, et il a su rendre ce stage aussi formateur qu'humainement enrichissant. Je lui suis particulièrement reconnaissante pour sa patience, sa pédagogie et pour tous les moments partagés, à la fois professionnels et plus informels, qui ont contribué à rendre cette expérience aussi agréable qu'enrichissante. Je souhaite également remercier mon tuteur universitaire Yassine Kadmi, mais également Frédérick Wyrwalski qui a eu la gentillesse de se rendre disponible pour effectuer la visite au sein du laboratoire.

Je souhaite également remercier le personnel du laboratoire Stéphanie Lebarillier qui a pris le temps, dès le début de mon stage, de nous faire visiter le laboratoire et de nous expliquer les règles d'hygiène et de sécurité à respecter au sein de l'établissement, ainsi que Ndeye Khoyane Dieng, grâce à qui j'ai eu connaissance de cette opportunité de stage. Un grand merci également aux personnels non permanents du laboratoire (Maëlys Dijoux, Joséphine Amey et Guillaume Trommetter) et tout particulièrement Adrien Tanti, pour son aide précieuse, son humour et sa compagnie quotidienne dans notre bureau commun. Sa présence m'a beaucoup apporté tant sur le plan professionnel que personnel.

Je tiens également à adresser un mot de remerciement pour les délicates attentions du quotidien, en particulier les petites douceurs (chocolats, biscuits et autres sucreries) régulièrement disposées à l'entrée des bureaux. Ces gestes simples ont souvent égayé mes journées de travail.

Par ailleurs, les pauses goûter improvisées, où quelqu'un apportait de quoi partager (gâteaux faits maison, gourmandises) ont été des instants privilégiés de convivialité. Ces moments d'échange informels loin du cadre du travail ont permis de créer des liens, d'apprendre à mieux se connaître, et d'établir une atmosphère chaleureuse et bienveillante au sein de l'équipe.

Un grand merci à Célia, la première stagiaire que j'ai rencontrée à mon arrivée, pour sa gentillesse et sa manière naturelle de m'accueillir et de me mettre à l'aise dès les premiers jours. Enfin, je remercie chaleureusement les stagiaires avec qui j'ai partagé cette aventure : Lou Giuliano, Lucie Morge, Anne-Kim Mauguen, Matteo Bocquillod. Leur présence a grandement facilité mon intégration au sein du laboratoire. Au-delà de l'entraide professionnelle, nous avons partagé de très bons moments : discussions, rires, sorties, entraide…

Merci à tous pour votre bienveillance, votre patience et votre générosité.

Introduction

Dans le cadre de ma deuxième année de BUT Chimie, j'ai effectué un stage d'une durée de deux mois au sein du Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE), situé sur la Technopôle de l'Arbois à Aix-en-Provence. Ce stage avait pour objectif de mettre en pratique les connaissances acquises au cours de ma formation, à travers un projet concret.

L'accès à l'eau potable, qui est perçu en France comme une problématique maîtrisée, fait aujourd'hui face à des enjeux environnementaux et sanitaires grandissants. Les activités humaines ainsi que les effets du changement climatique ont un impact sur la ressource en eau[1-3]. À cela s'ajoute la présence de contaminants regroupés sous le terme de micropolluants. Ces substances, très diverses, sont souvent détectées à l'état de traces dans les milieux aquatiques[2]. Leur persistance dans l'environnement et leurs effets toxicologiques à long terme encore peu connus sur les êtres vivants, même à très faibles concentrations, en font aujourd'hui un enjeu majeur de santé publique[3],[4]. Les dispositifs de filtration domestique représentent une solution complémentaire pour améliorer la qualité de l'eau distribuée au robinet. Cependant, leur efficacité doit être évaluée, en prenant en compte la diversité chimique des polluants et des conditions d'utilisation réalistes.

Le stage que j'ai réalisé a été mené en partenariat avec l'entreprise Solable, spécialisée dans le développement de solutions écologiques et économiques pour le traitement domestique de l'eau. L'objectif principal était d'évaluer les performances réelles d'un système de filtration conçu par l'entreprise, en étudiant ses capacités à retenir différents micropolluants présents dans l'eau potable.

Ce travail m'a permis d'approfondir mes compétences en chimie analytique en utilisant plusieurs appareils, et de participer à une réflexion autour d'un enjeu environnemental actuel et concret.

I. Environnement du stage

Le stage s'est déroulé sur le site de la Technopôle de l'Arbois qui est située à Aix-en-Provence. Ce site appartient à la Métropole d'Aix-Marseille et rassemble plusieurs laboratoires de recherche et start-ups axés sur le développement durable.

J'ai été accueillie au sein du laboratoire de chimie de l'environnement (LCE), une unité mixte de recherche spécialisée dans l'étude de contaminants dans les milieux naturels. Ce laboratoire est structuré en deux équipes : IRA (Instrumentation et réactivité atmosphérique) et TRAME (Transfert, réactivité et analyse des micropolluant dans l'environnement). C'est au sein de cette dernière que j'ai réalisé mon stage.

L'équipe TRAME s'intéresse particulièrement au suivi des micropolluants dans les eaux et les sols, à leur devenir dans l'environnement ainsi qu'aux solutions de traitement associées. Elle réunit des enseignants-chercheurs, des doctorants, des ingénieurs et des techniciens qui travaillent sur des projets concrets liés à la qualité des eaux et des sols ainsi qu'au développement de solutions concrètes pour préserver l'environnement. Afin de mieux situer l'unité dans laquelle s'est déroulé mon stage, la Figure 1 présente l'organigramme du LCE, mettant en évidence les tutelles de rattachement, les différentes équipes de recherche, les pôles techniques ainsi que les personnels scientifiques et administratifs.

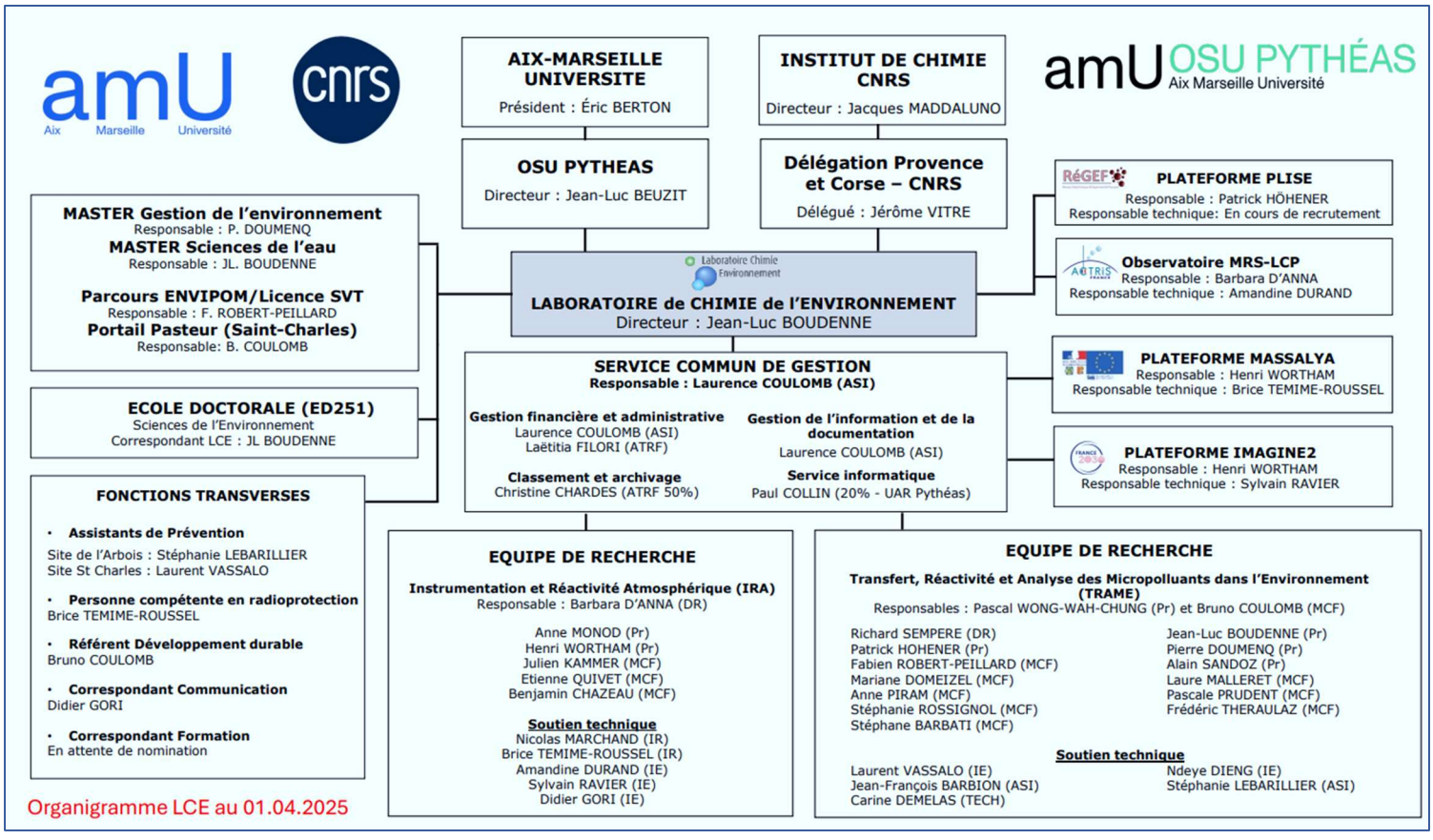


Figure 1:Organigramme du Laboratoire Chimie de l'Environnement

II. Contexte de l'étude

Aujourd'hui, la qualité de l'eau potable est devenue une grande préoccupation autant pour les autorités sanitaires que pour les consommateurs[2 5]. Cela s'explique principalement par l'augmentation de la pression exercée par de nombreux secteurs sur la ressource en eau, notamment l'agriculture, l'industrie et les besoins domestiques[1 6]. Les différents composés chimiques organiques utilisés dans ces secteurs peuvent se révéler résistants aux systèmes de traitement de l'eau actuellement mis en place[2] et contaminer tous types de masses d'eau. D'un autre côté, la ressource en eau douce disponible diminue. En France, les eaux souterraines constituent près des 2/3 de la consommation en eau potable[7 8]. Néanmoins, la surexploitation des nappes (croissance démographique augmentant les besoins en eau potable) et les effets du changement climatique (modifications des régimes de précipitations et accentuation de la sécheresse) mènent à une raréfaction de cette ressource[8], ce qui tend à augmenter l'utilisation des eaux de surface, plus exposées aux pollutions anthropiques.

En France, plus de 95% des analyses réalisées sur l'eau distribuée au robinet montrent une conformité aux normes fixées par la réglementation européenne[9]. Néanmoins, ces normes ne prennent pas en compte tous les micropolluants organiques (MPO)[10]. Des études récentes ont mis en évidence une présence récurrente d'un large panel de MPO à travers toute l'Europe à faible concentration (ng-µg.L^{-1})[2]. Cela peut s'expliquer par le fait que certains de ces MPO ne sont pas retenus ou éliminés par les stations de potabilisation[2]. Parmi ces MPO on retrouve :

- Des résidus de pesticides issus des activités agricoles (DEET),
- Des résidus de médicaments provenant de rejets domestiques,
- Des composés issus de l'industrie (bisphénol A, PFOA et TFA),
- Des sous-produits de dégradation (désethyl atrazine),

Bien que ces MPO ne soient qu'à l'état de traces dans les eaux de consommation, leurs effets à long terme sur la santé sont encore mal connus et leur présence pourrait se révéler nocive pour la santé des consommateurs et l'environnement[3 4] .

Face à cette problématique, de nombreuses recherches ont été menées sur des filtres domestiques capables de retenir certains MPO. Ces filtres peuvent contenir du charbon actif pour les composés organiques (pesticides, médicaments, PFAS…), des résines échangeuses d'ions pour les métaux et composés ioniques, ou encore des membranes microporeuses pour les particules (solides non-dissous, microplastiques…).

Certaines études ont montré que ces filtres peuvent réduire la concentration de certains MPO. Cependant, l'efficacité réelle de ces filtres dépend du type de polluant, du débit, du volume traité ou encore des caractéristiques du filtre utilisé.

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'étude réalisée au cours de ce stage : « évaluer les performances réelles d'un filtre domestique (Opropre) vis-à-vis de certains micropolluants présents dans l'eau potable en conditions dynamiques, à différents débits et volumes ».

III. Projet et objectifs

Le projet est mené en partenariat avec l'entreprise Solable qui est basée à Lambesc en région Provence-Alpes-Côte d'Azur. Elle est spécialisée dans le développement de solutions écologiques pour la gestion de l'eau et de l'énergie. Son objectif est de concevoir des produits simples, autonomes et économes en ressources permettant de réduire l'impact environnemental lié à son utilisation quotidienne. Dans cette optique, Solable développe des dispositifs de filtration domestique comme le filtre Opropre (Figure 2) qui a pour but d'améliorer la qualité de l'eau potable à domicile.

Figure 2: Filtre domestique Opropre développé par Solable

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer les performances réelles de ce filtre vis-à-vis de certains micropolluants présents dans l'eau potable en conditions dynamiques (= différents débits d'écoulement). Il s'agira d'évaluer ses capacités de rétention sur un large panel de contaminants (pesticides, PFAS, métaux lourds, sous-produits de dégradation).

Cette étude vise ainsi à fournir des données expérimentales concrètes permettant de comprendre au mieux les capacités épuratoires des filtres Opropre.

Au-delà de l'évaluation des capacités de rétention du filtre à différents débits, une estimation de la durée de vie des filtres a également été effectuée à travers des tests de saturation, menés sur DEET et le bisphénol A (BPA). L'objectif est d'évaluer ses performances sur le long terme.

IV. Composés étudiés

Pour cette étude, plusieurs micropolluants ont été utilisés afin d'évaluer les performances du système de filtration. Ces micropolluants, ont été sélectionnés pour leur occurrence dans les eaux naturelles et potabilisées, mais aussi pour la diversité des familles chimiques auxquelles ils appartiennent : pesticides, plastifiants, composés fluorés, métaux lourds etc. Chacun d'eux agit comme composé modèle permettant de prévoir le comportement du filtre face à des structures chimiques diversifiées et donc d'en estimer/supposer les performances sur d'autres substances similaires, parfois plus toxiques ou persistantes.

L'étude a été menée sur la déséthylatrazine, DEET, le bisphénol A, PFOA, TFA et le plomb. En plus des tests sur ces contaminants, l'élimination du chlore libre a également été étudiée, afin d'estimer les impacts potentiels du filtre Opropre sur des aspects organoleptiques et de développement bactérien dans l'eau traitée.

1) Déséthylatrazine

La déséthylatrazine est un produit de dégradation de l'atrazine. Cette dernière était beaucoup utilisée dans la culture du maïs avant qu'elle ne soit interdite en France en 2003[11]. Lorsque l'atrazine est appliqué sur les sols, elle peut subir différentesréactions de dégradation. La déalkylation est l'une de ses réactions et elle conduit à la formation de la déséthylatrazine[11]. Cette dernière est un composé très stable, soluble dans l'eau. Ses faibles interactions avec le sol facilitent sa migration vers les nappes souterraines. De plus, sa faible biodégradabilité peut expliquer sa détection récurrente dans les eaux souterraines et de surface, même plusieurs années après l'interdiction de l'atrazine[12]. Du point de vue toxicologique, la déséthylatrazine est suspectée d'être un perturbateur endocrinien[13] [14] et dangereuse pour la faune aquatique[15].

2) Le N, N-diéthyl-3-méthylbenzamide (DEET)

Ce composé est utilisé comme répulsif anti-insecte dans les produits destinés à un usage cutané[16]. Il est souvent retrouvé dans les sprays et crèmes antimoustiques. Après application sur la peau, il est partiellement éliminé par la transpiration ou le lavage pour se retrouver par la suite dans les eaux usées domestiques. Il est peu biodégradable et très soluble dans l'eau, ce qui le rend persistant dans l'environnement[17]. DEET présente une toxicité chronique pour certains organismes aquatiques mais ne présente pas de toxicité connue pour l'être humain[16] [17] : il est surtout utilisé comme modèle pour étudier le comportement d'un pesticide de structure chimique classique face au filtre.

3) Bisphénol A

Le bisphénol A (BPA) est un composé chimique utilisé pour la fabrication de plastique. On peut le retrouver dans plusieurs produits du quotidien comme les contenants alimentaires, bouteilles en plastique, les revêtements intérieurs des boîtes de conserve ou dans certains matériaux utilisés pour le traitement et la distribution de l'eau potable[18]. Cette dernière est l'une des principales voies de passage du bisphénol A dans l'eau potable. L'utilisation de résines époxy (contenant BPA) au niveau des gaine de canalisations d'eau potable permet de réhabiliter les conduites sans les remplacer. Cependant, si la résine n'est pas correctement appliquée ou que le temps de séchage n'est pas suffisant, BPA peut migrer dans l'eau qui circule dans ces conduites. Cette migration augmente lorsque la température est élevée[18]. BPA est reconnu comme étant un perturbateur endocrinien pouvant affecter le système hormonal de l'être humain, même à de faibles concentrations[19].

4) Le PFOA (Acide perfluorooctanoique) et le TFA (Acide trifluoroacétique)

PFOA et TFA appartiennent à la famille des PFAS (composés per et poly fluorés), couramment désignés comme « polluants éternels », du fait de leur forte stabilité chimique, liée à la présence de liaisons carbone-fluor dans leur structure chimique[20]. Ces composés sont utilisés dans beaucoup

d'applications industrielles et domestiques mais peuvent aussi être issus de la dégradation de certains pesticides (PFOSA provient de pesticides comme le sulfluramide, utilisé comme insecticide[21]). PFOA est utilisé dans les revêtements antiadhésifs, les textiles imperméables ou les mousses anti-incendie[20]. Il peut contaminer l'eau par rejets industriels (lors de la fabrication ou transformation d'un produit) ou par lessivage de produits ménagers. Sa forte stabilité lui permet de s'infiltrer dans les nappes phréatiques et de résister aux traitements de l'eau classiquement utilisés[22]. TFA, quant à lui, est de plus petite taille avec une chaîne carbonée plus courte (2 atomes de carbone contre 8 pour PFOA) le rendant plus soluble et plus mobile dans l'environnent. Issu de la dégradation de pesticides et des autres PFAS, il est également résistant aux traitements usuels de l'eau[23].

5) Plomb

Le plomb est un métal lourd qui était utilisé dans les canalisations, les peintures ou encore les batteries[24]. Même si le plomb a été progressivement interdit pour la majorité de ses usages (en particulier dans les canalisations), il reste présent dans certains anciens réseaux d'eau où sa migration dans l'eau potable est possible lors de la corrosion des tuyaux[25]. Il peut être très toxique, notamment pour les enfants en leur causant des troubles du développement neurologique même à faible concentration[24]. Au-delà de ça, le plomb peut s'accumuler dans les sédiments, perturbant les écosystèmes sur le long terme[26].

Afin de mieux synthétiser les principales informations des composés chimiques étudiés, le tableau I regroupe plusieurs données pertinentes pour chacun d'eux : leur structure chimique, leur usage, leur présence dans l'environnement, leur toxicité ainsi que leur log K_{ow}. Ce dernier paramètre est particulièrement intéressant pour les composés organiques non ioniques car il permet d'évaluer leur hydrophobicité. Plus la valeur du log K_{ow} est élevée, plus le composé est considéré comme étant hydrophobe. Cela permettra de discuter du comportement de ces MPO et de leurs interactions avec le filtre.

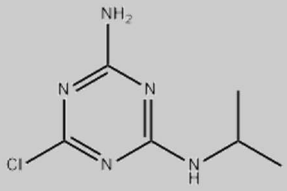
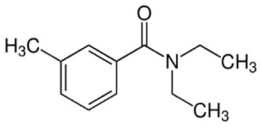
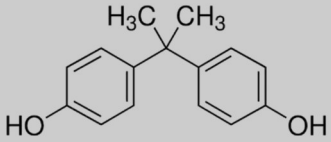
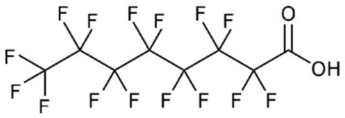
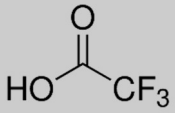
Composés	Structure chimique	Usage	Présence	Toxicité	LogKow des composés d'intérêt
Déséthylatrazine		Aucun	Nappes phréatiques et rivières	Perturbateur endocrinien	1,51[27]
DEET		Répulsif antimoustiques	Eaux usées	Toxique pour la faune aquatique	2,4[17]
Bisphénol A		Plastifiant	Rivières	Perturbateur endocrinien	3,32[28]
PFOA		Antiadhésif, textiles, mousse anti-incendie	Air, sol, eau	Cancérogène	-
TFA		Aucune (Produit de dégradation de pesticides ou d'autres PFAS)	Eau de pluie, rivières, lacs	Toxique pour la faune aquatique	-
Plomb	Pb	Interdit ou limité	Sédiments, sols	Neurotoxique	-
Chlore	ClO^-/HCl	Désinfection, traitement de l'eau potable	Eau potable)		-

Tableau I: Structure chimique, usage, présence, toxicité et logKow des composés d'intérêt

V. Matériels et Méthodes

A. Pilote

1) *Composition et fonctionnement du pilote*

Le pilote qui a été mis en place pour évaluer les performances du filtre Opropre se compose des éléments suivants comme cela est visible sur la figure 3 :

- **Un réservoir d'eau de 20L** qui sert de source d'alimentation ;
- **Une pompe centrifuge à débit variable** permettant de faire circuler l'eau à un débit contrôlé ;
- **Un filtre Opropre** dont l'entrée est reliée à la sortie de la pompe ;
- **Des tuyaux** qui assurent les connections entre les différents éléments du pilote.

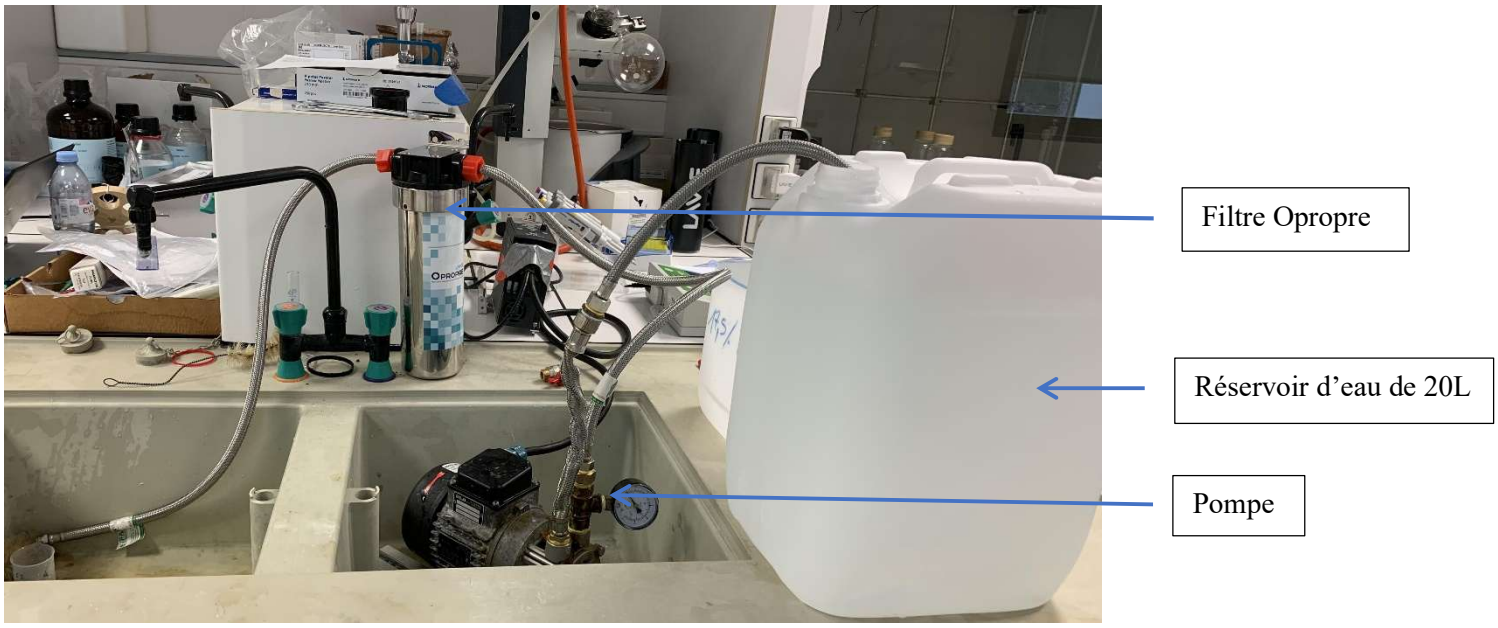


Figure 3: Montage du pilote

Le fonctionnement de ce montage repose sur la circulation forcée de l'eau depuis le réservoir vers le filtre à travers la pompe. L'eau est aspirée depuis le bidon de 20L par la pompe, puis est propulsée vers l'entrée du filtre via un tuyau. Elle est par la suite filtrée dans la cartouche du filtre Opropre avant d'être collectée en sortie.

Un schéma simplifié du fonctionnement du dispositif est présenté Figure 4.

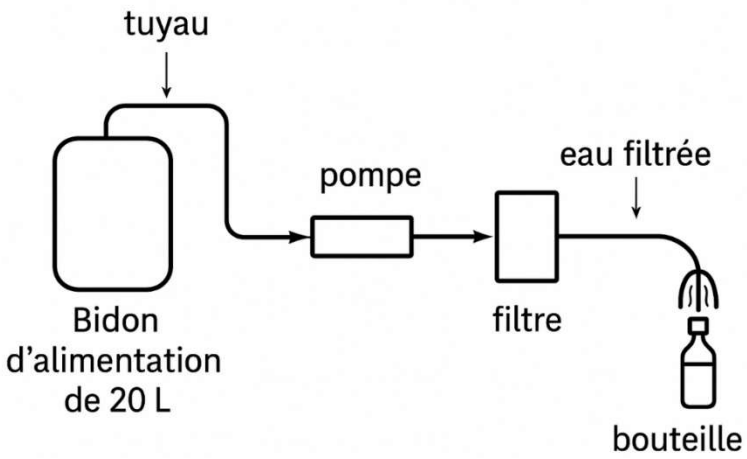


Figure 4: schéma simplifié du fonctionnement du pilote

Ce système nous a permis de travailler à trois débits différents afin de simuler des conditions réalistes d'utilisation domestique.

2) *Composition du filtre*

Les différents constituants du filtre Opropre sont présentés Figure 5. On y retrouve un corps de filtre dans lequel est contenu une cartouche filtrante. Cette cartouche est constituée de deux matériaux : une résine échangeuse d'ion (m = 70 g) et un charbon actif à base de coque de noix de coco pyrolysée (m = 250 g). Chacun remplit une fonction spécifique annoncée : la résine a pour but de capter certains composés ioniques présents dans l'eau, notamment les PFAS par échange ionique. Le charbon actif, quant à lui, permet l'absorption des contaminants organiques et des éléments traces métalliques. La partie supérieure du corps du filtre est muni de deux orifices (l'un pour l'entrée et l'autre pour la sortie de l'eau) auxquels sont raccordés les tuyaux. Le corps du filtre contient la cartouche. La bague de serrage permet de maintenir le couvercle du filtre. Le joint d'étanchéité inséré entre le couvercle et la bague de serrage empêche toute fuite pendant le fonctionnement.

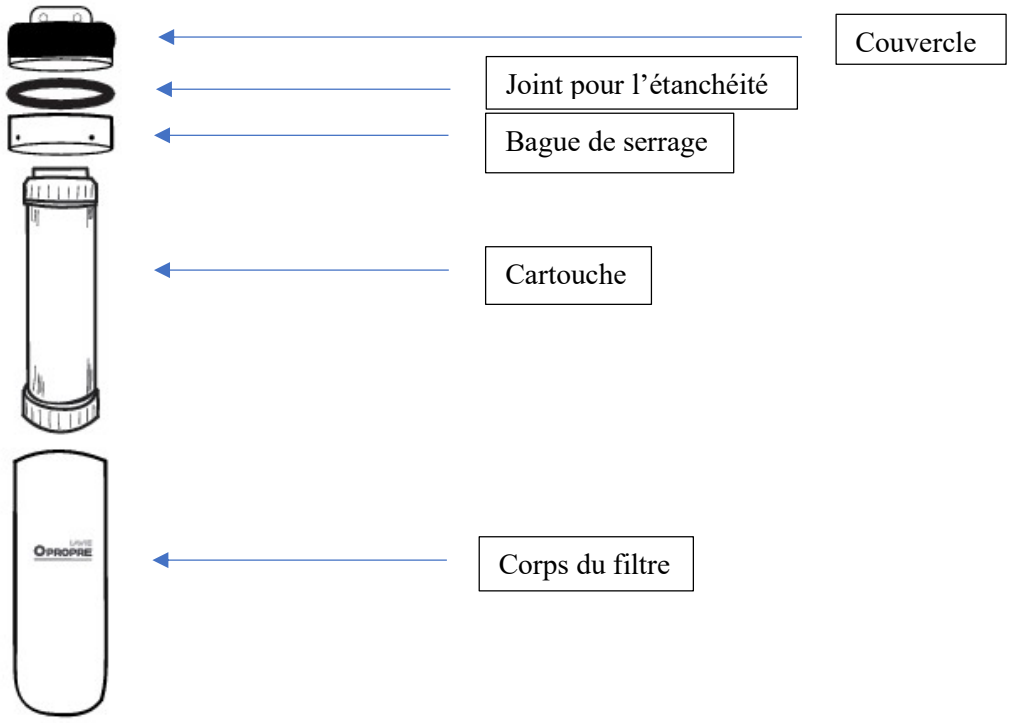


Figure 5: Composition du filtre Opropre

B. Produits chimiques

Les micropolluants étudiés (bisphénol A, DEET, déséthyl-atrazine, PFOA et TFA) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich® (USA). Les solvants nécessaires à la préparation des solutions et aux analyses en HPLC tels que l'acétonitrile, le méthanol, l'isopropanol et l'acide formique provenaient également de Sigma-Aldrich® (USA). L'eau purifiée utilisée pour les dilutions a été produite avec un système Direct-Q® 5 UV (Millipore, USA). Le chlore utilisé pour les expériences provenait d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium à 3,6 % (eau de Javel). Le méthanol, l'eau et l'acétate d'ammonium utilisés pour les analyses de PFOA ont été achetés chez BioSolve® (France).

C. Méthodes analytiques

Dans le cadre de ce stage, différents appareils analytiques ont été utilisés pour quantifier les micropolluants présents dans les échantillons d'eau avant et après filtration, chaque composé nécessitant une technique adaptée à sa nature chimique. Le chlore libre a été dosé par spectrophotométrie UV-visible. L'analyse des anions principaux dans l'eau étudiée a été réalisée par chromatographie ionique (CI). La déséthylatrazine, DEET et le bisphénol A ont été quantifiés par HPLC-UV et les composés perfluorés (PFOA et TFA) par HPLC-MS/MS. Enfin, le plomb a été analysé en ICP-MS. Chaque technique est présentée ci-dessous avec son principe de fonctionnement, les caractéristiques de l'appareil et la méthode utilisée pour certains composés.

1) HPLC-UV

i. Principe de fonctionnement

Cette technique est utilisée pour séparer, identifier et quantifier les composés présents dans un échantillon liquide. Elle repose sur une séparation des analytes en fonction de leurs interactions avec une phase stationnaire contenue dans une colonne chromatographique. Les composés injectés dans le système sont entrainés dans la colonne par un éluant (phase mobile). Ils migrent à des vitesses différentes en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire et mobile, permettant leur séparation. A la sortie de la colonne, la détection est réalisée à l'aide d'un détecteur UV mesurant l'absorbance des différents composés à des longueurs d'onde spécifiques.

ii. Caractéristiques de l'appareil

L'appareil utilisé est présenté Figure 4. Il est composé d'un système HPLC PerkinElmer FLEXAR FX-6 couplé à un détecteur UV PerkinElmer Altus A-30. La colonne utilisée pour la séparation est une Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18, de dimensions 150 mm × 4,6 mm avec une taille de particules de 5 µm. La détection des composés a été réalisée à une longueur d'onde de 220 nm.

iii. Méthode utilisée pour chaque analyte

Les conditions expérimentales ayant permis l'analyse des composés (bisphénol A, DEET, déséthylatrazine) par HPLC-UV sont regroupés dans le Tableau II qui présente la nature des solvants, le mode d'élution (isocratique ou gradient), le temps de rétention, la température de la colonne, le volume injecté ainsi que le débit de la phase mobile.

	Solvants (*)	Eluant (A/B, v/v)	Temps de rétention (min)	Température du four (°C)	Volume d'injection (µL)	Débit (mL/min)
Bisphénol A	A =acétonitrile B =eau ultrapure	45/55	4,64	35	15	1
DEET		t = 0 min: 20/80 t = 1 min: 20/80 t = 10 min: 60/40	11,04			
Déséthylatrazine			5, 3			

Tableau II: Conditions HPLC pour l'analyse du bisphénol A, DEET et déséthylatrazine.

**Solution de rinçage : Acétonitrile, isopropanol, eau ultrapure, acide formique (1/1/1/0,3%, v/v/v/v).*

2) ICP-MS

i. Principe de fonctionnement

La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) est une technique pouvant être utilisée pour détecter et quantifier des éléments traces métalliques. Le principe repose sur deux étapes : d'abord, l'échantillon liquide est nébulisé puis introduit dans un plasma (généralement à l'argon) à très haute température (6000-10000 K), permettant le passage en phase gazeuse et l'ionisation des éléments présents. Ensuite, les ions formés sont dirigés vers le spectromètre de masse où ils sont séparés puis détectés selon leur rapport masse/charge.

ii. Caractéristique de l'appareil

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un ICP-MS Agilent 7900. Le système comprend un nébuliseur, une torche à plasma, un cône d'interface (sampler/skimmer), et un quadripôle de sélection de masse. Le dispositif est également équipé d'un gaz de collision (hélium) permettant de réduire les interférences polyatomiques. L'introduction des échantillons s'effectue automatiquement à l'aide d'un passeur d'échantillons.

iii. Méthode utilisée pour le plomb

L'analyse du plomb (Pb^{2+}) a été réalisée par ICP-MS en mode « no-gas », c'est-à-dire sans gaz de collision, afin de maximiser la sensibilité pour cet élément. L'analyse a été menée à l'aide de deux étalons internes : le rhodium (Rh) et l'iridium (Ir). Le plomb a été quantifiée via le suivi des isotopes ^{206}Pb et ^{207}Pb. Afin d'éviter les contaminations croisées entre deux analyses, un rinçage a été effectué entre chaque échantillon à l'aide de solutions d'acide nitrique diluées à 1 et 5%.

3) CI

i. Principe de fonctionnement

La chromatographie ionique est une technique utilisée pour identifier et quantifier des espèces ioniques dans l'eau (anions et cations). Le principe repose sur l'interaction des ions avec une résine échangeuse d'ions contenue dans la colonne chromatographique. Lors de l'analyse, l'échantillon est injecté avec l'éluant qui l'entraine à travers la colonne. Chaque ion interagit plus ou moins fortement avec la résine selon sa charge et sa taille, ce qui permet leur séparation. A la sortie, les ions sont détectés et quantifiés par conductimétrie après passage dans un système de suppression qui diminue la conductivité de l'éluant pour améliorer la sensibilité des ions analysés.

ii. Caractéristique de l'appareil

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un système HPIC Dionex ICS-3000 équipé d'une cellule de conductivité. La séparation est assurée par une colonne Thermo AS9-HC accompagnée d'une pré-colonne AG9-HC. Le système comprend également un suppresseur anionique Thermo CRS500 qui utilise une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 50 mM.

iii. Méthode utilisée pour les anions

Les conditions expérimentales ayant permis l'analyse des anions (chlorure, sulfate et nitrate) par chromatographie ionique sont regroupés dans le Tableau III qui présente la nature de l'éluant, le mode d'élution (isocratique ou gradient), le temps de rétention, la température de la colonne, le volume injecté ainsi que le débit d'injection.

Eluant	**Gradient**	**Température du four (°C)**	**Volume d'injection (µL)**	**Débit (mL.min^{-1})**
Carbonates (9mM)	Isocratique (100% carbonates)	30	100	1

Tableau III: Paramètres de la méthode utilisée lors de l'analyse des anions.

4) LC-MS/MS

i. Principe de fonctionnement

La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) est une technique qui combine la séparation des composés par chromatographie liquide et leur identification par spectrométrie de masse.

Dans un premier temps, les composés sont séparés en fonction de leurs affinités avec la phase mobile et la phase stationnaire de la colonne LC. Ces composés séparés sont ensuite introduits dans le spectromètre de masse où ils sont ionisés par électrospray (ESI). Ces ions passent ensuite dans le premier quadripôle qui sélectionne un ion précurseur. Celui-ci est fragmenté dans une cellule de collision (avec un gaz inerte), puis les ions produits (ions fragments) passent dans un second quadripôle avant détection via un multiplicateur d'électrons.

ii. Caractéristique de l'appareil

L'appareil utilisé est un spectromètre de masse triple quadripôle Sciex Triple Quad™ 7500 couplé à un système de chromatographie liquide Agilent InfinityLab LC Series.

iii. Méthodes utilisées pour les PFAS

Les paramètres analytiques de l'analyse de PFOA sont présentés Tableau IV. Pour des raisons techniques, l'analyse de TFA a été sous-traitée auprès du laboratoire certifié TZW (Karlsruhe, Allemagne). De ce fait, nous ne connaissons pas le détail de leur méthode analytique.

Colonne	Phenomenex Luna® Omega (100 mm, 3.0 mm, 3 µm)
Solvant A	H_2O 2mM acétate d'ammonium
Solvant B	MeOH
Débit	0,6 mL min^{-1}
Volume d'injection	100 µL
Température du four	40°C
Temps de rétention	5,8 min
Mode d'ionisation	ESI négatif (1500 V)
Ion précurseur	m/z = 413,000
Ion de quantification	m/z = 19,000
Ion de confirmation	m/z = 219,000

Elution	Gradient (A/B, v/v)
0	90/10
0.3	90/10
1.5	50/50
5	5/95
6	5/95
6.5	90/10
8.5	90/10

Tableau IV: Paramètres de la méthode utilisée pour l'analyse de PFOA.

5) Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

i. Principe de fonctionnement

La spectrophotométrie d'absorption UV-visible repose sur la mesure de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une plage de longueur d'onde. Connaissant son coefficient d'absorption molaire à une longueur d'onde donnée, la concentration du composé étudié est ensuite déterminée avec la loi de Beer-Lambert. Dans le cas du chlore libre, l'analyse repose sur une réaction totale de complexation avec le N,N-diéthyl-p-phénylènediamine (DPD), produisant un complexe de couleur rose dont l'absorbance peut être mesurée par spectrophotométrie[2].

ii. Caractéristique de l'appareil

L'appareil utilisé pour les mesures de chlore est présenté Figure 6. Il s'agit d'un spectrophotomètre portable AL450 de la marque Aqualytic. Il couvre une plage spectrale allant de 330 à 900 nm. Pour la mesure du chlore libre, la longueur d'onde utilisée est de 515 nm. L'appareil utilise une source lumineuse de type LED.

D. Protocoles

Pour mener à bien cette étude, trois protocoles expérimentaux ont été développés. Le premier porte sur le paramétrage du débit de la pompe pour nous permettre d'établir une correspondance entre la fréquence de la pompe et le débit réel mesuré. Le second sur les tests de rétention visant à mesurer l'efficacité du filtre sur différents micropolluants à différents débits. Enfin, le dernier sur les tests de saturation permettant de connaitre l'évolution des performances du filtre durant son utilisation et ainsi déterminer sa durée de vie.

1) Paramétrage du débit de la pompe

Avant de commencer les tests de filtration, nous avons d'abord eu à caractériser le fonctionnement de la pompe. En effet, le débit de la pompe utilisée pour alimenter le système se règle à l'aide d'un variateur de fréquence. Elle ne donne pas directement l'information sur le débit réel. Or, pour évaluer l'impact du débit sur les performances du filtre, nous avons besoin de ce paramètre. Pour remédier à cela, une série de mesures a été effectuée en faisant varier la fréquence de la pompe de 5 à 50 Hz par paliers de 5 Hz. A chaque fréquence, le temps nécessaire pour remplir une bouteille de 2,5 L a été chronométré. Le débit équivalent a ensuite été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$Débit\ (L/min) = \frac{Volume\ (L)}{Temps\ (min)}$$

La Figure 6 présente l'évolution du débit de la pompe en fonction de la fréquence du variateur.

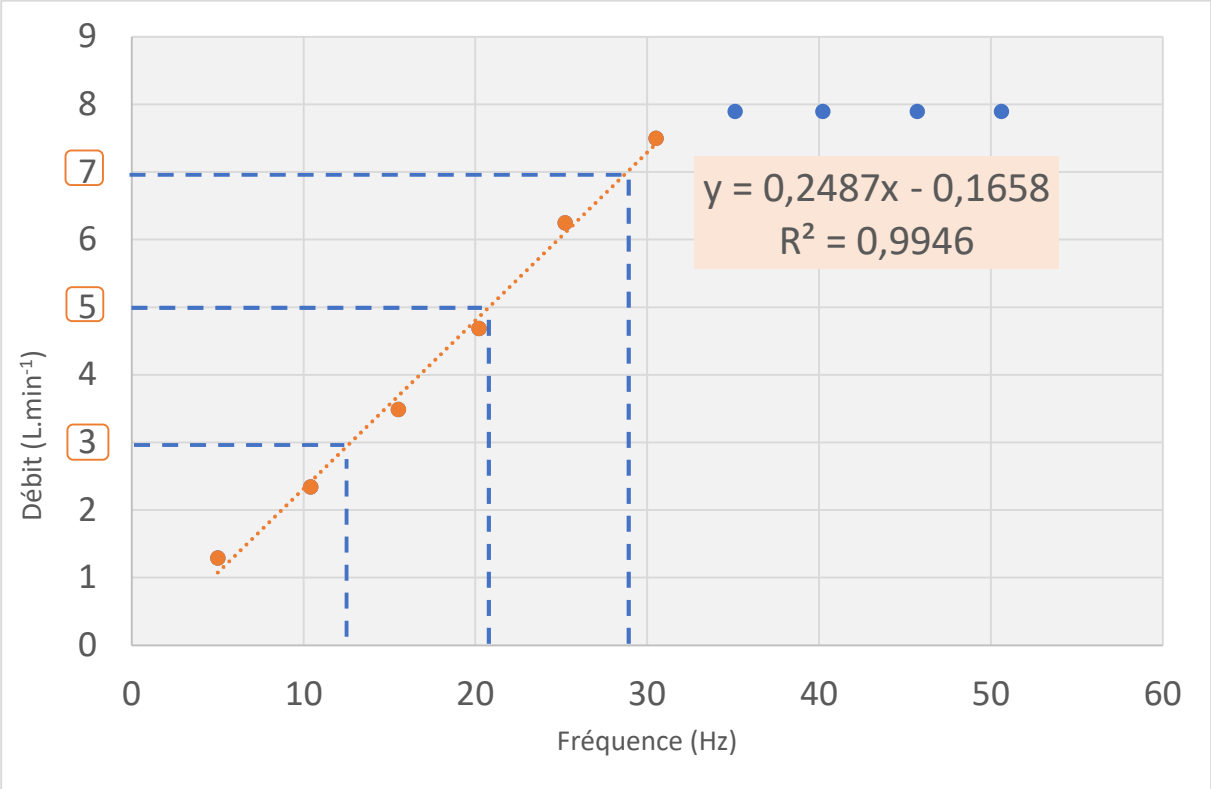


Figure 6: Evolution du débit de la pompe en fonction de la fréquence du variateur

On observe sur ce graphique une relation linéaire, entre la fréquence et le débit jusqu'à une fréquence d'environ 30 Hz qui est modélisée par l'équation de droite suivante :

$$y = 0{,}2487x - 0{,}1658$$

Avec x la fréquence du variateur (Hz) et y le débit de la pompe ($L.min^{-1}$).

A partir de 35 Hz, le débit n'augmente plus et tend à stagner autour de 8 $L.min^{-1}$. Nous en déduisons donc que la pompe atteint son débit maximum aux alentours de ce débit.

Pour mener à bien les tests de filtration, nous avons choisi de travailler avec trois débits qui sont compris dans la zone de linéarité : 3 $L.min^{-1}$, 5 $L.min^{-1}$ et 7 $L.min^{-1}$. Le débit moyen d'un robinet ouvert au maximum en France allant de 6 à 8 $L.min^{-1}$ [29], le choix de ces trois valeurs va permettre de simuler des conditions réelles d'utilisation.

2) *Capacité de rétention du filtre*

Les capacités de rétention du filtre ont été évaluées sur le bisphénol A, DEET, la déséthylatrazine, PFOA, TFA et le plomb. Pour chaque micropolluant, 20 L d'eau potable ont été dopés à une concentration allant de 1 à 2 $mg.L^{-1}$. Cette eau dopée a par la suite été filtrée aux 3 débits différents. L'eau filtrée a été recueillie dans des bouteilles de 2,5 L. Afin d'éviter toute contamination liée aux résidus d'eau présents dans la cartouche et s'assurer de laisser passer le volume mort du système, les prélèvements pour analyse ont été effectués après le passage de 5 L d'eau dans le filtre. Les échantillons ont été prélevés en triplicatas. En parallèle, trois échantillons d'eau non filtrée ont été prélevés directement dans le bidon de 20L.

Les échantillons de bisphénol A, DEET et désethylatrazine ont été analysés en injection directe par HPLC-UV.

Pour PFOA, les échantillons ont été dilués 1000 fois dans un mélange eau purifiée/méthanol (MS) (50/50, v/v) avant analyse en LC-MS/MS.

Concernant le plomb, chaque échantillon a été dilué 10 fois dans une eau purifiée à 1% d'acide nitrique (HNO_3) avant analyse en ICP-MS.

L'analyse de TFA n'étant pas possible au LCE (salle blanche et colonne chromatographique spécifique nécessaires), les échantillons ont été envoyés au laboratoire certifié TZW (Karlsruhe, Allemagne). De ce fait, nous ne connaissons pas le traitement exact réalisé sur les échantillons avant analyse.

3) *Test de saturation*

Pour des raisons économiques et matérielles, les tests de saturation ont été uniquement menés sur DEET et le bisphénol A à un débit constant de 5 $L.min^{-1}$. Comme pour l'évaluation des capacités de rétention, la source d'alimentation en eau est toujours un bidon de 20 L contenant l'un des deux micropolluants, mais à une concentration de 20 $mg.L^{-1}$. Cette eau est passée sans interruption à travers le filtre. On laisse s'écouler quelques secondes l'eau filtrée avant de la récupérer successivement dans plusieurs bouteilles de 2,5 L. On prélève trois échantillons dans le bidon avant filtration et dans chaque bouteille de 2,5 L.

VI. Résultats / discussions

A. Caractéristiques physico-chimiques (pH, chlore libre, anions)

1) *Test du pH*

Afin de vérifier l'innocuité des filtres Opropre sur les caractéristiques physico-chimiques de l'eau, l'impact du passage à travers le filtre sur le pH a été mesuré suivant le protocole des tests de rétention. Une première série de mesures a été effectuée pour vérifier si le débit a un effet sur le pH de l'eau en sortie du filtre. La Figure 7 présente les résultats obtenus.

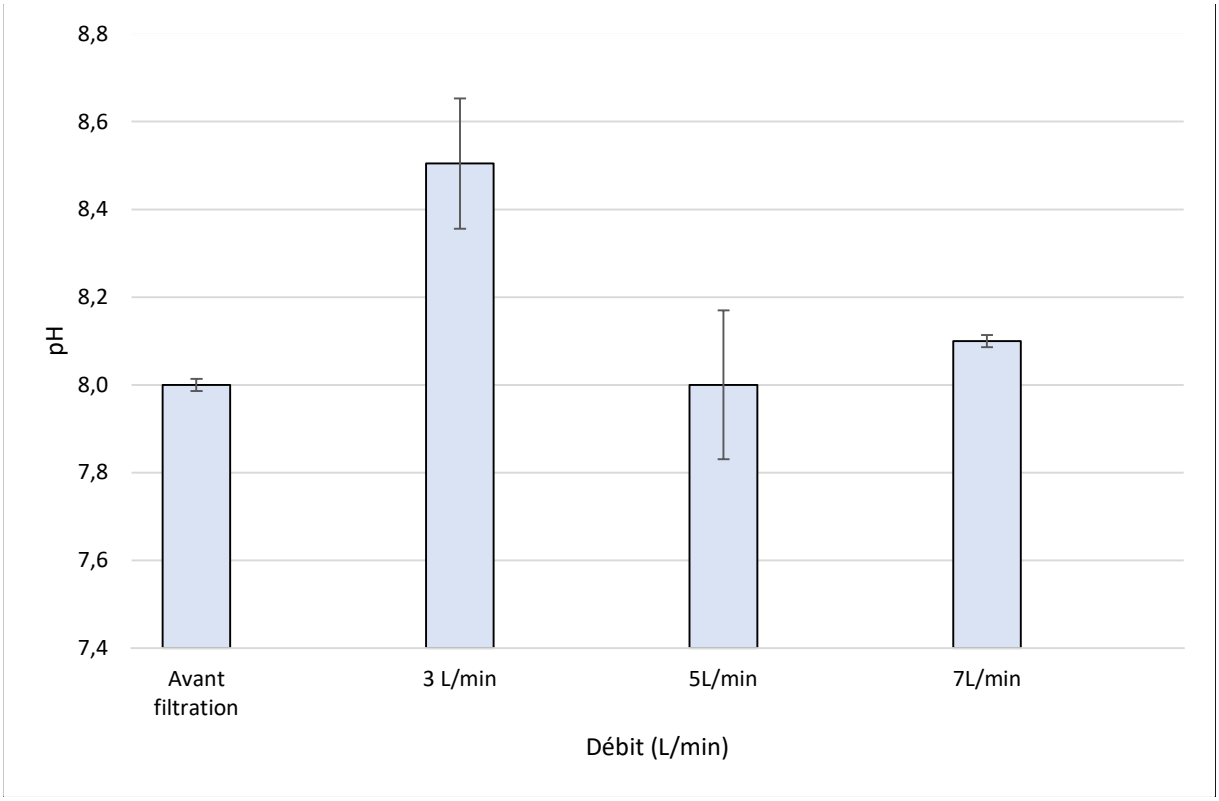


Figure 7: Variation du pH avant filtration et après filtration en fonction du débit d'eau

On observe que l'eau non filtrée présente un pH moyen proche de 8, ce qui correspond au pH que doit avoir une eau potable d'après la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) (valeur entre 6,5 et 9,5). Après filtration, on note une légère augmentation du pH pour le débit de 3 $L.min^{-1}$ où la moyenne dépasse les 8,4. Puis le pH se stabilise aux alentours de 8,1 pour les débits supérieurs. Ces observations suggèrent que le filtre pourrait légèrement modifier le pH, notamment lors du passage des premiers volumes d'eau, cet effet s'atténuant pour des volumes plus importants. Cette observation laisse à penser que la modification de pH observée ne dépendrait pas du débit, mais du volume d'eau filtré. Pour vérifier cette hypothèse, de nouveaux essais ont été menés en mesurant l'évolution du pH de l'eau sortant d'un filtre neuf, avec un prélèvement tous les 5 litres d'eau écoulés.

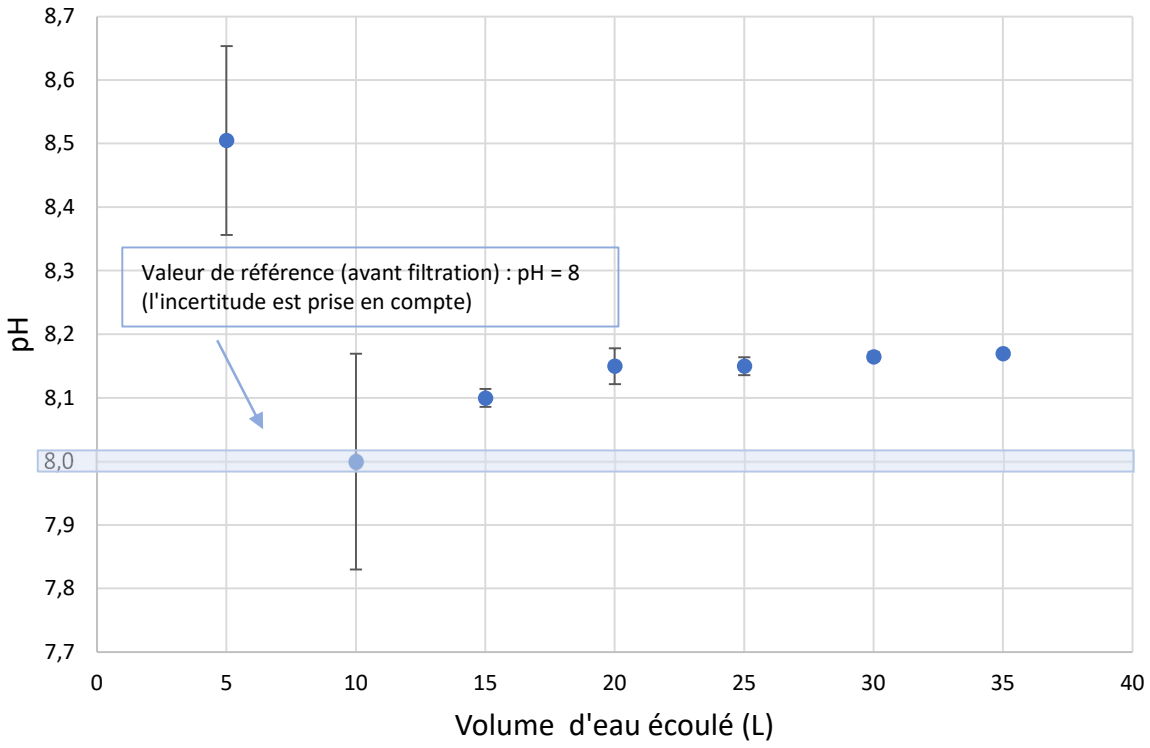


Figure 8: Evolution du pH de l'eau en sortie du filtre en fonction du volume d'eau écoulé

La Figure 8 présente l'évolution du pH de l'eau en fonction du volume total d'eau écoulé à travers le filtre. Une ligne de référence horizontale indique la valeur moyenne du pH mesurée avant filtration (8 ± 0,02). On observe que les premiers volumes versés (environ 5 L) ont un pH légèrement plus élevé (autour de 8,5). Au fur et à mesure que le volume d'eau augmente, le pH diminue progressivement et se stabilise légèrement au-dessus de 8 (valeur de pH de l'eau avant filtration) à partir d'un volume écoulé d'environ 15 L.

Au début de la filtration, la légère augmentation du pH peut s'expliquer par la méthode de fonctionnalisation du charbon actif (le charbon actif est souvent activé avec des bases comme *KOH* ou *NaOH* lors de sa fabrication[30]) contenu dans la cartouche du filtre. Lors des premiers contacts avec l'eau, le charbon peut libérer des ions OH^- résiduels dans l'eau, provoquant une augmentation du pH, qui se restabilise après relargage de la majeure partie des ions OH^-et atteinte d'un équilibre chimique entre l'eau et le filtre. De plus, la résine anionique présente dans la cartouche peut initialement contenir des contre ions OH^-, pouvant également être relargués sur les premiers litres d'eau filtrés.

2) *Test sur le chlore libre*

Les effets du filtre sur la concentration en chlore libre ont été évalués afin d'anticiper de potentiels risques de développements bactériens et/ou des modifications organoleptiques de l'eau. En effet, le chlore libre résiduel permet une désinfection rémanente. Les tests ont été menés suivant le protocole d'évaluation des capacités de rétention. Un volume contrôlé d'eau de javel a été ajouté à 20 L d'eau potable, afin d'avoir des concentrations initiales en chlore libre aux alentours de 0,2, 1 et 3 $mg.L^{-1}$. Ces concentrations ont été choisies car représentatives des différentes concentrations en chlore libre pouvant être retrouvées dans l'eau du robinet à travers le monde[31]. Les analyses ont été menées en spectrophotométrie d'absorption UV-visible.

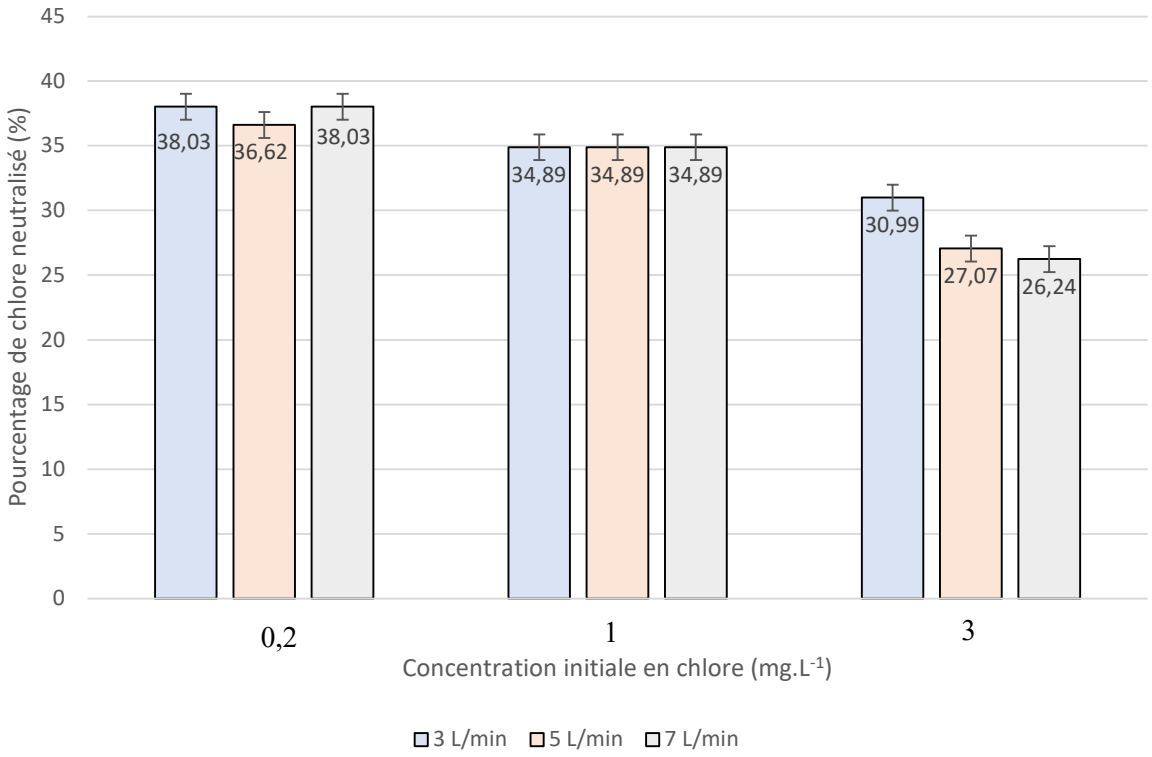


Figure 9: Quantité de de chlore neutralisé en fonction de la concentration initiale en chlore et du débit

La Figure 9 présente le pourcentage de chlore libre neutralisé en fonction du débit d'écoulement pour les trois concentrations initiales en chlore libre testées. A la plus faible concentration, les pourcentages de neutralisation sont assez stables (autour de 38%), quel que soit le débit. Lorsque la concentration passe à 1 $mg.L^{-1}$, on observe une légère baisse du pourcentage de chlore neutralisé (autour de 34,9%) pour tous les débits. A 3 $mg.L^{-1}$, le pourcentage de neutralisation diminue encore légèrement, avec une légère diminution suivant l'augmentation du débit appliqué (de 31 à 26%). De manière générale, malgré une faible diminution suivant l'augmentation du débit et de la concentration, le pourcentage de chlore neutralisé reste du même ordre de grandeur, quelles que soient la concentration initiale et les débits. Cette faible variation du pourcentage de chlore neutralisé peut s'expliquer par la cinétique très rapide des interactions entre le chlore libre et le charbon actif. Dans l'eau, le chlore libre est sous forme d'acide hypochloreux ($HOCL$) et d'ion hypochlorite (OCL^-)[32] qui sont toutes deux des espèces oxydantes, pouvant facilement réagir avec les sites réducteurs du charbon actif (fonctions π ou phénoliques)[33] [34]. Les multiples sites réducteurs ainsi que la grande surface spécifique du charbon permettent la neutralisation du chlore à travers des mécanismes rapides, ne nécessitant qu'un faible temps de contact pour se réaliser. Cela permet d'expliquer le faible impact du débit et de la concentration initiale en chlore libre sur le pourcentage de neutralisation (seulement $\simeq$ 10% de variation sur l'ensemble des conditions testées).

Après passage à travers le filtre, une neutralisation du chlore libre de 26 à 38% peut être attendue. La conservation de la majeure partie du chlore libre en solution (à minima 62 %) permet d'affirmer que le filtre n'augmentera pas le risque de développement bactérien dans l'eau filtrée.

3) *Test sur les anions et cations*

Suivant le protocole d'évaluation des capacités de rétention, une analyse des anions principaux en solution avant et après filtration a été effectuée afin d'estimer l'impact du filtre Opropre sur les concentrations en oligo-éléments. Les analyses ont été menées en chromatographie ionique. Le Tableau IV présente la composition de l'eau en anions avant filtration :

	Concentration ($mg.L^{-1}$)					
	Chlorure	Nitrite	Sulfate	Bromure	Nitrate	Phosphate
Avant filtration	21,73 ± 0,9	<LQ	25,19 ± 0,41	<LQ	1,35 ± 0,06	<LQ

Tableau V: Teneur en anions de l'eau potable étudiée.

Les concentrations en ions nitrites, bromures et phosphates sont inférieures aux limites de quantification. L'étude de l'influence du filtre sur les anions se portera par conséquent sur ceux initialement présent dans l'eau potable étudiée (chlorure, sulfate et nitrate).

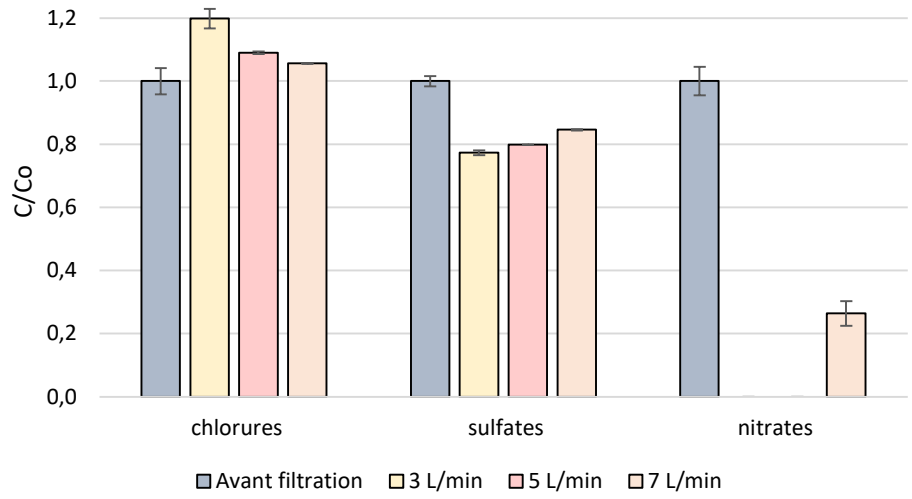


Figure 10: Evolution de la concentration en ions chlorure, sulfate et nitrate pour différents débits avant et après filtration

Sur la figure 10 on observe que les rapports C/C_0 en ions chlorure après filtrations sont supérieurs à 1 (➔ concentration après filtration > concentration avant filtration), ce qui suggère un relargage d'ion chlorure par le filtre. Ce phénomène peut s'expliquer par des interactions avec la résine échangeuse d'ions qui est présente dans la cartouche. Cette résine fonctionne sur un mécanisme d'échange entre les anions de l'eau et les ions Cl^- pouvant être fixés initialement sur la résine[35], comme détaillé dans la réaction (1) :

$$R - Cl + A^- \rightarrow R - A + Cl^- \quad (1)$$

Avec R un site de fixation de la résine et A^- un anion.

Lorsque l'eau traverse la résine, les anions présents dans l'eau peuvent remplacer les ions chlorures qui sont par la suite relargués dans l'eau, ce qui explique pourquoi la concentration en chlorures peut augmenter après filtration. On observe également une légère diminution du relargage avec l'augmentation du débit, ce qui peut s'expliquer par un temps de contact plus court entre l'eau et le filtre. Concernant les ions sulfates, les rapports C/C_0 sont inférieurs à 1 pour l'ensemble des débits, indiquant une rétention des sulfates par le filtre. La rétention est plus forte à faible débit et devient de plus en plus faible lorsque le débit augmente (passage de 20 à 15% de rétention). Enfin, les ions nitrates sont totalement éliminés pour les débits de 3 et 5 $L.min^{-1}$. A 7 $L.min^{-1}$, les nitrates sont observés à une concentration nettement inférieure à celle observée avant filtration (environ 70% de rétention). La

meilleure rétention des ions nitrates par rapport aux ions sulfates peut s'expliquer par leur taille. Bien que le sulfate soit plus chargé que le nitrate, son rayon hydraté est plus grand pouvant lui limiter son accès aux sites d'échange[36] (le sulfate, du fait de sa double charge, attire plus de molécules d'eau autour de lui ➔ gros rayon hydraté). Ces résultats montrent que le filtre se comporte différemment selon les espèces ioniques et que la rétention des anions est plus élevée à faible débit.

Pour conclure, l'ensemble des tests physico-chimiques menées (pH, chlore libre, anions) mettent en lumière les interactions entre l'eau et le filtre, révélant des comportements spécifiques selon les espèces étudiées. Le test sur le pH a montré une légère augmentation pour les premiers volumes d'eau, en lien avec le relargage d'ions OH^- par le charbon actif. Ce phénomène est dû à la présence résiduelle de HO^- à la surface du charbon (issus de son activation chimique), qui interagissent avec l'eau jusqu'à atteindre un équilibre. Un rinçage du filtre avant utilisation afin de stabiliser le pH est recommandé.

Concernant le chlore libre, les résultats montrent une neutralisation globalement stable quels que soient le débit et la concentration initiale. Cette stabilité s'explique par la cinétique rapide des réactions d'oxydoréduction entre le chlore ($HOCl/OCl^-$) et les sites réducteurs du charbon actif, limitant l'impact du temps de contact sur les taux de neutralisation.

L'analyse des anions (chlorures, sulfates, nitrates) révèle différents comportements selon les espèces. Les nitrates sont mieux retenus que les sulfates, ce qui pourrait s'expliquer par une différence de rayon hydraté (rayon hydraté nitrates > rayon hydraté sulfates) et de répartition de leurs charges. Les sulfates sont modérément retenus, avec une efficacité qui diminue à fort débit, montrant que le temps de contact influence la cinétique d'échange ionique. Les chlorures, en revanche, sont relargués, ce qui s'explique par leur présence initiale sur la résine.

Ces résultats montrent que le filtre a un impact modéré sur les paramètres physico-chimiques de l'eau. Ne perturbant que faiblement le pH après rinçage et ne retenant qu'une partie du chlore libre en solution (30%), sa capacité à retenir certains anions semble être le critère le plus questionnant. Toutefois, le relargage de chlorures et la rétention des sulfates observés ne sont pas suffisants pour modifier drastiquement leur concentration dans l'eau filtrée. De plus, les nitrates n'ayant pas de rôle important dans le fonctionnement de l'organisme, leur élimination par le filtre n'est pas problématique. Il serait néanmoins intéressant d'étendre cette étude sur d'autres anions et cations afin de vérifier l'innocuité du filtre sur l'apport en oligo-éléments essentiels pour une consommation à long terme.

B. Rétention du plomb

Pour estimer les capacités épuratoires du système sur les éléments traces métalliques, ses capacités de rétention sur le plomb Pb^{2+} ont été évaluées suivant le protocole décrit en V.D.2: Les résultats obtenus sont présentés Figure 11.

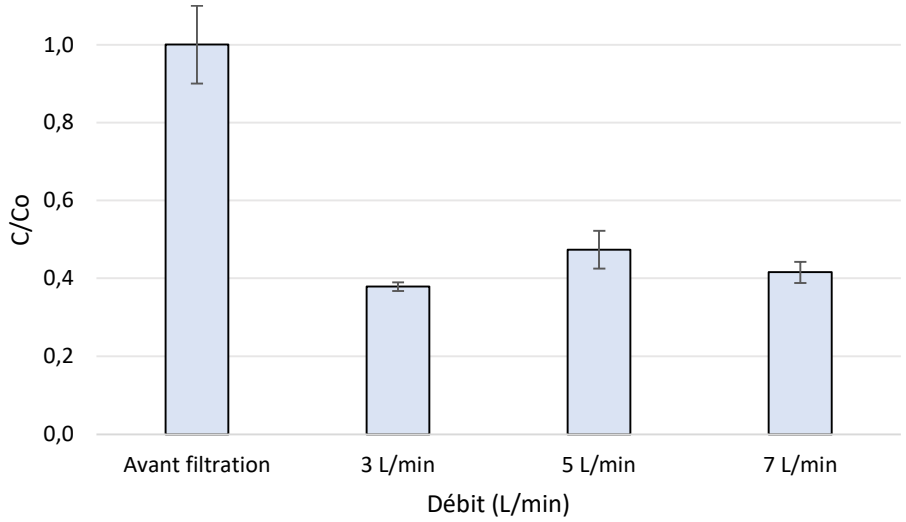


Figure 11: Variation de la concentration du plomb ($[Pb^{2+}]_0$ = 1 mg.L^{-1}) en fonction du débit

Quel que soit le débit utilisé, une rétention d'environ 60% du plomb Pb^{2+} est observée. En considérant les incertitudes sur les mesures, aucune tendance claire ou influence significative du débit sur la rétention du plomb n'est observée, ce qui tend à suggérer que la rétention du plomb par les filtres Opropre reste la même pour tout débit dans la gamme 3 à 7 L.min^{-1}.

La rétention du plomb par le filtre peut s'expliquer par les interactions ioniques entre les ions Pb^{2+}et les fonction carboxylates du charbon actif[37] [38].

Sachant cela, une hypothèse peut être formulée concernant l'absence d'influence du débit sur la rétention. Le fait que le plomb soit un ion monoatomique divalent pourrait favoriser la mise en place des interactions ioniques, augmentant sa cinétique de sorption sur le charbon actif et diminuant l'impact du temps de contact sur sa rétention.

C. Tests sur des micropolluants organiques

1) *Capacité de rétention*

Une évaluation générale des capacités de rétention du filtre sur les MPO a été menée suivant le même protocole que pour le plomb (VI.B).

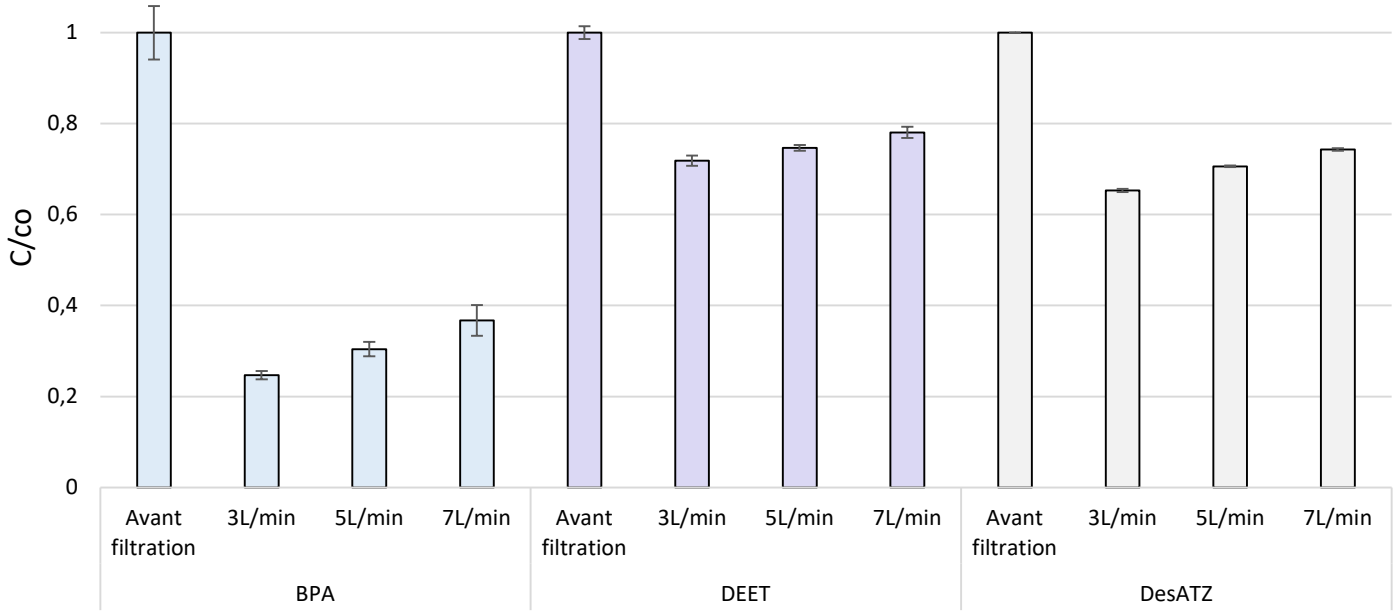


Figure 12 : Variation de la concentration de bisphénol A, DEET et déséthylatrazine ([MPO]$_0$ = 1 mg.L^{-1}) en fonction du débit

Sur la Figure 12, on observe que tous les composés sont partiellement retenus par le filtre, avec un taux de rétention variant d'environ 20 % à 80 %, selon le débit et le composé. Globalement, le bisphénol A est le mieux retenu, suivi par la déséthylatrazine, puis DEET.

L'analyse des résultats obtenus pour les trois micropolluants organiques (bisphénol A, DEET, déséthylatrazine) montre une diminution des concentrations des composés après filtration et une rétention influencée par le débit avec une efficacité légèrement plus grande à faible débit. Ces observations suggèrent que le temps de contact de l'eau et le charbon actif influence l'efficacité de rétention, ce qui nous pousse à formuler l'hypothèse que les interactions hydrophobes, cinétiquement lentes, sont à l'origine de l'adsorption des composés organiques étudiés. En effet, les trois composés possèdent des structures comportant des cycles aromatiques leurs donnant un caractère hydrophobe favorisant leur adsorption sur le charbon actif dont la surface est majoritairement apolaire (donc hydrophobe)[39]. Plus le composé est hydrophobe, plus il est censé avoir une affinité pour le charbon actif et donc être plus efficacement retenu. Cela peut être évalué à l'aide du log K_{ow} qui est une mesure indirecte de l'hydrophobicité d'un composé. Plus le log K_{ow} est élevé, plus la molécule est hydrophobe, et plus elle devrait être adsorbée efficacement. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé le taux de rétention des composés à 5 L.min^{-1} en fonction du log K_{ow} des trois micropolluants.

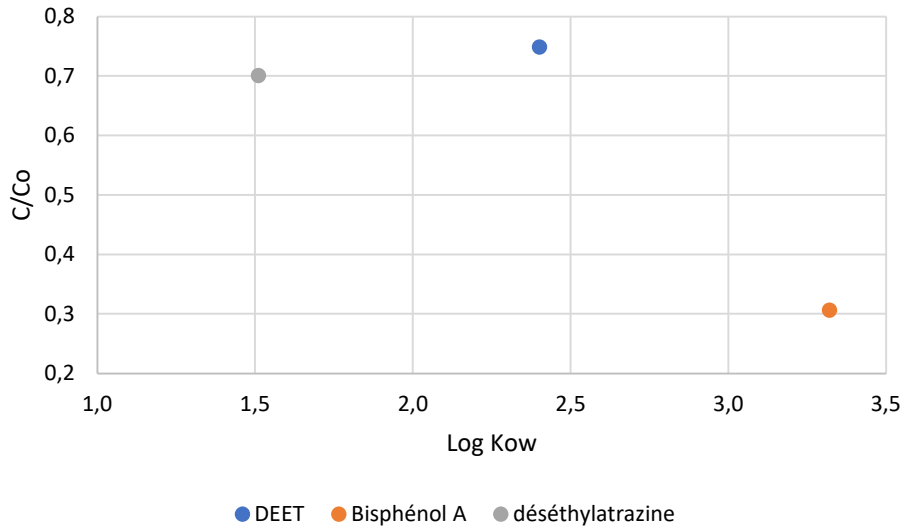


Figure 13: Graphique représentant l'évolution de la concentration après filtration (5 L.min^{-1}) en fonction du log Kow pour le bisphénol A, le DEET et le déséthylatrazine

La Figure 13 permet de constater qu'il n'y a pas de relation de linéarité entre la rétention et le log Kow. En effet, la déséthylatrazine, qui est la moins hydrophobe des trois (log K_{ow} ≈ 1,51), est mieux retenue que DEET (log K_{ow} ≈ 2,4). Cela suggère que d'autres mécanismes d'interaction interviennent en complément aux interactions hydrophobes. Ces interactions peuvent être expliquées par la structure chimique des composés.

La déséthylatrazine possède une fonction amine secondaire, lui permettant d'établir des liaisons hydrogène avec les groupements carbonyles et carboxyles présents à la surface du charbon actif, améliorant sa rétention. Elle peut aussi former des interactions π-π avec les cycles aromatiques du charbon actif, à travers son cycle triazine insaturé.

En plus de sa plus grande hydrophobicité (log Kow ≈ 3,32), le BPA présente deux groupements phénoliques lui permettant d'établir des interactions π-π et des liaisons hydrogènes, ce qui explique sa très bonne rétention.

À l'inverse, le DEET, bien qu'il soit plus hydrophobe que la déséthylatrazine, ne possède pas de groupements chimiques permettant l'établissement de liaisons hydrogènes. Des interactions π-π peuvent toutefois s'ajouter aux interactions hydrophobes, par la présence d'un cycle aromatique dans sa structure.

Ces résultats montrent que l'hydrophobicité ne suffit pas à prédire la rétention d'un micropolluant. La polarité de la molécule et la nature des groupements fonctionnels doivent également être pris en compte. En réalité, plusieurs mécanismes coexistent : interactions hydrophobes (liées à la nature hydrophobe du polluant), liaisons hydrogène (liées à la présence de groupes donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène), interactions π-π (liées à la présence de cycle aromatique sur le polluant et le charbon) et interactions ioniques (liées à la présence de groupes donneurs et accepteurs d'électrons)[40].

2) *Test de saturation*

Des tests de saturations ont été menés sur le bisphénol A et DEET suivant le protocole expliqué en (D-3).

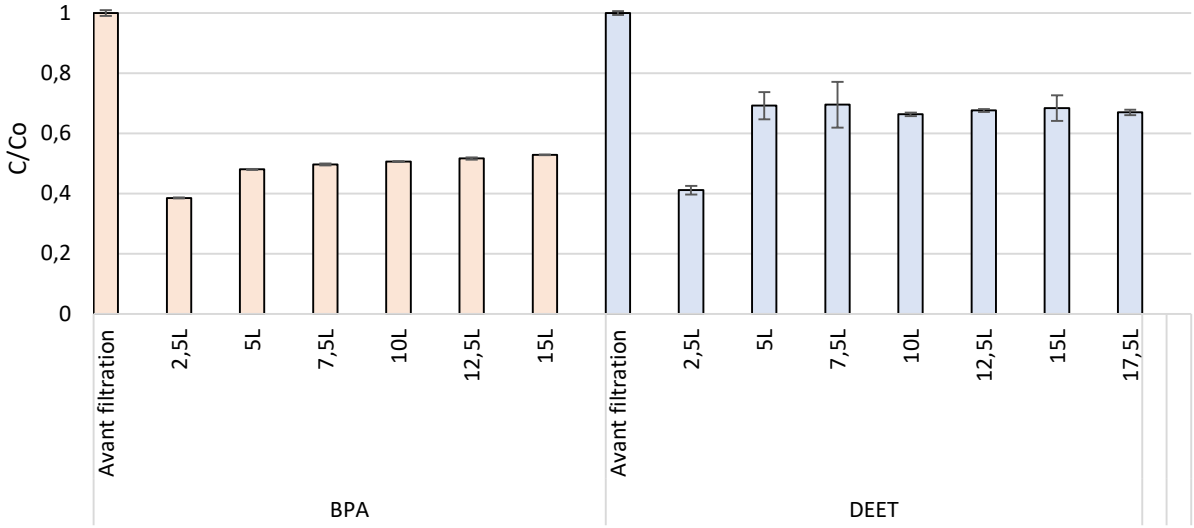


Figure 14: Variation de la concentration de bisphénol A et DEET ($[MPO]_0$ = 20 mg.L^{-1}) en fonction du volume d'eau filtré

Sur la Figure 14, la même tendance est observée pour les deux composés : la capacité de rétention est élevée lors des premiers volumes d'eau écoulés (environ 60 % pour les deux composés à 2,5 L), puis diminue brusquement dès 5 L. Pour le bisphénol A, la rétention chute à 50 % avant de se stabiliser, tandis que pour DEET, elle atteint environ 30 % puis elle se maintient ensuite. Cette stagnation observée à partir d'environ 5 L suggère que le filtre atteint un état de saturation.

Cette évolution permet d'estimer la durée de vie du filtre pour ces composés, en considérant le volume d'eau filtré avant que la rétention ne baisse. Un exemple de calcul est proposé ci-dessous :

Calcul des capacités de rétention du charbon actif avec les tests de saturations

⇒ Exemple du bisphénol A

Calcul de la capacité de rétention total en $mg.g^{-1}$:

$$C_{R\,tot} = \frac{V_{eau\ avant\ perte\ efficacité} * [MPO]_0 * \%_{rétention}}{m_{charb\quad actif\ filtre\ Opropre} * 100}$$

$$C_{R\,tot} = \frac{2{,}5\ L * 20\ mg.L^{-1} * 60\ \%}{250\ g * 100} = 0{,}12\ mg.g^{-1}$$

Ce qui veut dire que 0,12 mg de bisphénol A est neutralisé pour 1 g de charbon (idem pour DEET). Cette valeur est inférieure à ce qui a pu être trouvé sur d'autres types de charbons actifs dans de précédentes études (0,6 mg.g^{-1})[41] . Cette différence peut s'expliquer par les fortes différences de

capacités entre les charbons actifs et notre travail en conditions dynamiques réalistes qui n'est pas la manière usuelle avec laquelle les tests de saturation sont menés (conditions statiques).

Estimation de la durée de vie en années :

$$Durée\ de\ vie = \frac{C_{R\ tot} * m_{charb\quad actif\ filtre\ Opropre} * 1000}{[\Sigma MPO]_{moy} * Q_{moy}}$$

- $[\Sigma MPO]_{moy}$: Estimation d'une contamination par une somme de MPO se comportant comme BPA et/ou DEET (= 2 µg.L^{-1})
- Q_{moy} : Débit d'eau potable moyen annuel d'un foyer français moyen consacré à la consommation et à la cuisine (= 20 414 L.an^{-1} pour un foyer sans lave-vaisselle)

$$Durée\ de\ vie = \frac{0{,}12\ mg.g^{-1} * 250\ g * 1000}{2\ \mu g.L^{-1} * 20\ 414} = 0{,}7\ ans$$

Au vu des résultats obtenus, on peut estimer que le filtre conserve une efficacité optimale de rétention sur une durée allant de 6 mois à 1 ans, suggérant un changement de cartouche annuel ou biannuel afin de garantir une bonne performance du filtre.

D. Rétention de polluants éternels

Les capacités de rétention du filtre ont été évaluées sur PFOA et TFA par des analyses en LC-MS/MS.

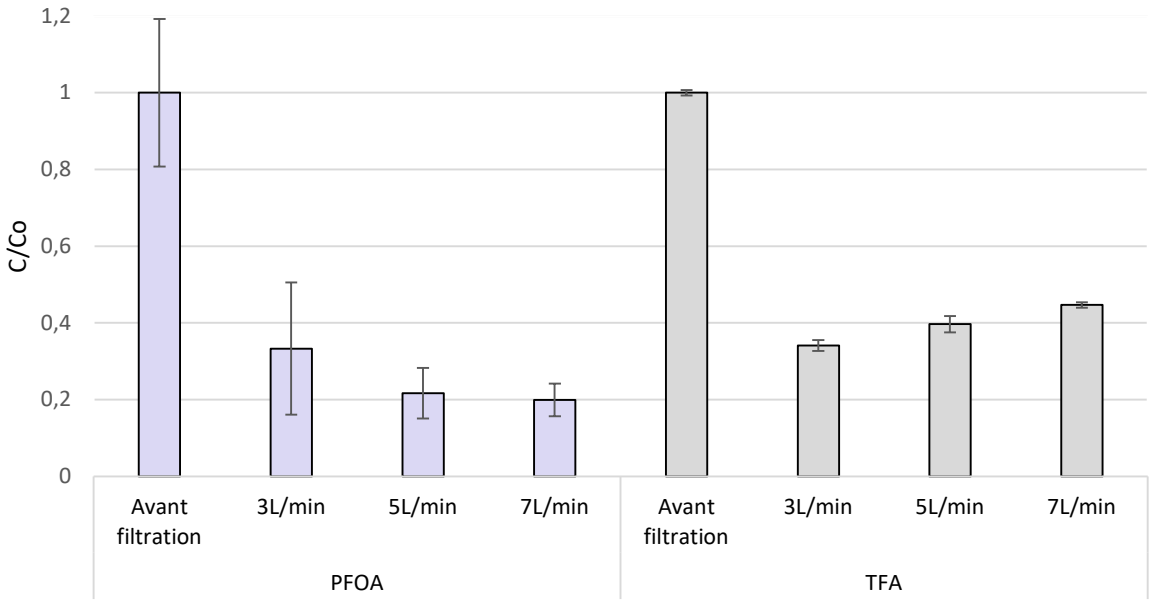


Figure 15 : Variation de la concentration de PFOA et TFA ($[PFAS]_0$ = 1 mg.L^{-1}) en fonction du débit

Sur la Figure 15, on observe pour les deux composés une bonne rétention globale, avec des taux allant de 60 % à 80 %, selon le débit appliqué.

Pour le TFA, on constate que la rétention diminue légèrement à mesure que le débit augmente, ce qui suggère que le temps de contact joue un rôle dans l'efficacité de la rétention. En revanche, pour PFOA, les incertitudes importantes rendent difficile l'interprétation d'un éventuel effet du débit sur la rétention. Ici, la rétention peut s'expliquer par le fait que TFA et PFOA portent un groupement carboxylique qui se retrouve sous forme d'ion carboxylate dans l'eau potable, leur permettant d'interagir avec la résine échangeuse d'ions (même mécanisme que pour les anions), via un échange anionique avec les ions fixés sur la résine (Cl^- ou OH^-)[42].

Afin de confirmer l'efficacité d'Opropre dans la rétention du TFA à des concentrations représentatives (µg – ng .L^{-1}), un essai supplémentaire a été réalisé à un débit de 5 L.min^{-1} avec $[TFA]_0 \approx 160$ µg.L^{-1}. Les résultats obtenus sont présentés Tableau VI. Dans ces conditions, les capacités de rétention du TFA par Opropre sont > 99%. Cela représente une augmentation de 39% en comparaison aux essais menés au même débit avec $[TFA]_0$ =1 mg.L^{-1}. Cette amélioration des capacités de rétention à plus faible concentration peut s'expliquer par l'augmentation du ratio sites de sorption disponibles / concentration en polluant, favorisant la rétention du TFA en conditions représentatives. Ce résultat tend à laisser supposer une efficacité du filtre équivalente voir améliorée à des concentrations représentatives.

	Avant filtration	Après filtration	Pourcentage de rétention
[TFA] (µg.L^{-1})	160 ± 10	1,5 ± 0,8	99,9

Tableau VII: Capacités de rétention du TFA par le filtre Opropre en conditions représentatives (débit = 5 l.min^{-1}, $[TFA]_0$ = 160 µg.L^{-1})

Conclusion

Les résultats obtenus montrent que, malgré quelques variations sur les paramètres physico-chimiques comme le pH, le chlore ou certains anions, l'utilisation du filtre n'a pas d'impact problématique sur la qualité globale de l'eau. Ces variations restent faibles et ne remettent pas en cause la conformité de l'eau potable après filtration. En ce qui concerne la rétention des micropolluants, le filtre s'est révélé globalement efficace. Les composés testés ont été retenus à des pourcentage de rétention variables, allant de 20 à 80% selon leur nature chimique, avec de meilleures performances à faible débit. Cela montre que le temps de contact avec le filtre influence l'efficacité de rétention sans en changer l'ordre de grandeur. Les PFAS comme PFOA et TFA ont également été bien retenus même si une légère baisse de l'efficacité a été observée avec l'augmentation du débit concernant TFA. Le plomb, quant à lui, a été retenu à environ 60 % indépendamment du débit. Enfin, les tests de saturation ont montré une diminution de l'efficacité de rétention, ce qui a permis d'estimer une durée de vie du filtre entre 6 mois et 1 an en conditions d'usage domestique.

Pour aller plus loin, il serait pertinent d'approfondir l'étude en analysant une gamme plus large de micropolluants organiques afin de mieux comprendre le comportement du filtre face à d'autres structures chimiques. Il serait également utile de vérifier que le filtre n'a pas d'impact sur la concentration en cations. Enfin, réaliser ces tests à des concentrations plus faibles (plus proches de celles retrouvées dans l'eau potable) permettrait d'évaluer l'efficacité du filtre dans un contexte plus réaliste.

Bibliographie

(1) *Les micropolluants dans l'eau, d'où viennent-ils ? Et comment agir ? | Agence de l'eau Adour-Garonne*. https://eau-grandsudouest.fr/usages-enjeux-eau/eau-grand-sud-ouest/micropolluants-dans-eau-ou-viennent-ils-comment-agir (accessed 2025-06-14).

(2) Sythèse_colloque_micropolluants.Pdf. https://eau-grandsudouest.fr/sites/default/files/2022-07/Syth%C3%A8se_colloque_micropolluants.pdf (accessed 2025-06-14).

(3) Duboua-Lorsch, L. *Study: Micropollutants have "significant potential impact" on water ecosystems, human health*. Euractiv. https://www.euractiv.com/section/agriculture-food/news/study-micropollutants-have-significant-potential-impact-on-water-ecosystems-human-health/ (accessed 2025-06-14).

(4) Chohan, A.; Petaway, H.; Rivera-Diaz, V.; Day, A.; Colaianni, O.; Keramati, M. Per and Polyfluoroalkyl Substances Scientific Literature Review: Water Exposure, Impact on Human Health, and Implications for Regulatory Reform. *Rev. Environ. Health* **2021**, *36* (2), 235–259. https://doi.org/10.1515/reveh-2020-0049.

(5) *Part de la population alimentée par une eau conforme au regard des pesticides en 2021*. Eaufrance. https://www.eaufrance.fr/chiffres-cles/part-de-la-population-alimentee-par-une-eau-conforme-au-regard-des-pesticides-en-2021 (accessed 2025-06-14).

(6) *Micropolluants de l'eau*. Sénat. https://www.senat.fr/rap/r23-089/r23-089.html (accessed 2025-06-14).

(7) *Part des eaux souterraines dans les prélèvements d'eau à destination de la consommation humaine en 2020*. Eaufrance. https://www.eaufrance.fr/chiffres-cles/part-des-eaux-souterraines-dans-les-prelevements-deau-destination-de-la-consommation (accessed 2025-06-14).

(8) *La pollution, la surexploitation et le changement climatique menacent la pérennité des ressources en eau en Europe*. European Environment Agency. https://www.eea.europa.eu/fr/highlights/la-pollution-la-surexploitation-et (accessed 2025-06-14).

(9) Lyon, G. *Eau/6 - La qualité de l'eau potable | Millénaire 3*. https://millenaire3.grandlyon.com/dossiers/2022/l-eau-1-3-neuf-fiches-sur-les-enjeux-fondamentaux/eau-6-la-qualite-de-l-eau-potable?utm_source=chatgpt.com (accessed 2025-06-14).

(10) *Conformité microbiologique de l'eau au robinet (Indicateur P101.1) | Observatoire Sispea*. https://www.services.eaufrance.fr/indicateurs/P101.1?utm_source=chatgpt.com (accessed 2025-06-14).

(11) Rapport d'expertise.

(12) *Eau-Evolution: Voir l'état des eaux*. https://eau-evolution.fr/doc/articles.php?lien=eau_atrazine_dea_conta_riviere_interdi_pesticide (accessed 2025-06-14).

(13) *Atrazine et ses métabolites | INSPQ*. Institut national de santé publique du Québec. https://www.inspq.qc.ca/eau-potable/atrazine (accessed 2025-06-14).

(14) Veillerette, F. Présence de Pesticides perturbateurs endocriniens suspectés dans les eaux de surface en France.

(15) Klementová, Š.; Hornychová, L.; Šorf, M.; Zemanová, J.; Kahoun, D. Toxicity of Atrazine and the Products of Its Homogeneous Photocatalytic Degradation on the Aquatic Organisms Lemna Minor and Daphnia Magna. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2019**, *26* (26), 27259–27267. https://doi.org/10.1007/s11356-019-05710-0.

(16) *Répulsifs anti-insectes au DEET - Cancer FactFinder*. https://cancerfactfinder.org/fr/produits-de-consommation/repulsifs-anti-insectes-au-deet/ (accessed 2025-06-14).

(17) Tp185-C6.Pdf. https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp185-c6.pdf (accessed 2025-06-14).

(18) *UVED - Cours*. https://uved.univ-nantes.fr/GRCPB/sequence3/html/chap2_part17_1.html?utm_source=chatgpt.com (accessed 2025-06-14).

(19) *Bisphénol A et effets sur la santé • Cancer Environnement*. Cancer Environnement. https://www.cancer-environnement.fr/fiches/expositions-environnementales/bisphenol-a/ (accessed 2025-06-14).
(20) L'eau potable des Parisiens et des Européens contaminée par un « polluant éternel » non surveillé. July 10, 2024. https://www.lemonde.fr/planete/article/2024/07/10/l-eau-potable-des-parisiens-et-des-europeens-contaminee-par-un-polluant-eternel-non-surveille_6248295_3244.html (accessed 2025-06-14).
(21) Nascimento, R. A.; Nunoo, D. B. O.; Bizkarguenaga, E.; Schultes, L.; Zabaleta, I.; Benskin, J. P.; Spanó, S.; Leonel, J. Sulfluramid Use in Brazilian Agriculture: A Source of per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) to the Environment. *Environ. Pollut. Barking Essex 1987* **2018**, *242* (Pt B), 1436–1443. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.122.
(22) *PFAS dans l'eau : solutions efficaces pour une eau plus saine | Culligan*. https://www.culligan.fr/conseils/pfas-eau-eliminer-polluants-eternels-eau-potable/ (accessed 2025-06-14).
(23) PFAS : le polluant éternel TFA contamine aussi les eaux minérales en bouteille. December 4, 2024. https://www.lemonde.fr/planete/article/2024/12/04/pfas-le-polluant-eternel-tfa-contamine-aussi-les-eaux-minerales-en-bouteille_6428664_3244.html (accessed 2025-06-14).
(24) *Lead poisoning - Global*. https://www.who.int/health-topics/lead-poisoning (accessed 2025-06-14).
(25) Levin, R.; Brown, M. J.; Kashtock, M. E.; Jacobs, D. E.; Whelan, E. A.; Rodman, J.; Schock, M. R.; Padilla, A.; Sinks, T. Lead Exposures in U.S. Children, 2008: Implications for Prevention. *Environ. Health Perspect.* **2008**, *116* (10), 1285–1293. https://doi.org/10.1289/ehp.11241.
(26) Marasinghe Wadige, C. P. M.; Taylor, A. M.; Maher, W. A.; Ubrihien, R. P.; Krikowa, F. Effects of Lead-Spiked Sediments on Freshwater Bivalve, Hyridella Australis: Linking Organism Metal Exposure-Dose-Response. *Aquat. Toxicol. Amst. Neth.* **2014**, *149*, 83–93. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.01.017.
(27) PubChem. *Desethyl atrazine*. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22563 (accessed 2025-06-14).
(28) *ICSC 0634 - BISPHÉNOL A*. https://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0634.htm?utm_source=chatgpt.com (accessed 2025-06-14).
(29) *Consommation d'eau - Bien s'équiper pour économiser l'eau au quotidien - Conseils - UFC-Que Choisir*. https://www.quechoisir.org/conseils-economies-d-eau-bien-s-equiper-pour-economiser-l-eau-au-quotidien-n4751/?utm_source=chatgpt.com (accessed 2025-06-13).
(30) Spencer, W.; Senanayake, G.; Altarawneh, M.; Ibana, D.; Nikoloski, A. N. Review of the Effects of Coal Properties and Activation Parameters on Activated Carbon Production and Quality. *Miner. Eng.* **2024**, *212*, 108712. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108712.
(31) *Quelle quantité de chlore y a-t-il dans l'eau qui coule au robinet ?* https://www.soualigapost.com/fr/actualite/37680/d%C3%A9cryptage/quelle-quantit%C3%A9-de-chlore-y-t-il-dans-leau-qui-coule-au-robinet (accessed 2025-06-17).
(32) Feng, Y.; Smith, D. W.; Bolton, J. R. Photolysis of Aqueous Free Chlorine Species (HOCl and OCl) with 254 Nm Ultraviolet Light. *J. Environ. Eng. Sci.* **2007**, *6* (3), 277–284. https://doi.org/10.1139/s06-052.
(33) Giles, M. A.; Danell, R. Water Dechlorination by Activated Carbon, Ultraviolet Radiation and Sodium Sulphite: A Comparison of Treatment Systems Suitable for Fish Culture. *Water Res.* **1983**, *17* (6), 667–676. https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90236-1.
(34) Committee, N. R. C. (US) S. D. W. An Evaluation of Activated Carbon for Drinking Water Treatment. In *Drinking Water and Health: Volume 2*; National Academies Press (US), 1980.
(35) Zimmermann, K.; Wright, J.; Bérubé, P.; Barbeau, B.; Mohseni, M. Biological Ion Exchange Capable of Sulphate-Based Secondary Ion Exchange during Long-Term DOC Removal. *Water Res.* **2021**, *196*, 117036. https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117036.
(36) Tsai, S.-W.; Hackl, L.; Kumar, A.; Hou, C.-H. Exploring the Electrosorption Selectivity of Nitrate over Chloride in Capacitive Deionization (CDI) and Membrane Capacitive Deionization (MCDI). *Desalination* **2021**, *497*, 114764. https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114764.
(37) (PDF) Adsorption of Pb 2+ Using Mesoporous Activated Carbon and Its Effects on Surface Modifications. *ResearchGate* **2025**.

(38) Atieh, M. A.; Bakather, O. Y.; Al-Tawbini, B.; Bukhari, A. A.; Abuilaiwi, F. A.; Fettouhi, M. B. Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2010**, *2010* (1), 603978. https://doi.org/10.1155/2010/603978.
(39) (PDF) A Study of the Influence of Hydrophobicity of Activated Carbon on the Adsorption Equilibrium of Aromatics in Non-Aqueous Media. *ResearchGate*. https://doi.org/10.1023/A:1026271830072.
(40) Jeirani, Z.; Hui Niu, C.; Soltan, J. Adsorption of Emerging Pollutants on Activated Carbon.
(41) Vedeau, I.; WONG WAH CHUNG, P. Evaluation Des Capacités de Rétention Du Cuivre, Du Chlorothalonil et de PFAS Par Les Composants Des Filtres Opropre Onyx, Rubis et Turquoise.
(42) Dixit, F.; Dutta, R.; Barbeau, B.; Berube, P.; Mohseni, M. PFAS Removal by Ion Exchange Resins: A Review. *Chemosphere* **2021**, *272*, 129777. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777.