

Le traitement des eaux de consommation : la nécessité d'une recherche en chimie de l'eau

Needs for research in water chemistry
in drinking water treatment

B. LEGUBE^{1*}, R. DESJARDINS² et M. DORÉ¹

SUMMARY

The main purpose of this paper is to demonstrate that a better understanding of chemical reactions and a better technologies development for the drinking water treatment absolutely needs research in water chemistry. In order to reach this objective, two examples of recent fundamental research works in water chemistry and one example of research applied to drinking water treatment have been selected.

The first one concerns a fundamental research on characterization and analysis of natural organic matter. Nowadays, the main analytical tools used for quantification of NOM are DOC (BDOC for the biodegradable fraction) and UV-absorbance. However, a better knowledge of NOM would be useful to predict water quality and determination of doses of some treatment chemicals, such as coagulants and oxidants. This paper presents some data about (i) NOM fractionning by XAD macroporous resins and relationship between UV-absorbance and ¹³C-NMR, and (ii) study of chlorination of the isolated fractions. Based on these results, one can suppose that aquatic NOM could be soon easily fractionnated and characterized by simples analytical tools. However, many research works are still necessary, particularly on the field of relationships between data of "heavy" analytical tools (¹³C-NMR, pyrolysis/GC/MS, etc.) and more simple others (UVA/DOC, BDOC, fluorescence etc.).

The second paragraph of the paper relates oxidation mechanisms by hydroxyl radicals. In ozonation of drinking water, currently applied in the drinking water treatment, OH radicals production is a necessary consequence, considered as the main action of ozone by some authors. So, disinfection quality, bromate production, BDOC formation, pesticides removal will never be entirely understood as long as hydroxyl radicals participation in ozonation processes

1 Laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement, UPRESA CNRS, 6008 École supérieure d'ingénieurs de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France.

2 Chaire industrielle de l'eau potable, Département de génie civil, géologique et des mines, CP 6079, Succ. A, Montréal, Québec, Canada.

* Correspondance.

will not be really cleared up. To illustrate this purpose, the example of ozonation of a free aminoacid (glycine) by molecular ozone and by OH radicals is shown. Oxidation by "pure" OH radicals, produced by radiolysis, as compared to oxidation by molecular ozone, (at acidic pH in the presence of radical scavengers) shows that two mechanisms are really different. So, some works published some years ago, mixed up the two pathways. Such mechanisms on aminoacids oxidation should allow to understand some more descriptive data on water disinfection and pesticides oxidation.

The third example concerns the changes of water quality during ozone/GAC treatment. It is well known that ozonation of naturel waters leads to an enhancement of water biodegradability, in terms of BDOC increase. So, if this BDOC is not removed in the plant, it can be the origin of bacteria regrowth in distribution system. The solutions are either to include, after ozonation step, a biological treatment step on activated carbon (BAC), or to increase chlorination doses applied in final disinfection. The effects of BAC treatment on BDOC and ozonation by-products removals, in the case of the drinking water treatment plant of Sainte-Rose (City of Laval, Quebec, Canada), are described. Finally, taking into account the cost of such a process, the last paragraph of this paper gives some recommandations for conception on BAC treatment.

As for general conclusion, some new research topics in water chemistry for the drinking water treatment are enumerated and some ideas about organization and development of applied and fundamental researches in water chermistry for the drinking water treatment, are given.

Key-words: research, water chemistry, NOM, chlorination, ozonation, hydroxyl radicals, BDOC, GAC.

RÉSUMÉ

L'objectif principal de cet article est de montrer que les travaux de recherche en chimie de l'eau sont absolument nécessaires à la compréhension des phénomènes régissant la qualité des eaux de consommation produites et distribuées, ainsi qu'au développement de technologies innovantes dans le domaine du traitement de ces eaux. Pour l'atteindre, il a été choisi de présenter trois exemples des recherches menées à l'Université de Poitiers et à l'École Polytechnique de Montréal : deux exemples de recherche fondamentale, sur les matières organiques naturelles et sur les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyle et un exemple de la recherche d'application, sur l'évolution de la qualité de l'eau lors de son traitement biologique par ozonation couplée à la filtration sur charbon actif en grains.

Mots clés : recherche, chimie de l'eau, MON, Chloration, ozonation, radicaux hydroxyle, CODB, CAG

1 – INTRODUCTION

Dans la première moitié du XX^e siècle, quelques chercheurs célèbres ont établi des lois et des principes fondamentaux qui servent encore aujourd'hui à la conception des procédés de traitement des eaux de consommation. Les exemples sont nombreux, et sans être exhaustifs rappelons pour mémoire :

– le modèle DLVO (Derjagin, Landau, Verwey et Overbeek) et celui de Smoluchowski pour la coagulation floculation ;

- la loi de Stokes, le concept de la vitesse de Hazen et les théories de Coe et Cleverger et de Kynch pour différents types de décantation ;
- le modèle de Darcy pour la filtration en profondeur et en surface ;
- les isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption ;
- la loi de Nernst pour l'oxydation et celle de Chick pour la désinfection, etc.

Plus récemment, d'autres travaux remarquables ont permis d'avancer considérablement dans ce domaine. Pour ce qui concerne la chimie des oxydants et des sous-produits d'oxydation, qui sont à la base des exemples présentés dans cet article, on peut citer :

- les mécanismes de formation du chloroforme à partir des méthyl-cétones et du résorcinol (nombreux auteurs dont principalement Rook et Bellar, en 1974) ;
- les mécanismes d'action et de décomposition de l'ozone dans l'eau (nombreux travaux de Hoigné de 1975 à 1983) ;
- les mécanismes d'oxydation de l'atrazine par l'ozone et par les radicaux hydroxyle (plusieurs auteurs) ;
- le mécanisme de formation des bromates (plusieurs auteurs dont principalement Haag et Hoigné en 1983).

La recherche fondamentale et appliquée est-elle aujourd'hui suffisante ? Probablement pas. En France, lors de ces dernières décennies, les organismes institutionnels (Ministères, CNRS, etc.) ainsi que la Communauté Européenne supportent financièrement des travaux sur les grands phénomènes environnementaux et par suite, sur le milieu naturel. De plus, les sociétés de traitement d'eaux, longtemps partenaires privilégiés des équipes universitaires spécialisées dans le traitement des eaux, ont d'une part développé leurs propres centres de recherche et développement, et d'autre part, axé leur partenariat avec les équipes de recherche publiques sur l'efficacité des procédés et non sur les mécanismes mis en jeu. Si bien que fréquemment les données publiées reposent sur des faits essentiellement empiriques et sur des accumulations de résultats qui sont loin d'être totalement exploités et compris. Par exemple, la recherche sur certains procédés de traitement est souvent interrompue dès que l'efficacité ou l'inefficacité du procédé a été montrée à partir de quelques cas. Un autre exemple est celui des modèles prédictifs de l'évolution de la qualité des eaux en cours de traitement, qui sont généralement stochastiques, ce qui les rend évidemment peu applicables aux cas extrêmes, ce pour quoi ils ont été initialement prévus.

L'objectif principal de cet article est avant tout de montrer que les travaux de recherche sont absolument nécessaires tant à la compréhension des phénomènes régissant la qualité des eaux produites et distribuées, qu'au développement de technologies innovantes. Pour l'atteindre, nous avons choisi d'illustrer notre propos par trois exemples des recherches menées à Poitiers et à Montréal : deux exemples de recherche fondamentale, sur les matières organiques naturelles et sur les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles générés par les procédés avancés d'oxydation et un exemple de la recherche d'application, sur l'évolution de la qualité de l'eau lors de son traitement biologique par ozonation couplée à la filtration sur charbon actif en grains. D'autres exemples de recherche sur la chimie de l'eau en pays francophones auraient pu être utilisés.

2 – LA CARACTÉRISATION DES MATIÈRES ORGANIQUES NATURELLES AQUATIQUES (MON)

2.1 Problématique

Les MON aquatiques sont issues principalement de la décomposition des végétaux et des micro-organismes. Leur origine est soit strictement aquatique ou autochtone, soit terrestre ou allochtone après transport hydrique par ruissellement ou par infiltration. Les MON représentent en fait, la quasi totalité de la matrice organique dissoute (COD) des eaux naturelles, majoritairement de nature polymérique. Elles ne sont pas identifiées précisément dans les normes de qualité d'eau potable, mais elles participent d'une manière prépondérante aux valeurs des paramètres couleur, saveur et oxydabilité au KMnO_4 . En outre, les incidences de la présence de MON sur les autres paramètres de qualité des eaux de consommation sont nombreuses. En effet, la réactivité des MON avec le chlore se traduit par une forte demande (ou consommation) de ce réactif et une formation très significative de produits organo-halogénés (TOX) principalement chlorés (LEGUBE *et al.*, 1990). Une des conséquences de la formation des sous-produits organo-chlorés est l'apparition de goûts et d'odeurs, une autre conséquence est la toxicité potentielle que présentent certains de ces sous-produits dont particulièrement ceux qui ne sont pas analysés (lactones chlorées EX et EMX). De plus, la teneur en MON dans l'eau distribuée est un élément prépondérant sur l'évolution de la qualité de l'eau en réseau puisque sa présence peut entraîner un développement des bactéries non pathogènes ou biofilm, qui se fixent rapidement, quelle que soit la nature du matériau, et qui peuvent conduire à la dégradation (ou modification) de nombreux paramètres de l'eau dans le réseau de distribution. Les outils actuellement utilisés pour mesurer les concentrations de MON dans les eaux sont l'analyse du COD, de l'absorbance UV et pour sa fraction biodégradable, du CODB. Or, une meilleure connaissance et analyse des MON seraient indispensables à tout calcul de taux de traitement, prédiction de qualité d'eau, voire dimensionnement de procédés, ce qui nécessite la mise en œuvre de recherche fondamentale utilisant des outils analytiques de haute technicité.

2.2 L'extraction par fractionnement, une possibilité de spéciation des MON

Les connaissances acquises sur les MON résultent en grande partie de travaux conduits à partir de fractions isolées principalement par l'utilisation de résines macroporeuses adsorbantes non ioniques, de type XAD-8 et XAD-4 (THURMANN et MALCOLM, 1981 ; LEENHER, 1981). Le terme « substances humiques » trouve dans cette méthode une définition plus scientifique, c'est la fraction majoritaire des substances adsorbées sur résine XAD-8 à pH 2 pour un facteur de capacité donné (k' compris entre 0,01 et 0,5), puis éluable par la soude à pH 12 dans des conditions bien définies. Cette fraction comprend les acides humiques et les acides fulviques. La fraction non éluee par la soude est appelée hydrophobes neutres. Une partie des composés non adsorbés sur résine XAD-8 peut être adsorbée à pH 2 sur résine XAD-4. La fraction éluee de la résine XAD-4, par la soude à pH 12, est appelée « acides hydrophiles » ou « transphiliques acides », la partie adsorbée non éluable par la soude, « transphiliques neutres ». La dernière fraction non adsorbée sur XAD fait actuellement l'objet d'études approfondies après extraction par évaporation rotative ou osmose inverse suivie d'un dessalement. La figure 1 présente un synoptique simplifié de cette méthode de

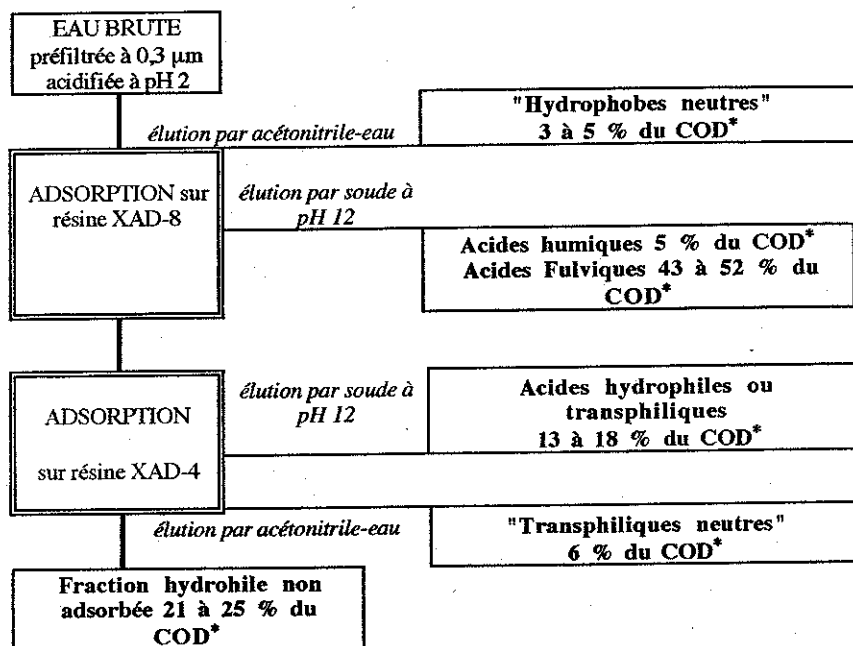


Figure 1 Schéma synoptique simplifié du fractionnement des MON par utilisation des résines adsorbantes XAD.
(* exemple de résultats obtenus sur l'eau d'Appremont, Vendée-France, d'après MARTIN, 1995.)

*Simplified schema of NOM fractionning by using macroporous XAD resins.
(* example of results obtained with raw water of Appremont, Vendée-France,
from MARTIN, 1995.)*

fractionnement. Les différentes fractions obtenues par cette méthode sont sous forme de poudres lyophilisées, ce qui permet de mettre en œuvre plusieurs outils analytiques lourds directement sur la poudre ou sur une solution, comme les spectrométries UV, Fluorescence, IR et RMN ^{13}C (du solide), la pyrolyse CG/SM, et la détermination quantitative de quelques classes de monomères constitutifs (acides aminés, hydrates de carbone). Des bonnes corrélations linéaires ont été ainsi obtenues, à partir de nombreuses fractions de MON (MARTIN, 1995 ; CROUÉ *et al.*, 1997), par exemple entre la fluorescence et le carbone aromatique déterminé par RMN, l'absorbance UV et le pourcentage de polyhydroxy-aromatiques évalué par pyrolyse CG/SM. La figure 2 présente un exemple de corrélation.

2.3 L'étude de la chloration des fractions de MON, un outil prédictif de la réactivité des eaux avec le chlore

Comme précisé ci-dessus, les MON sont précurseurs de formation de composés organo-halogénés (TOX), qui sont pour moitié représentés par les trihalométhanes ou THM (CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3), les acides haloacétiques ($\text{CX}_n\text{H}_{(3-n)}\text{COOH}$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ et/ou Br), et autres haloacétonitriles et halocétone. La figure 3 montre en fait que pour chaque grande fraction isolée (acides humiques, acides fulviques et acides hydrophiles), le potentiel de formation de TOX

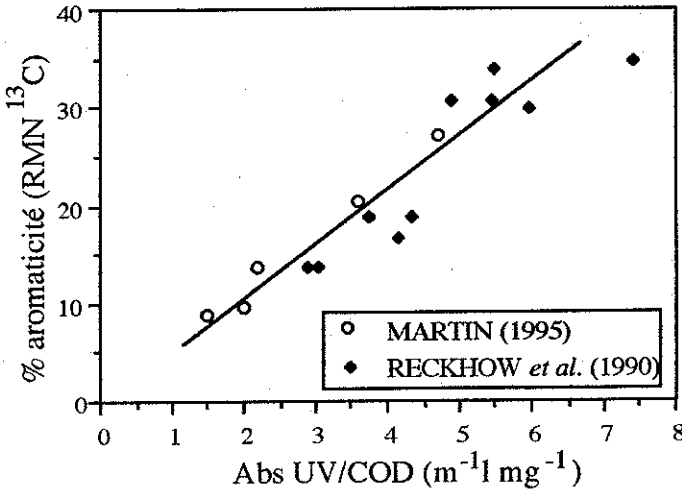


Figure 2 Corrélation entre l'aromaticité des acides humiques, fulviques et hydrophiles et l'absorbance UV (254 nm) rapportée au COD – (d'après RECKHOW et al., 1990 et MARTIN, 1995).

Relationship between aromaticity of humic, fulvic, hydrophilic acids and UV-absorbance (254 nm)/DOC – (from RECKHOW et al., 1990 and MARTIN, 1995).

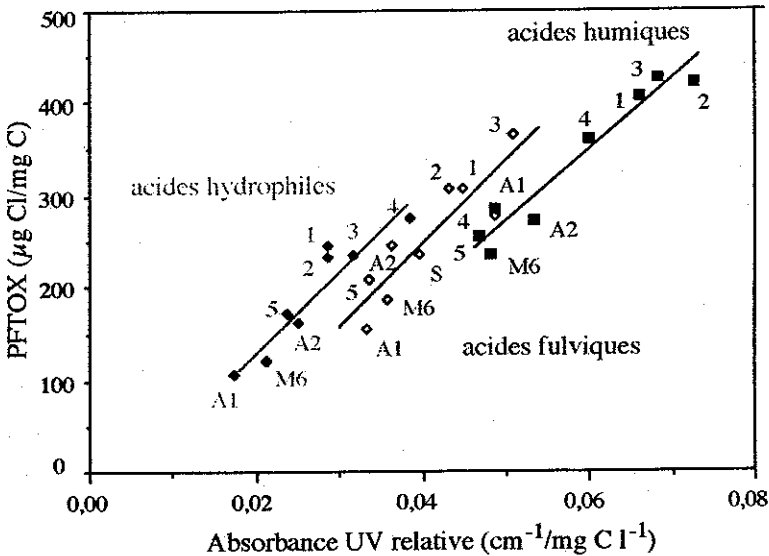


Figure 3 Corrélation entre les valeurs de PFTOX et d'absorbance UV (254 nm) rapportée au COD, pour différentes fractions de MON (d'après MARTIN, 1995). A₁, A₂ et M₆ : MON extraites d'eaux françaises, S : MON extraite aux USA, 1 à 5 : MON extraites en Norvège.

Relationship between organo-halides-formation-potential and UV-abs. (254 nm)/DOC, for various NOM fractions (from MARTIN, 1995).

A₁, A₂ and M₆ : NOM extracted from French waters, S : NOM from USA, 1 à 5 : NOM from Norway.

(déterminé dans des conditions données) est directement proportionnel à l'absorbance UV (rapportée au COD) de ces fractions, donc à la proportion de carbone aromatique (fig. 2). D'autres corrélations de ce type peuvent être établies à partir du PFTHM par exemple, ce qui est en parfait accord avec la réactivité connue des composés aromatiques polyhydroxylés avec le chlore (DORÉ, 1989).

Sur la base de ces quelques exemples, on peut donc supposer que l'on pourra bientôt facilement fractionner les MON contenues dans les eaux et analyser indirectement, par des outils simples comme l'absorbance UV ou la fluorescence, leur potentiel de formation de TOX, leur potentiel de consommation de réactifs (chlore, ozone, coagulants), ou encore leur adsorbabilité sur les charbons actifs, sur les membranes, etc. De nombreuses recherches sont encore nécessaires, particulièrement au niveau des corrélations entre l'analyse « lourde » et les capteurs disponibles (UV, fluorescence, COD, etc.), des méthodes de fractionnement des MON et du comportement des fractions vis-à-vis des réactifs de traitement des eaux.

3 – LES MÉCANISMES D'ACTION DE L'OZONE ET DES RADICAUX HYDROXYLE SUR LES FONCTIONS ORGANIQUES

3.1 L'ozone et le radical hydroxyle en traitement des eaux de consommation

Grâce aux travaux de Hoigné (ex. STAEHELIN et HOIGNÉ, 1985), suivis de nombreux autres aujourd'hui, il est parfaitement admis que l'ozone en milieu aqueux réagit avec des composés dits « initiateurs » pour produire des radicaux hydroxyles. Ces entités sont fortement oxydantes et non sélectives, c'est-à-dire qu'elles sont capables de réagir avec de très nombreux composés, y compris avec l'ion hydrogénéocarbonate très présent dans les eaux naturelles. Parmi les composés « initiateurs » connus, citons l'ion hydroxyde, le peroxyde d'hydrogène et certains composés organiques, dont l'acide glyoxalique (et autres produits du même type) qui, avec le peroxyde d'hydrogène, sont des produits de la réaction de l'ozone moléculaire sur les acides fulviques aquatiques (XIONG *et al.*, 1992). Il est donc vraisemblable que lors de l'ozonation des eaux de consommation, la production de radicaux hydroxyles soit inévitable. Elle est considérée par certains chercheurs comme l'action majoritaire de l'ozone. Or, la qualité de la désinfection des eaux de consommation par ozonation, la plus ou moins importante formation de bromates et de CODB, l'efficacité de l'ozone vis-à-vis de l'élimination des pesticides, sont autant de problématiques qui ne pourront être comprises que lorsque la chimie de l'ozone et du radical hydroxyle seront mieux connues.

3.2 Un exemple de recherche fondamentale : les mécanismes de réaction du radical hydroxyle sur quelques composés organiques azotés simples

Lors d'une étude récente sur l'oxydation de l'acide aminé glycine (BERGER, 1997), l'utilisation de deux procédés produisant des radicaux hydroxyles « propres », H_2O_2/UV et radiolyse au ^{60}Co , a permis de mettre en évidence la formation majoritaire d'ion ammonium en tant que sous-produit inorganique (fig. 4). Les mêmes travaux sur l'ozonation de la glycine en présence d'un piège à radicaux

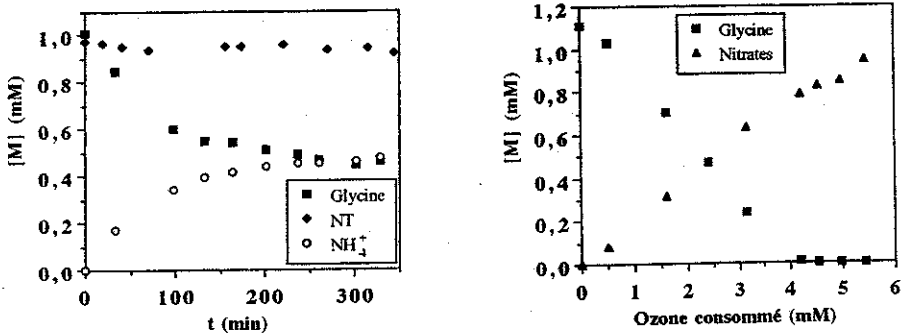


Figure 4

Évolution des ions ammonium et nitrate lors de l'oxydation de la glycine par les radicaux hydroxyles (gauche) et par l'ozone moléculaire (droite) (d'après BERGER, 1997).

Procédé H_2O_2/UV , Glycine = 1 mM, H_2O_2 = 2mM, pH = 8, présence d'oxygène.

Ozonation en présence d'hydrogénocarbonate (0,2 M) : Glycine = 1,1 mM, pH = 8,3.

Evolution of ammonia and nitrates in oxidation of glycine by hydroxyl radicals (left) and by molecular ozone (right) (from BERGER, 1997).

H_2O_2/UV process, Glycine = 1 mM, H_2O_2 = 2mM, pH = 8, in presence of oxygen.

Ozonation in presence of bicarbonate (0.2 M) : Glycine = 1.1 mM, pH = 8.3.

(pour inhiber l'action du radical hydroxyle) ont conclu sur la formation majoritaire d'ions nitrate (fig. 4). Cela signifie que les travaux antérieurement effectués sur l'ozonation des acides aminés, montrant la formation simultanée d'ions nitrates et ammonium, ne différenciaient pas l'action de l'ozone moléculaire de celle du radical hydroxyle. À partir de cette observation expérimentale, à partir d'autres résultats sur la nature des sous-produits organiques d'oxydation et les valeurs des constantes de vitesse, ainsi que des données de la littérature, le mécanisme prépondérant proposé pour l'ozonation de la glycine est une attaque électrophile de l'ozone moléculaire sur l'azote de la fonction amine (fig. 5). Pour le radical hydroxyle, il est proposé une attaque prédominante sur les atomes d'hydrogène placés en α de la fonction amine (fig. 5), conduisant entre autres à la formation possible de polymères. Un autre résultat extrait de ces travaux est celui de l'oxydation du groupe amide, qui montre que l'attaque du radical hydroxyle a lieu majoritairement sur le carbone en α de la fonction amide. Avec l'acétamide par exemple, la réaction se produit sur le groupement méthyle (BERGER, 1997).

3.3 Les mécanismes d'oxydation des composés azotés simples permettent d'expliquer quelques données descriptives

L'action des oxydants électrophiles, comme le chlore et l'ozone, sur les acides aminés permet de prévoir que leur réaction sur les structures peptidiques est majoritairement sur la fonction amine terminale. Cela conduit, comme montré par BIEBER et TREHY (1983) pour la chloration, à une probable dépolymérisation progressive du peptide, maillons par maillons. L'attaque du radical hydroxyle, moins sélective ne doit pas conduire à la même dépolymérisation. De plus, elle peut former des structures plus polymérisées. C'est peut-être une des causes du plus faible pouvoir désinfectant du radical hydroxyle comparé à l'ozone.

Dans un autre domaine d'application, l'utilisation de l'ozonation seule ou couplée au peroxyde d'hydrogène pour l'élimination des pesticides des familles des

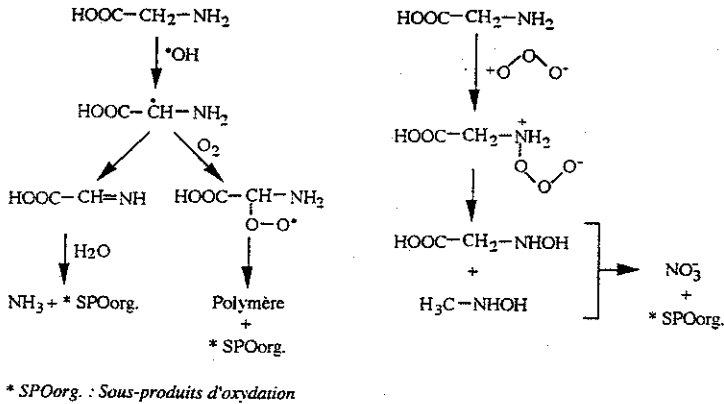


Figure 5 Mécanismes d'oxydation de la glycine par le radical hydroxyle (gauche) et l'ozone moléculaire (droite) (d'après BERGER, 1997 inspiré des travaux de WEEKS et GARRISSON, 1958, VON SONNTAG et SCHUCHMANN, 1991, LAPLANCHE et MARTIN, 1991).

Mechanisms of oxidation of glycine by hydroxyl radical (left) and molecular (right) (by BERGER, 1997 from the works of WEEKS and GARRISSON, 1958, VON SONNTAG and SCHUCHMANN, 1991, LAPLANCHE and MARTIN, 1991).

simazines et des urées substituées a été à l'origine de nombreux travaux portant sur l'identification des sous-produits d'oxydation (ex. DE LAAT *et al.*, 1995 ; ALLEMANE *et al.*, 1995). Dans le cas de l'atrazine, pesticide le plus présent dans les eaux françaises, la deséthylatrazine et la desisopropylatrazine sont systématiquement analysées comme sous-produits d'oxydation. La comparaison des constantes de vitesse (DE LAAT *et al.*, 1995) d'action de l'ozone moléculaire sur l'atrazine (2 à 10 L.mol⁻¹.s⁻¹) et des radicaux hydroxyle (1,7 à 2,6 10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹) montre sans ambiguïté que la dégradation de l'atrazine est due essentiellement au radical hydroxyle, même lors de l'ozonation seule. Les mécanismes présentés ci-dessus permettent de comprendre la formation de deséthylatrazine et de desisopropylatrazine, par attaque du carbone en α des fonctions azotées de l'atrazine.

4 – ÉVOLUTION DE LA QUALITÉ DE L'EAU LORS DU TRAITEMENT BIOLOGIQUE OZONE/CHARBON ACTIF

4.1 Problématique

Les réactions de l'ozone moléculaire ou des radicaux avec les substances contenues dans l'eau ainsi que les sous-produits formés ont été étudiées par de nombreux chercheurs. Mentionnons à titre d'exemple que l'ozonation de la matière organique naturelle conduit souvent à la formation d'aldéhydes de formate et d'oxalate. Ces sous-produits ne sont pas dangereux pour la santé humaine, par contre ils sont biodégradables. Ils peuvent donc favoriser la reviviscence de microorganismes dans les usines de traitement et dans les réseaux de distribution.

L'augmentation de la biodégradabilité du carbone organique dissous (COD) causée par l'ozonation a d'ailleurs été montrée par de nombreux chercheurs. La fraction biodégradable du COD est causée par une multitude de substances présentes en très faible concentration. Comme il n'est pas possible de mesurer avec précision et à faible coût chacune de ces substances, les chercheurs ont plutôt proposé des méthodes de mesure globales basées sur des bio-essais. Certaines méthodes mesurent le carbone organique dissous biodégradable (CODB). C'est la différence des COD mesurés avant et après une période de contact avec une culture mixte de bactéries libres (SERVAIS *et al.*, 1987) ou fixées (JORET et LÉVI, 1986). Une autre méthode est basée sur la consommation d'un substrat spécifique par des cultures pures de bactéries (VAN DER KOOIJ *et al.*, 1982).

Le CODB formé lors de l'ozonation, s'il n'est pas éliminé dans l'usine, peut être la cause de reviviscences bactériennes dans les réseaux de distribution. Afin d'éviter ce problème, il faut soit : (i) ajouter un traitement biologique (ozonation suivie d'une filtration sur charbon actif biologique) dans la chaîne de traitement ou bien (ii) augmenter la concentration du désinfectant, habituellement du chlore, à la sortie de l'usine. Un traitement biologique coûte cher, par contre il permet en tout temps d'éliminer le CODB formé lors de l'ozonation (MERLET *et al.*, 1992). D'un autre côté, la chloration pourrait permettre de contrôler à bon compte les reviviscences bactériennes mais cette dernière solution entraînerait la formation de sous-produits indésirables tels que les THM qui sont soupçonnés être cancérogènes.

Avant de recommander la construction de traitements biologiques, des recherches appliquées ont été faites dans le but de : (i) mieux documenter les avantages et les inconvénients d'un tel procédé de traitement, (ii) améliorer la conception du traitement biologique afin d'en réduire les coûts de construction.

4.2 Les effets d'un traitement biologique sur le CODB et les sous-produits d'oxydation

Afin de préciser les effets d'un traitement biologique, des campagnes d'échantillonnage, échelonnées sur une période de dix mois (avril à juin), ont été effectuées à l'usine Sainte-Rose (Ville de Laval, Canada). L'usine de traitement des eaux Sainte-Rose comprend les étapes de traitements suivantes : coagulation avec de l'alun dans un mélangeur rapide, floculation et décantation dynamique (Superpulsator), filtration rapide sur sable et anthracite, ozonation, filtration biologique sur charbon actif biologique, désinfection finale au bioxyde de chlore. Le but de ces campagnes était de montrer les effets des variations des caractéristiques des eaux brutes (température, composition de la matière organique, etc.) sur les performances du traitement biologique face à l'enlèvement du CODB, de la demande en chlore et des sous-produits d'oxydation. Les principales variables qui ont été mesurées sont : la demande en chlore, le potentiel de formation des trihalométhanes (THM), les composés organo-halogénés totaux (TOX), le carbone organique dissous (COD), l'azote ammoniacal, les bactéries hétérotrophes aérobies (BHA).

Cela a permis de montrer que l'enlèvement d'une fraction limitée de la matière organique (souvent moins de 20 % du COD) se traduit par une amélioration marquée de la qualité de l'eau. Les principaux résultats de ces projets de recherche ont été présentés dans un article synthèse (PRÉVOST *et al.*, 1991a). On y rapporte que : (i) la dose optimale d'ozone pour produire du CODB dans les eaux de

la rivière des Mille-Iles est d'environ 2 mg·L, (ii) des enlèvements de demande en chlore à court terme (4 heures de contact) se situant entre 50 et 60 % ont été observés durant l'hiver alors que la température des eaux est inférieure à 1 °C, (iii) l'enlèvement des PFTHM contenus dans les effluents des filtres sable-anthracite se situe entre 47 et 81 %, (iv) plus de 90 % des 50 à 90 µg·L de l'ammoniac contenu dans les effluents des filtres à sable et anthracite est éliminé par le traitement biologique. Un autre projet (BARIBEAU *et al.*, 1995), a permis de confirmer les effets de l'ozonation et de la filtration biologique sur la demande en chlore et sur quelques sous-produits de désinfection. Il a alors été observé que l'ozonation a peu d'effet sur la demande en chlore des effluents des filtres à sable et anthracite (enlèvements variants de 0 à 6 %). Par contre, la filtration biologique qui suit l'ozonation a permis d'enlever de 40 à 50 % de la demande en chlore. La quantité de chlore ajouté dans les échantillons était égale à deux fois la concentration de COD. Pour les mêmes conditions expérimentales, il a été observé que l'ozonation enlève de 48 à 60 % des THM et environ 39 % des TOX alors que la filtration biologique réduit les concentrations de THM de 20 à 34 % et de TOX d'environ 16 %.

L'enlèvement de la fraction biodégradable du COD (moins de 20 % du COD des eaux brutes de l'usine Sainte-Rose) permet d'améliorer la qualité de l'eau traitée de façon significative. Cette amélioration se traduit par de nombreux avantages au niveau de la distribution en réseau. En effet comme la demande en chlore est plus faible, il n'est plus nécessaire d'ajouter autant de chlore à la sortie de l'usine afin de maintenir un résiduel de chlore partout dans le réseau. Cette amélioration est causée par l'enlèvement de substances qui à la fois exercent une demande en chlore, sont des précurseurs de THM et qui sont biodégradables. La post désinfection sera alors plus efficace.

4.3 Critères de conception d'un traitement biologique

Un traitement biologique peut être installé à la suite de la filtration rapide sur sable ou sur sable et anthracite. Il y a alors deux étapes de filtration distinctes séparées par un poste de pompage qui sert à compenser les pertes de charge de la première étape de filtration. Afin de réduire les coûts d'un tel procédé, des études ont été faites dans le but de répondre aux questions suivantes : (i) Quelle est l'influence du type de charbon actif utilisé ? (ii) Quelle est l'influence de la vitesse de filtration ? (iii) Peut-on combiner les deux étapes de filtration ?

Les performances d'un filtre biologique sont directement liées à la quantité de biomasse fixée sur les grains de charbon et à son activité. Pour maximiser la quantité de biomasse fixée, il faut utiliser un matériau de support adéquat pour l'implantation et la protection de la biomasse. Des recherches ont été faites pour comparer les performances d'un charbon actif ayant une structure macroporeuse (10 à 100 µm) favorable au support bactérien plutôt qu'un charbon actif à structure microporeuse (< 0,1 µm) surtout adapté pour l'adsorption. La biomasse fixée sur le charbon des filtres pilotes a été mesurée par dénombrement après extraction du charbon par addition de pyrophosphate (PRÉVOST *et al.*, 1991). Les résultats obtenus montrent que la biomasse fixée est plus importante sur les grains de charbon macroporeux situés à la surface du filtre, soit dans les premiers 30 centimètres, que sur le charbon microporeux. Cette différence est plus prononcée en eau froide (1 °C), ce qui suggère l'importance d'un support optimisé en condition critique. Lors de ces mêmes essais, il a été observé que l'abattement de la demande en chlore (4 h) en eau froide et chaude est plus rapide dans les filtres

garnis de charbon macroporeux, ce qui s'explique par la plus grande capacité de support bactérien du charbon macroporeux.

Pour ce qui concerne l'influence de la vitesse de filtration, inférieure à 15 m/h, elle n'a pas d'effet sur le rendement des filtres biologiques relativement à l'enlèvement de la demande en chlore ou du CODB (DESJARDINS *et al.*, 1993). Filtrer à des vitesses élevées permet de réduire les coûts de structure des bâtiments et des filtres dans le cas des installations neuves et facilite la réfection des installations existantes. Les essais réalisés sur le pilote de l'usine Sainte-Rose ont montré que le rendement des filtres biologiques est plutôt déterminé par le temps de contact dans les filtres. Le temps de contact en fût vide (TCFV) requis pour abaisser le CODB ou la demande en chlore aux valeurs minimales varie selon le matériau filtrant utilisé. En eaux froides, un TCFV de 20 minutes est requis lorsque du charbon microporeux est utilisé (PRÉVOST *et al.*, 1990). Dans les mêmes conditions de température, un charbon macroporeux peut réaliser le même enlèvement en moins de 10 minutes. Cette réduction du TCFV est importante car elle permet de réduire de près de 50 % le coût d'achat du charbon actif et de diminuer significativement les coûts de structure des filtres biologiques.

L'utilisation d'un matériau de support bactérien permet de réduire l'épaisseur de matériau filtrant. Dans ces conditions, il devient possible de combiner les deux étapes de filtration. Il suffit alors d'ozoner l'effluent des décanteurs et de modifier les filtres à sable classiques en remplaçant une couche de sable par du charbon actif. Une telle configuration permet des économies de construction et d'exploitation importantes en éliminant une étape de pompage et l'installation d'une deuxième série de filtres. Des essais pilote ont été réalisés afin de répondre aux questions suivantes : (i) Les temps de contact nécessaires pour l'abatement de la demande en chlore, du CODB, de l'ammoniac et des pTHM sont-ils les mêmes en premier et en deuxième étage de filtration ? (ii) La présence de floccs dans les eaux décantées va-t-elle gêner la filtration biologique ? Les résultats d'essais pilote ont montré que même en eaux froides, les rendements d'une filière biologique bi-couche sont comparables à ceux d'une filière biologique à deux étapes de filtration. De plus il a été observé que les rendements de la filtration bi-couche, en termes de qualité globale (turbidité, etc.), d'évolution et de distribution des pertes de charge, se comparent favorablement à la filtration sable et anthracite.

5 - CONCLUSION GÉNÉRALE

Quels thèmes d'avenir pour la recherche en chimie de l'eau dans le domaine du traitement des eaux de consommation ? En chimie analytique, la caractérisation des MON et la quantification des fractions caractérisées est un exemple particulièrement révélateur, puisqu'il s'agit d'une part, d'une chimie difficile et relativement pauvre en données fondamentales, et d'autre part, d'une recherche dont les applications en matière de contrôle de qualité d'eau et de conduite d'unités de traitement sont très importantes. C'est sans aucun doute un thème d'avenir de la recherche en chimie de l'eau. D'autres exemples que celui des MON auraient pu être cités, en particulier ceux concernant les paramètres de qualité, comme les métaux, le bore, le fluor, les bromates, les pesticides et leurs sous-produits etc.,

où de nombreux progrès restent à faire, parfois encore au laboratoire, mais le plus souvent par utilisation de capteurs *in situ*. Ces capteurs sont actuellement peu développés, particulièrement dans leur utilisation en eaux souterraines où les besoins sont croissants.

En chimie des mécanismes de réactions mises en jeu dans les procédés de traitement, l'exemple de l'oxydation par les radicaux hydroxyle est un exemple parmi d'autres, qui a été choisi surtout pour son aspect fondamental. Cet exemple aurait pu d'ailleurs être utilisé pour illustrer un article similaire sur les réactions commandant l'évolution de certains micropolluants dans le milieu naturel, ou un article sur les technologies avancées d'oxydation appliquée à la dépollution des effluents industriels. Parmi les autres thèmes d'avenir de recherche fondamentale et appliquée en chimie dans ce domaine, citons :

- les mécanismes de coagulation-floculation et l'étude de coagulants et de floculants plus performants ;
- les cinétiques de consommation de désinfectant (chlore, ozone et dioxyde de chlore) par les eaux en cours de traitement et par tout matériau au contact de ces eaux ;
- les mécanismes et les cinétiques de formation des sous-produits de désinfection ainsi que leur évolution dans les réseaux ;
- l'étude des mécanismes d'élimination des polluants d'origine agricole dans les eaux souterraines, les nitrates et les pesticides, ainsi que d'éléments naturels gênants, le bore, l'arsenic, le sélénium, le fluor ;
- les mécanismes chimiques de rétention des micropolluants par les procédés à membrane, avec ou non participation des MON.

Notons que ces thèmes de recherche, bien que du ressort des chimistes de l'eau, concernent d'autres disciplines que la chimie, dont le génie des procédés, les biotechnologies, l'hydrogéologie, la microbiologie etc.

Une proposition pour organiser et développer la recherche fondamentale et appliquée dans ce domaine, en France : Malgré certains travaux publiés par quelques équipes, la recherche fondamentale n'est pas suffisante aujourd'hui en France, pour les raisons précisées en introduction de cet article, c'est-à-dire à cause du manque de coordination entre les équipes et de l'absence de financement suffisant. C'est pourtant en France que les sociétés de traitement des eaux de consommation sont les plus puissantes au Monde, peut-être trop importantes pour qu'elles puissent participer à la création et au financement d'un centre (ou d'un pôle) de recherche fondamentale et appliquée commun, comme le « Technologiezentrum Wasser » en Allemagne, le « KIWA N.V. » aux Pays-Bas, ou encore le « Water Research centre » en Grande-Bretagne, le « Studiecentrum voor Water » en Belgique. Cette solution est difficilement envisageable en France.

Reste la solution américaine de type « American Water Works Association Research Foundation », que les britanniques semblent utiliser également avec « UK Water Industry Research ». Il s'agit dans ce cas d'une sorte de fondation de recherche alimentée par des cotisations versées par les sociétés et autres distributeurs d'eau, lui permettant ainsi de participer au financement de recherches fondamentales et appliquées dans le domaine du traitement des eaux de consommation. Une organisation de ce type pourrait être initiée par des organismes institutionnels (CNRS, ministère de la Recherche, ministère de la Santé...), également financeurs, en collaboration avec les associations existantes. Le Groupe de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Épuration des Eaux (GRUTTEE), association regroupant plus d'une vingtaine d'équipes univer-

sitaires françaises, a une activité émergente dans ce domaine qui conduit à des financements en multi-partenariat de quelques programmes de recherche dont la réalisation est confiée à plusieurs laboratoires de recherche.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier vivement tous les chercheurs et directeurs de thèse impliqués dans les travaux présentés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALLEMANE H., PRADOS-RAMIREZ M., CROUE J.P., LEGUBE B., 1995. Recherche et identification des sous-produits d'oxydation de l'isoproturon par le système ozone/peroxyde d'hydrogène. *Revue des Sciences de l'Eau*, 8, 315-351.
- BARIBEAU H., PREVOST M., DESJARDINS R., LAFRANCE P., LEGUBE B., 1995. Effets de l'ozonation et de la filtration biologique sur la demande en chlore et sur les précurseurs de trihalométhanes et des composés organo-halogénés totaux. *Can. J. of Civil Eng.*, 22(5), 945-954.
- BERGER P., 1997. Étude du mécanisme d'action des radicaux hydroxyle sur différentes fonctions azotées en milieu aqueux dilué. Th. Doct. Univ. Poitiers, 158 p.
- BIEBER T.I., TREHY M.L., 1983. Dihaloacetonitriles in chlorinated natural waters. Dans *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, JOLLEY R.L., BRUNGS W.A. and CUMMING R.B., Eds. Ann Arbor Science Publishers Inc., MI USA, vol. 4, Book 1, 85-96.
- CROUE J.P., MARTIN B., LEFEBVRE E., DEGUIN A., LEGUBE B., 1997. Evolution of the humic/non humic distribution and its biodegradable fraction during drinking water treatment. *Revue des Sciences de l'Eau*, 2, 249-264.
- DE LAAT J., DORÉ M., SUTY H., 1995. Oxydation des s-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire - Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction. *Revue des Sciences de l'Eau*, 8, 23-42.
- DESJARDINS R., PREVOST M., COALLIER J., LAFRANCE P., 1993. Effect of preozonation on slow sand, slow activated carbon and on dual media sand and activated carbon filtration. Proceeding of the European Water filtration Congress, Ostende, 15-17.
- DORÉ M., 1989. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Technique et Documentation, Lavoisier, Paris.
- JORET J.C., LEVI Y., 1986. Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. *Trib. Cebedeau*, 39, 3-9.
- LAPLANCHE A., MARTIN G., 1991. Action de l'ozone sur les composés azotés moléculaires. Dans *Ozone et Ozonation des Eaux*, MASSCHELEIN W.J. Coordonateur, Éditions Techniques et Documentation-Lavoisier, Paris.
- LEGUBE B., XIONG F., CROUE J.P., DORÉ M., 1990. Étude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises. *Revue des Sciences de l'Eau*, 3, 399-424.
- LEENHEER J., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 578-587.
- MARTIN B., 1995. La matière organique naturelle dissoute des eaux de surface : fractionnement, caractérisation et réactivité. Th. Doct. Univ. Poitiers, 174 p.
- MERLET N., PREVOST M., MERLET Y., COALLIER J., 1992. Enlèvement de la

- matière organique dans les filtres CAB. *Revue des Sciences de l'Eau*, 5, 143-164.
- PREVOST M., DESJARDINS R., ARCOUETTE N., DUCHESNE D., COALLIER J., 1990. Étude de la performance de filtres à charbon actif biologique (CAB) en eaux froides. *Sciences et techniques de l'eau*, 23(1), 25-30.
- PREVOST M., DESJARDINS R., LAFRANCE P., 1991. Bilan sur le traitement biologique de l'eau potable. *Sciences et Techniques de l'eau*, 24(4), 311-319.
- RECKHOW D.A., SINGER P.C., MALCOLM R.L., 1990. Chlorination of Humic Materials: by-products formation and chemical interpretations. *Environ. Sci. Technol.*, 11, 478-482.
- SERVAIS P., BILLEN G., HASCOET M.C., 1987. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Wat. Res.*, 21(4), 445-450.
- STAEHELIN J., HOIGNE J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1206-1213.
- THURMAN E.M., MALCOLM R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 463-466.
- VAN DER KOOIJ D., VISSER A., HIJNEN W.A.M., 1982. Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon in Drinking Water. *J. Am. Water Works Assoc.*, 74(10), 540-545
- VON SONNTAG C., SCHUCHMANN H.P., 1991. The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 1229-1253.
- WEEKS B.M., GARRISON W.M., 1958. Radiolysis of aqueous solution of glycine. *Radiation Research*, 9, 291-304.
- XIONG F., CROUÉ J.P., LEGUBE B., 1992. Ozone Consumption by Aquatic Fulvic Acids Acting as Precursors of Radical Chain Reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 1059-1064.