

L'eau, sa purification et les micropolluants

Marina Coquery est directrice de recherche en chimie des eaux au Laboratoire d'analyses physico-chimiques des milieux aquatiques à l'Institut de recherche pour l'ingénierie de l'agriculture et de l'environnement (Irrstea¹). Elle aborde, en première partie de ce chapitre, la caractérisation de la pollution des milieux aquatiques en vue de leur purification.

Samuel Martin Ruel est responsable du département recherche et développement Assainissement et Environnement au Centre international de recherche sur l'eau et l'environnement (Cirsee) de Suez Environnement². Il travaille sur le traitement des eaux usées et sur la réduction des impacts des rejets sur les milieux aquatiques, sujet abordé dans la seconde partie de ce chapitre. Ici, la question de l'eau potable ne sera pas abordée.

1 La chimie pour mieux caractériser la pollution

1.1. Quelles substances trouve-t-on dans les eaux usées ?

Les eaux usées dans les milieux aquatiques contiennent divers types de polluants (**Tableau 1**), dont un premier groupe est constitué des

macropolluants. Il peut s'agir de matières en suspension, de matière organique ou des nutriments tels que les nitrates, qui vont être présents dans les eaux à des concentrations de l'ordre du milligramme par litre.

On trouve d'autre part des **micropolluants**, qui sont encore présents dans les eaux traitées, et se retrouvent ensuite dans les milieux naturels où elles sont déversées. Produits industriels, plastifiants,

1. www.irstea.fr

2. www.suez-environnement.fr

détergents, hydrocarbures, pesticides, cosmétiques, médicaments, de nombreux polluants issus des activités humaines sont ainsi présents à l'état de trace dans les milieux naturels (eaux de surface, eaux souterraines ou eaux dédiées à la consommation). Pour ces micropolluants, on descend à des échelles de concentration de l'ordre du microgramme voire du nanogramme par litre.

Ils peuvent être de nature *inorganique* comme les métaux (cadmium, plomb, cuivre, etc.), ou des métalloïdes tels que l'arsenic ou le mercure. On trouve par ailleurs des composés *organiques* tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques, qui sont produits principalement par les procédés de combustion au cours d'activités humaines. Ils sont envoyés dans l'atmosphère, avant de se redéposer sur les sols, puis se retrouvent dans les systèmes d'épuration. Parmi les composés organiques, on trouve également des com-

posés d'usages très courants comme les détergents (usage domestique ou industriel) ou les pesticides (utilisés en traitement des voiries ou des jardins notamment).

Tous ces micropolluants vont se retrouver dans les eaux naturelles, soit sous forme dissoute, soit associés aux particules en suspension. Comme nous allons le voir, la séparation entre ces deux phases est importante à considérer, car elle impactera la façon dont on va mesurer et analyser ces micropolluants afin d'obtenir des mesures de concentration dans les eaux qui soient fiables, répondant aux questions que l'on se pose : les niveaux de concentrations dans chacune des phases vont en effet dépendre de la nature du micropolluant considéré.

1.2. Le cadre réglementaire

Le cadre réglementaire de ces rejets de stations d'épuration est important en Europe avec la Directive

Tableau 1

Types de substances qui peuvent être présentes dans des eaux usées.

Macropolluants	Micropolluants	
	Organiques	Inorganiques
Matières en suspension, matière organique, nitrates, phosphates	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), phénols, plastifiants, solvants organochlorés, phtalates, détergents, pesticides, polychlorobiphényles, substances pharmaceutiques, hormones, nouveaux composés émergents, ...	Métaux et métalloïdes : Pb, Hg, Cd, Ni, Cu, Zn, As, Cr, Co, Fe, ...

Cadre sur l'Eau (DCE) depuis 2000, dont l'objectif est de préserver le milieu naturel en maîtrisant les effets causés par les activités industrielles et urbaines. Cette directive définit des substances chimiques prioritaires, qui sont celles définies comme les plus toxiques, autant pour l'environnement que pour l'homme. Elles sont aussi les plus présentes dans nos milieux aquatiques, et la directive impose de surveiller et de réduire leurs rejets. La DCE définit également des normes de qualités environnementales, désignées sous le sigle de NQE, qui sont des objectifs de concentration maximales dans les milieux naturels à atteindre d'ici 2015.

1.3. Origines des micropolluants

Où va-t-on chercher les micropolluants pour les mesurer, quelles en sont les origines ? Une partie provient du transfert depuis les systèmes d'assainissement : ils sont au départ issus des effluents de

l'eau domestique par temps sec, c'est-à-dire ce que nous produisons tous les jours en tant que consommateurs. Outre les détergents et autres produits que nous rejetons, il faut aussi mentionner les excréments *via* l'urine, par où sont évacués nombre de composés tels que les médicaments, dont la France est très consommatrice. À ce sujet d'ailleurs, des campagnes importantes sont menées pour diminuer la consommation en antibiotiques, dont les français sont les plus gros consommateurs.

L'autre source de pollution se trouve du côté des activités industrielles.

Et enfin, par temps de pluie notamment, le ruissellement de l'eau sur les surfaces urbanisées apporte par exemple des HAP et des métaux, que l'on va retrouver dans les systèmes d'assainissement.

Ces polluants arrivent vers les stations d'épuration avec deux sorties possibles : l'une part vers les effluents et l'autre vers les boues (**Figures 1 et 2**).

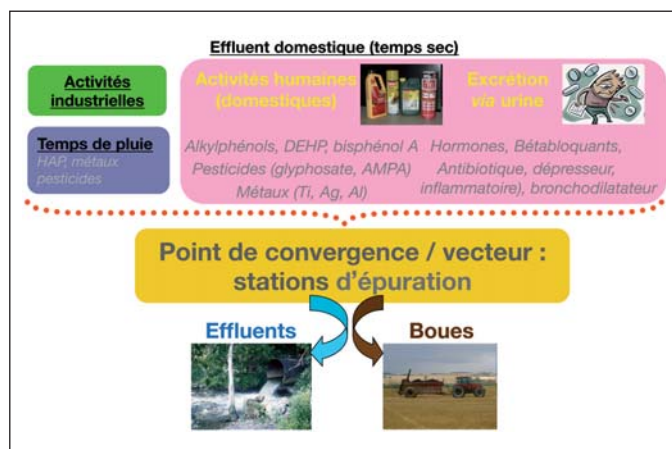


Figure 1

Origines des apports en micropolluants dans les systèmes d'assainissement des eaux.

Figure 2

Station d'épuration de type biologique. Elle élimine partiellement les micropolluants dont une partie reste contenue dans les effluents ou dans les boues.



1.4. Où mesurer les micropolluants ?

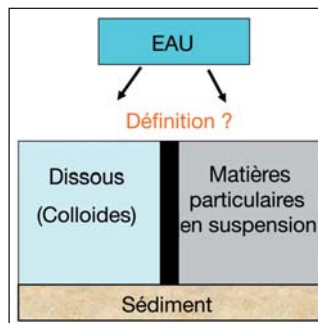
On va chercher à mesurer ces substances en entrée et en sortie des systèmes d'assainissement afin de comprendre leur devenir et l'efficacité des traitements effectués. Le choix de la méthode d'analyse dépendra beaucoup du milieu étudié. En effet, l'eau comporte plusieurs phases : une phase dissoute avec des colloïdes et une phase particulaire constituée de particules en suspension (**Figure 3**). Aussi il est primordial de déterminer précisément ce que l'on cherche à mesurer : recherche-t-on la substance

totale dans l'eau, ou uniquement ce qu'elle contient en phase dissoute, ou encore en phase particulaire (**Encart : « À chaque phase sa méthode pour mesurer les concentrations des contaminants organiques dans les eaux usées »**) ? Ces mesures vont aussi dépendre des propriétés physico-chimiques des substances recherchées. Par exemple, dans le cas des HAP, ces substances hydrophobes auront tendance à se coller sur les particules. On aura alors intérêt à les rechercher non pas dans la phase dissoute, mais plutôt dans le compartiment des matières particulaires en suspension, où l'on pourra plus facilement les trouver, car constituant le vecteur de transfert principal de ces substances.

Figure 3

La mesure des substances chimiques dans les eaux dépend du compartiment considéré de l'eau.

Compartiment eau = dissous (phase aqueuse) + particulaire (phase solide). Les méthodes d'analyse doivent donc être définies en fonction de ce qui est recherché : la substance totale, dissoute ou en phase solide.



1.5. Les défis de la chimie analytique pour mesurer les polluants

Dans toute mesure, il ne faut pas oublier ce qui se trouve en amont : on trouve des

À CHAQUE PHASE SA MÉTHODE POUR MESURER LES CONCENTRATIONS DES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX USÉES

Sans séparation des phases (eaux non filtrées)

- risque d'obtention de résultats de mauvaise qualité, difficilement comparables entre les laboratoires ;
- risque certain de sous-estimation des concentrations mesurées dans les eaux chargées en matières en suspension (MES), en particulier pour les substances hydrophobes.

Avec séparation des phases

Des méthodes spécifiques ont été développées et leur pratique est généralisée dans les laboratoires de recherche. Par exemple, dans le domaine de l'étude de la contamination des eaux fluviales et marines par les HAP et les polychlorobenzènes (PCB) : filtration de grands volumes d'eau suivie de l'analyse séparée des contaminants présents en phases dissoute et particulaire.

micropolluants partout, y compris dans l'atmosphère (voir le [Chapitre d'É. Villenave](#)). Que ce soit dans les boues ou dans les eaux usées de stations d'épuration, il faut s'assurer de la validité de la chaîne de prélèvement et d'analyse, puisqu'on se trouve à des concentrations très faibles.

C'est principalement dû à un saut technologique dans l'analyse chimique (techniques très sensibles issues de couplage de la chromatographie en phase gazeuse ou liquide et de la spectrométrie de masse) que la mesure des concentrations en micropolluants à des concentrations très faibles dans des matrices complexes telles que les eaux usées est devenue possible.

L'analyse des micropolluants dans les eaux usées et les boues nécessite de développer des méthodes d'analyses robustes et validées pour ces

substances dans des matrices très complexes : on a souvent des fortes quantités de matières organiques que l'on ne veut pas mesurer et qui interfèrent, empêchant la mesure précise de très faibles teneurs en micropolluants ([Encart : « Les défis pour la mesure des micropolluants dans les eaux usées et les boues d'épuration »](#)).

1.6. Les protocoles d'échantillonnage et d'analyse

Lorsqu'on effectue des mesures dans les eaux usées par exemple, on dispose généralement de préleveurs automatisés et réfrigérés ([Figure 4](#)) pour effectuer des échantillonnages sur 24 heures, en vue d'une bonne représentation du fonctionnement de la station d'épuration. Les échantillons obtenus sont conditionnés sur

LES DÉFIS POUR LA MESURE DES MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX USÉES ET LES BOUES D'ÉPURATION

- S'assurer de la validité de la chaîne de prélèvement et d'analyse pour les eaux usées : blancs de préleveurs (adsorption/désorption) ; expériences de conservation des échantillons ;
- développer des méthodes d'analyse robustes et validées pour les micropolluants prioritaires et émergents dans les eaux usées et les boues ;
- mesurer les concentrations en phase dissoute et particulaire et évaluer les flux de micropolluants générés par les rejets de station d'épuration domestiques (eaux et boues).

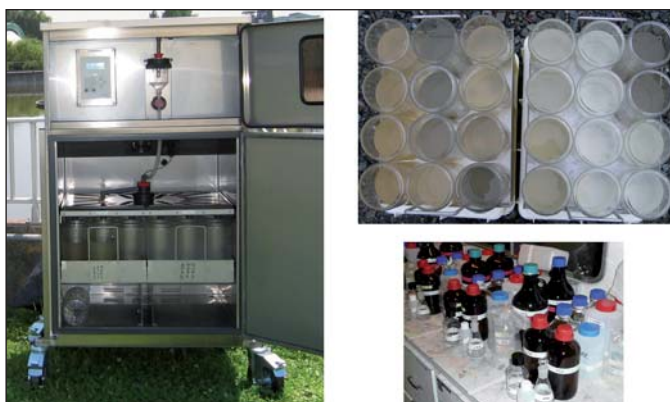


Figure 4

Échantillonneur automatique réfrigéré et choix de la nature du matériel de prélèvement. Pour supporter les dépressions, il est nécessaire d'utiliser des bols en verre. Pour la pompe péristaltique (pour véhiculer l'eau), on utilise un tuyau d'écrasement en silicone.

site, conservés au froid et acheminés vers les laboratoires dans un délai inférieur à 24 heures. La spécificité des protocoles développés (ou mis en œuvre) réside dans l'utilisation de matériels spécifiques en verre et en Téflon ayant préalablement subi une étape de nettoyage spécifique (détergent, acide, acétone, rinçage à l'eau) en vue de limiter le risque de contamination. Après plusieurs tests concrets, on dédiera tel matériel à tel site étudié ; tout le matériel sera bien séparé. On n'utilisera effectivement pas le même matériel pour prélever des échantillons d'eau usée brute ou traitée que

pour prélever de l'eau d'une rivière.

S'agissant des protocoles analytiques, par exemple pour mesurer les contaminants organiques, on utilise de façon générale des techniques chromatographiques couplées à de la spectrométrie de masse (**Figure 5** et **Encart : « La chromatographie, la spectrométrie de masse et leur couplage »**), ce qui permet d'obtenir des spectres où l'on visualise précisément un pic par molécule. L'étape la plus difficile et pointue de l'analyse intervient à ce niveau, où il faut développer et valider un type de protocole par type de matrice et par famille de molécules. En effet, le protocole pour l'analyse d'eaux de rivières relativement propres sera différent de celui pour des boues de stations d'épuration.

Examinons un exemple de schéma analytique pour des composés organiques semi-volatils (**Figure 7**). On trouve ce type de protocole pour l'ensemble des familles de contaminants. Les analyses sont menées sur la phase dissoute et les MES séparément de façon à améliorer la qualité



Figure 5

Des techniques chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse sont utilisées pour mesurer les contaminants organiques. Un protocole différent est développé par famille de polluants et par type de matrice : eaux de surface, eaux usées d'entrée/sortie, matières en suspension, boues.

LA CHROMATOGRAPHIE, LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE ET LEUR COUPLAGE LES PROGRÈS DE LA CHIMIE ANALYTIQUE POUR TRAQUER LE POLLUANT

La chromatographie est une technique analytique permettant de séparer les constituants d'un mélange en jouant sur leur différence de vitesse de migration de long d'une colonne de phase dite stationnaire, entraînés par la phase mobile (liquide ou gaz). Ces vitesses dépendent de leurs interactions avec phase stationnaire et phase mobile. La **chromatographie en phase gazeuse** (CPG) s'applique aux composés gazeux ou qui peuvent être vaporisés par chauffage.

La **spectrométrie de masse** (SM) est une technique d'analyse qui permet de détecter et d'identifier des molécules ou fragments de molécules par mesure de leur masse, et de caractériser ainsi leur structure chimique par reconstitution des fragments. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

Couplés à la chromatographie, les spectromètres de masse permettent des analyses fines de mélanges complexes (Figure 6).

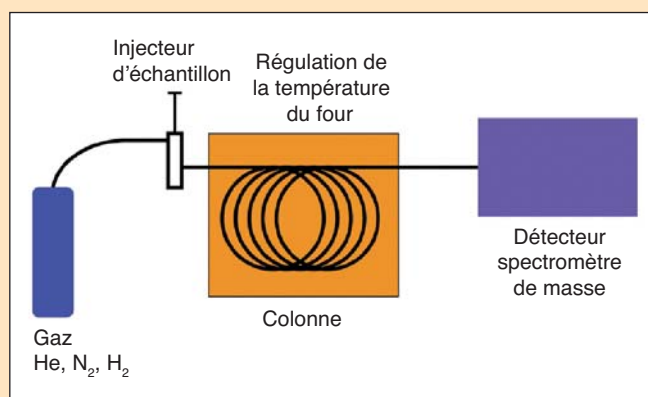


Figure 6

Schéma de principe du couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.

Voir aussi *La Chimie et le sport*, Chapitre de J.-L. Veuthey, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, R.A. Jacquesy, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2011.

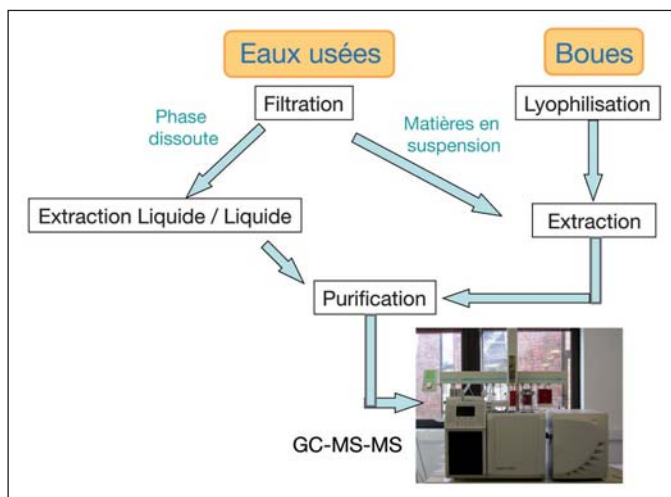


Figure 7

Exemple de schéma analytique pour les composés organiques semi-volatils.

de l'analyse pour les composés hydrophobes (difficultés d'extraction lors de l'analyse directe du total). Pour une eau usée, on procède d'abord à une filtration pour séparer la phase dissoute et les matières en suspension, puis la phase dissoute subit une opération d'extraction avec un solvant permettant d'extraire le contaminant et de le concentrer très fortement pour réussir à le doser, surtout quand il était sous forme de traces dans l'eau. Suivent des étapes de purification, qui ne sont pas nécessaires pour une eau potable, mais deviennent essentielles pour des eaux usées brutes (entrée de STEP) ou des boues.

Un protocole bien précis est suivi (**Encart : « Validation des méthodes d'analyse et assurance qualité »**) : la chimie analytique induit une rigueur et des étapes essentielles pour être certain d'obtenir une mesure bien réelle de la substance que l'on a quantifiée dans le milieu, et qu'elle ne dépende pas d'artefacts de

mesure ou d'étalonnages mal réalisés.

Les performances des méthodes développées sont établies en termes de limite de quantification, rendement d'extraction, répétabilité et reproductibilité. Cependant, chargés en matière organique, les échantillons issus de l'assainissement restent difficiles à analyser, et pour se prémunir des effets matrice, il est nécessaire d'utiliser des indicateurs de performances de manière préventive (par exemple : étalons internes, dopages en concentration connue) en vue d'appliquer une correction ultérieure.

1.7. Résultats des mesures. Exemple du projet AMPERES

Une fois le protocole d'échantillonnage et d'analyse rigoureusement mené, on aboutit à une série de résultats. La **Figure 8** représente un exemple de résultats d'un projet de recherche qui s'appelait « AMPERES », dont une synthèse a été récemment publiée en français dans la revue *Techniques Sciences et Méthodes*. Grâce aux très faibles limites de quantification des méthodes développées, de l'ordre du microgramme ou nanogramme par litre selon les substances, une majorité des substances recherchées a été quantifiée.

Plus spécifiquement, dans les eaux traitées de STEP, on retrouve fréquemment les métaux (Zn, Cu, Pb, As, Ni, Cr) et les substances organiques (diuron, atrazine, tributylphosphate, naphtalène, fluoranthène, DEHP, tributyl-étain, 4-tert-butyl, nonyl- et octyl-phénol, chloroforme,

tétrachloroéthylène). Le projet AMPERES a démontré que l'on mesurait également de manière systématique une vingtaine de substances pharmaceutiques, dont trois avaient une concentration supérieure à 0,1 µg/L (diclofénac, sotalol et carbamazépine).

1.8. Des progrès en chimie analytique pour améliorer la caractérisation de l'eau

Comme il a été décrit, les étapes de prélèvements et de préparation des échantillons pour les analyses ont une importance primordiale pour obtenir des données fiables sur les concentrations et les flux

VALIDATION DES MÉTHODES D'ANALYSE ET ASSURANCE QUALITÉ (POUR LES MOLÉCULES ORGANIQUES)

Échantillonnage
« blancs préleveurs »

Préparation des échantillons

- blanc d'analyse (1 par campagne) ;
- triplicats d'analyse (mesure de la répétabilité) ;
- traceurs deutérés (mesure des rendements d'extraction) ;
- dopage de chaque matrice.

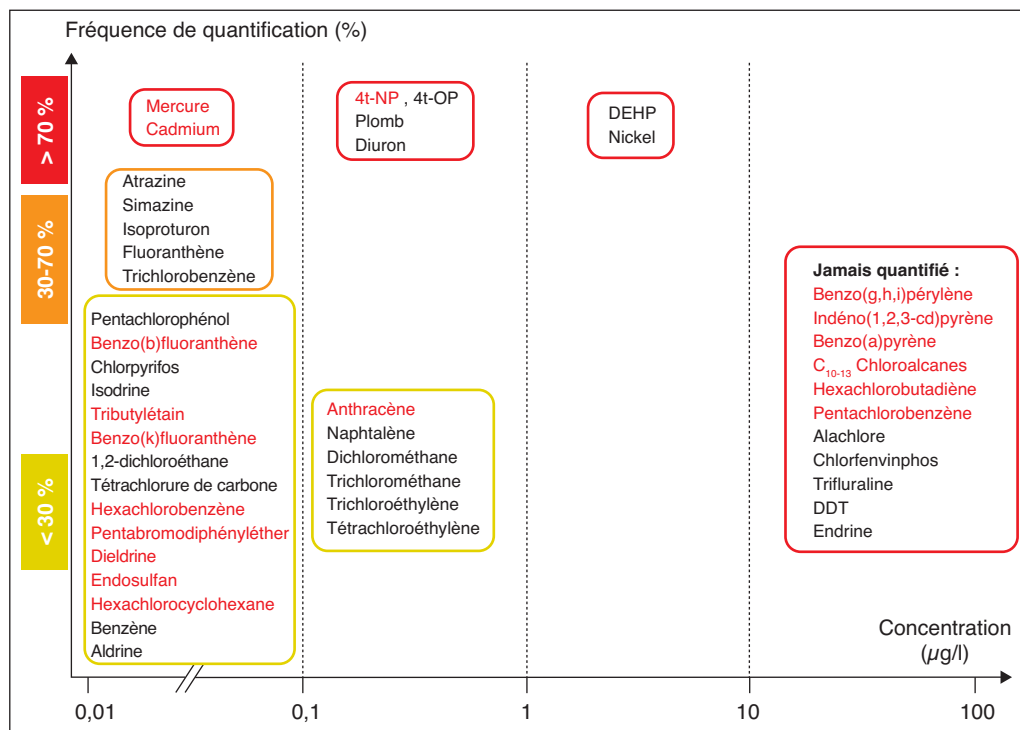
Analyse

- blanc de phase mobile ;
- contrôle étalons (mesure de la justesse) ;
- 2 transitions (quantification, confirmation de l'identité des composés) ;
- traceur d'injection.

Il faut ensuite vérifier les rendements (extraction) et les limites de quantification.

Figure 8

Les 45 substances réglementées dans les eaux traitées secondaires. Mesure de très faibles concentrations en micropolluants dans les eaux traitées (projet AMPERES). Coquery M. et coll. (2011). Techniques Sciences et Méthodes, 1-2.



de nombreux micropolluants dans les eaux usées.

Les techniques avancées de la chimie analytique permettent aujourd'hui de développer et valider des protocoles innovants pour quantifier des concentrations de plus en plus faibles en polluants, dans des échantillons de plus en plus complexes (par exemple dans des phases particulaires). Il s'agit-là d'un vrai défi, qui peut être relevé grâce aux progrès de la science et des appareillages analytiques qui évoluent très vite ces dernières années.

Comment ces progrès permettent-ils maintenant de diagnostiquer l'efficacité des traitements des stations d'épuration et de les compléter pour aller plus loin dans la purification des eaux ?

2 La chimie pour compléter le traitement des eaux

Face à la problématique environnementale liée en particulier aux micropolluants qui persistent dans les eaux en sorties de stations d'épuration, la chimie se révèle de nouveau indispensable pour trouver des solutions de traitements adaptées. Rappelons en premier lieu le principe de fonctionnement d'une station d'épuration.

2.1. Principe de fonctionnement d'une station d'épuration conventionnelle

Dans une station d'épuration conventionnelle, comme on en trouve dans la plupart des sites dans le monde, une première étape de **décantation**

en entrée de station consiste à éliminer les particules grossières ou qui peuvent sédimenter, avant de passer à l'étape biologique qui a lieu dans un bassin de **traitement biologique**. La pollution dissoute y est traitée par une biomasse épuratrice constituée de bactéries spécifiques, puis l'eau qui en sort passe dans un **clarificateur** pour être séparée de la biomasse épuratrice, avant d'être rejetée en dernier lieu dans le milieu naturel, tandis que la biomasse épuratrice est recyclée vers le bassin biologique (*Figure 9*).

Ce traitement biologique conduit à la génération d'un sous-produit qu'il convient de traiter également à la station d'épuration. Il s'agit des **boues d'épuration** qui proviennent à la fois du premier étage de décantation, mais aussi de l'étage biologique : ce sont les boues en excès, constituées entre autres de la biomasse épuratrice en excès.

Il existe ainsi toute une filière adaptée aux stations d'épuration pour à la fois réduire leur volume, leur teneur en eau, pour les stabiliser, mais aussi pour produire de l'énergie et de la matière valorisable.

Ces stations d'épuration conventionnelles ont été conçues pour traiter une pollution définie avec des paramètres macroscopiques, c'est-à-dire des macropolluants (définis au paragraphe 1.1). À ce niveau, le génie des procédés et la biologie développés actuellement sont largement correctement pour exploiter correctement ces ouvrages tels que peut faire un groupe comme

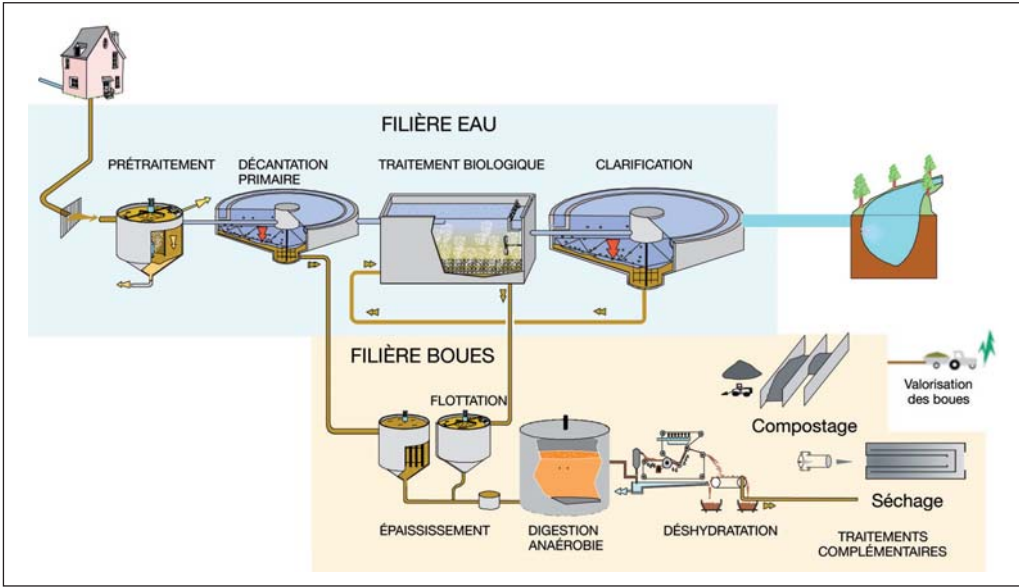


Figure 9

Les filières de traitement en station d'épuration conventionnelle.

Suez Environnement sur de nombreux mètres cubes.

Par contre, quand on s'intéresse maintenant à la problématique des micropolluants, il faut faire appel à des notions de chimie plus pointues, et en particulier de physico-chimie et de biochimie, comme nous allons le voir.

2.2. Le devenir des micropolluants

Trois mécanismes permettent d'expliquer le devenir des micropolluants dans un étage biologique (Figure 10) :

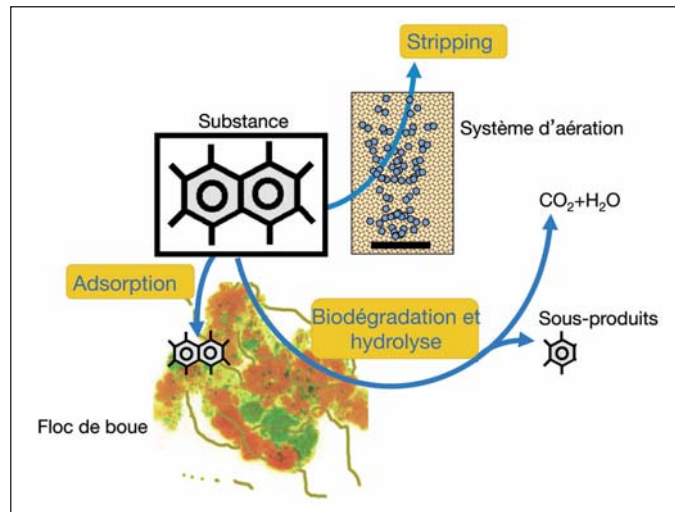
- le **mécanisme d'adsorption** : un paramètre a été défini pour l'assainissement, qui est le K_{dMES} , ou coefficient de partition entre l'eau et les matières en suspension, et qui est en fait dérivé de paramètres plus connus en chimie

comme le coefficient de partage entre l'octanol et l'eau. Cette adsorption dépend aussi de la concentration en boue ;

- la **biodégradation** : chaque molécule possède une constante de biodégrada-

Figure 10

Mécanismes d'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques (physico-chimie et biochimie).



tion, qui mesure sa facilité de dégradation par les bactéries. De plus en plus de recherches montrent en fait que ce n'est pas vraiment de la biodégradation qui se produit, mais plutôt de la biotransformation : bien que tous les mécanismes réactionnels n'aient pas encore été complètement élucidés, en revanche on sait maintenant pour certaines molécules pharmaceutiques qu'il s'agit en fait de transformations de groupes fonctionnels des molécules ;

- le « **stripping** », ou passage des molécules en atmosphère : on considère ici des constantes bien connues en chimie, telles que la constante d'Henri des molécules qui est utilisée avec le flux d'air appliqué dans les bassins.

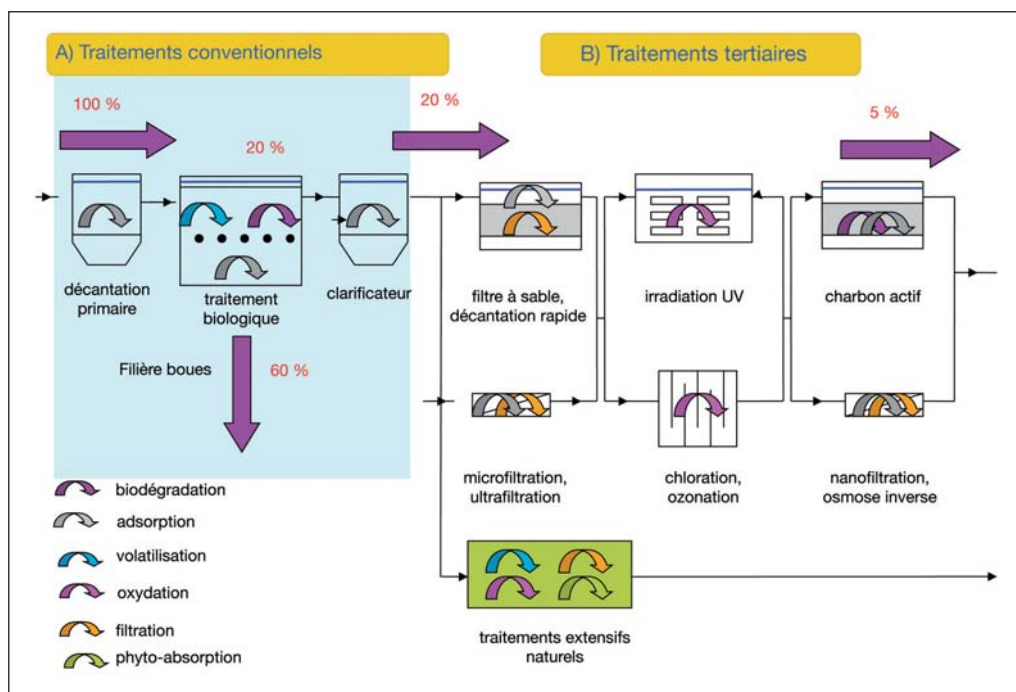
2.3. Les traitements tertiaires pour éliminer les micropolluants

Une fois que l'on a identifié le devenir de ces substances et dressé leur bilan en station d'épuration avec des notions bien connues du génie chimique, on constate que même si 20 % du flux de micropolluants en entrée de station d'épuration est retrouvé dans l'eau traitée, tout n'est malheureusement pas dégradé ou transformé, mais il reste environ 60 % de ces micropolluants qui sont transférés vers les boues par adsorption (*Figure 11A*).

C'est une problématique sur laquelle de nombreuses recherches sont menées actuellement, en vue de réduire la teneur de ces micropolluants dans les boues et d'envisager des filières de valorisation plus durables.

Qu'en est-il des 20 % dans les eaux qui peuvent à l'heure actuelle être traités ? Ce chiffre est déjà très significatif et peut même conduire à des dépassements des normes de qualité environnementale dans les milieux aquatiques (évoquées au paragraphe 1.2). Il s'agit de substances qui sont très réfractaires au traitement, du fait qu'elles ne sont pas adsorbables, et en outre peu biodégradables. Cela peut concerner quelques pesticides comme le diuron ou le glyphosate, qui sont retrouvés pratiquement dans tous les échantillons d'eaux usées, voire dans les milieux naturels. C'est aussi le cas de quelques pharmaceutiques comme la carbamazépine, qui est un antiépileptique et qui a même été utilisé comme traceur d'activité humaine dans certains cas (voir le *Chapitre d'É. Blin*). On retrouve également d'autres substances qui, bien que retenues en grande partie par la station d'épuration, se retrouvent tout de même à des niveaux significatifs en sortie ; c'est le cas de détergents comme les alkylphénols, ou encore de plastifiants tels que le di[2-éthylhexyl]phtalate (DEHP).

Pour aller plus loin dans le traitement de l'eau, il est possible d'appliquer des traitements complémentaires dits tertiaires (*Figure 11B*), dont la plupart sont utilisés pour la production d'eau potable, et qui font appel à une variété de mécanismes beaucoup plus importante. On fait appel cette fois à des mécanismes d'oxydation, de filtration, et même de phyto-absorption dans le cas de



traitements extensifs naturels (abordés dans les **Chapitres d'É. Blin** et **J.-L. Morel**).

Nous évoquerons deux d'entre eux qui sont actuellement les meilleures solutions, avec le meilleur compromis technico-économique pour améliorer le traitement des micropolluants en stations d'épuration : le traitement sur charbon actif et l'ozonolyse.

2.3.1. Adsorption sur charbon actif

On utilise des charbons qui ont la particularité de développer de très grandes surfaces spécifiques, de l'ordre de mille mètres carrés par gramme grâce à leurs pores permettant d'adsorber un très grand nombre de composés (**Figure 12**). Les composés qui sont adsorbables comportent généralement des

doubles liaisons, ou possèdent un poids moléculaire important, sans pour autant excéder la taille des pores du charbon.

Les propriétés d'adsorption sont régies par l'isotherme de Freundlich, équation bien connue en chimie des surfaces, donnant la concentration de la partie adsorbée en fonction de la concentration de la partie dissoute : $C_{\text{liée}} = K \cdot C_{\text{dissoute}}^{1/n}$, avec K et n des constantes propres au système considéré. Le charbon actif peut être mis en œuvre de deux manières, soit sous forme de poudre qui est appliquée en continu, soit sous forme de charbon de taille plus importante fixé sur une colonne à travers laquelle passe l'eau usée qui est ainsi traitée par simple filtration (**Tableau 2**).

Figure 11

Bilan de micropolluants en station d'épuration. A) Traitements conventionnels ; B) traitements tertiaires.

Figure 12

Images au microscope électronique de charbon actif avec des pores aux surfaces spécifiques importantes (500 à 1500 m²/g).

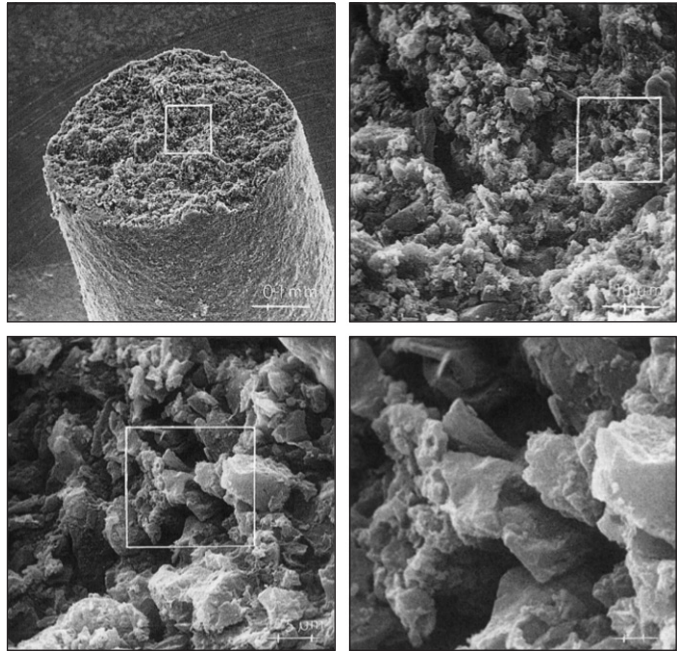


Tableau 2

Traitements tertiaires par adsorption sur charbon actif.

Type de charbon	Charbon actif en poudre	Charbon actif en grains
Diamètre	5-50 µm	> 0,1 mm
Mise en œuvre	En suspension	Filtre
Gestion du matériau	Procédé de rétention nécessaire	Lavages nécessaires

2.3.2. L'oxydation à l'ozone

Un deuxième type de traitement qui permet un très bon compromis coût/efficacité est l'oxydation à l'ozone (O₃). On essaie de mettre en œuvre l'action conjointe d'une oxydation directe de l'ozone, qui est l'un des oxydants les plus puissants, avec le radical hydroxyle [•]OH, qui est généré lors du passage de l'ozone dans l'eau (Figure 13). Cette action est efficace surtout vis-à-vis des composés aromatiques (cycles qui comportent des alternances de doubles liaisons), dont les électrons sont dispo-

nibles pour subir l'action des oxydants. L'efficacité dépend du temps de séjour ou temps de contact de l'eau usée dans le réacteur d'ozonation. L'ozone qui est appliqué est décomposé en oxygène et radical hydroxyle dans l'eau, et le résiduel est détruit thermiquement avant de rejoindre l'atmosphère.

On retrouve actuellement l'ensemble de ces traitements tertiaires sur certaines stations d'épuration, mais plutôt pour un but de désinfection des eaux dans certains contextes, lorsque l'eau doit être réutilisée.

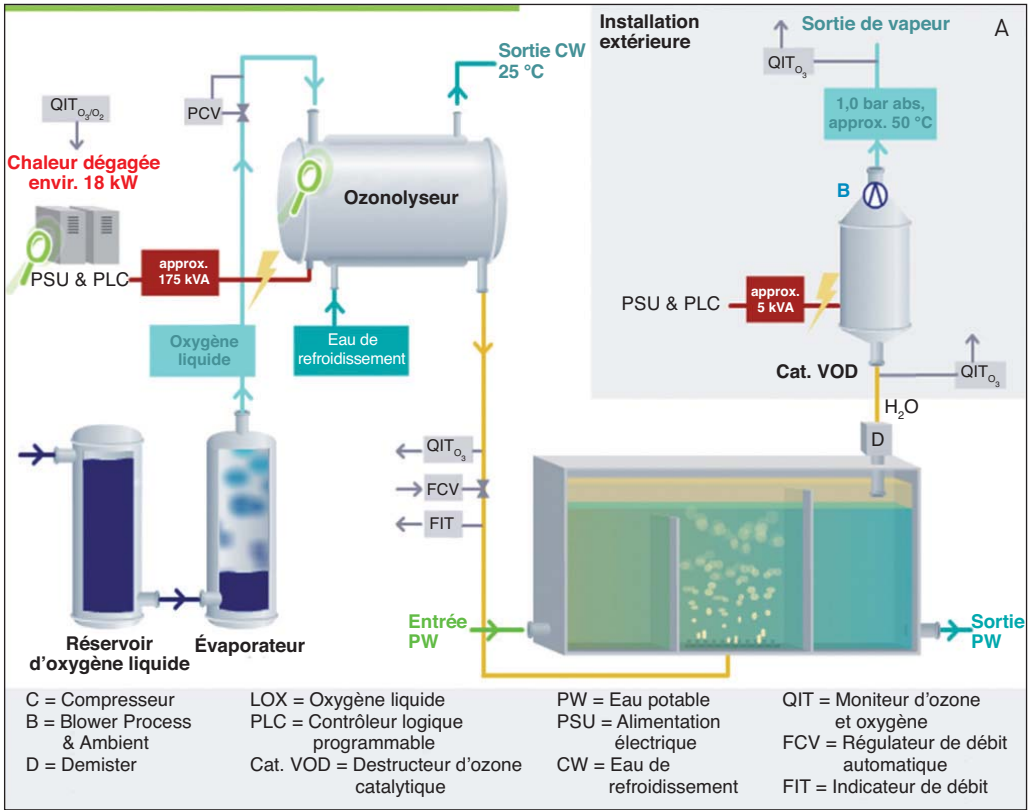


Figure 13

A) Traitements tertiaires par oxydation avec action conjointe de l'ozone O₃ [spécifique] et du radical hydroxyle *OH (non spécifique) dans un ozonolyseur (B).

En France, l'ozonation a déjà été utilisée pour traiter les micropolluants dans la station de Sophia Antipolis. Lors de la réhabilitation de cette station, elle devait doubler ses

capacités, et sa particularité était que le cours d'eau qui recevait ces eaux usées était très sensible, très petit et parfois était à sec en été. On avait donc une sensibilité extrême à

l'impact de la pollution. C'est pourquoi un traitement complémentaire a été demandé incluant une ozonation et avec des garanties demandées sur ces micropolluants à la fois en concentration et en rendement d'élimination (**Figure 14**).

Le **Tableau 3** donne une idée des rendements que l'on peut atteindre avec cette technologie, sachant que l'on estime qu'une ozonolyse est efficace au-delà de 70 % d'élimination. Dans la plupart des cas, elle est de l'ordre de 90 % et concerne essentiellement les composés qui étaient très peu dégradés en station d'épuration (pesticides, pharmaceutiques), mais aussi le DEHP et les alkylphénols, qui sont deux des composés posant le plus de problèmes actuellement du fait qu'on les retrouve dans de nombreux milieux. Vis-à-vis de la Directive Cadre sur l'Eau, l'ozonolyse est pour cela une solution intéressante.

Les résultats sont moins bons pour les composés inorganiques comme les métaux où l'on n'observe aucun effet. Pour d'autres molécules présentant

des configurations telles que les électrons ne soient pas disponibles, l'ozonolyse conduit à de mauvais rendements.

2.3.3. L'oxydation avancée

Actuellement, une recherche importante est menée pour aller plus loin dans la dégradation par oxydation, en développant des procédés d'oxydation avancée. Le double objectif est de pousser plus loin la dégradation, mais aussi réduire les doses appliquées en combinant un oxydant puissant tel que l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), avec de l'énergie sous forme d'UV, d'ultrasons ou encore électrique. Si l'on veut favoriser la réaction d'oxydation (qui est une réaction radicalaire), on peut ajouter un catalyseur. La gamme de possibilités est donc très étendue (**Figure 15**).

2.4. Bilan sur les capacités de traitement de l'eau

Aujourd'hui, on est arrivé à un certain consensus sur les possibilités de dégradation des micropolluants dans les stations d'épuration, bien que toutes les technologies ne soient pas encore totalement maîtrisées (au contraire de la production de l'eau potable, que l'on maîtrise beaucoup mieux). C'est particulièrement le cas pour le charbon actif, qui est efficace pour 70 à 80 % des substances, mais dont on ne maîtrise pas la durée de vie dans un milieu aussi chargé qu'une eau usée, même traitée (problèmes de colmatage, régénération...). Quant à l'ozonation, qui est efficace pour 70 à 80 % des substances, elle est néanmoins énergivore et conduit à la formation potentielle de

Figure 14

Station d'épuration de Sophia Antipolis : une première en France pour le traitement des micropolluants à l'ozone.



Tableau 3

Rendements d'ozonolyse de micropolluants.

Rendement de l'élimination	Substances	Classe
> 70 %	Glyphosate, diuron, isoproturon	Pesticides
	DEHP	Phtalates
	NPE1EO, alkylphénol carboxylates	Alkylphénols
	Estrone, éthynyl estradiol	Hormones
	Oxyprénolol, bisoprolol, atenolol, sotalol, paracétamol, diclofénac, germfibrozil, timolol, nadolol, propranolol, carbamazépine, diazepam, nordiazepam, alprazolam, fluoxétine, acébutolol, ibuprofène, naproxène, terbutaline, amitriptyline, métoprolol, roxythromicine, kétoprofène, salbutamol, sulfaméthoxazole, bromazépan	Pharmaceutiques
30-70 %	Atrazine, simazine	Pesticides
< 30 %	AMPA	Pesticides
	Nonylphénols, octylphénols, NP2EO	Alkylphénols
	Aspirine	Pharmaceutiques
	Li, Ti, V, Se, Ba, As, Cu, Sn, B, Fe, Cr, Zn, Ni, Co, Rb, Mo, Sb, U	Métaux

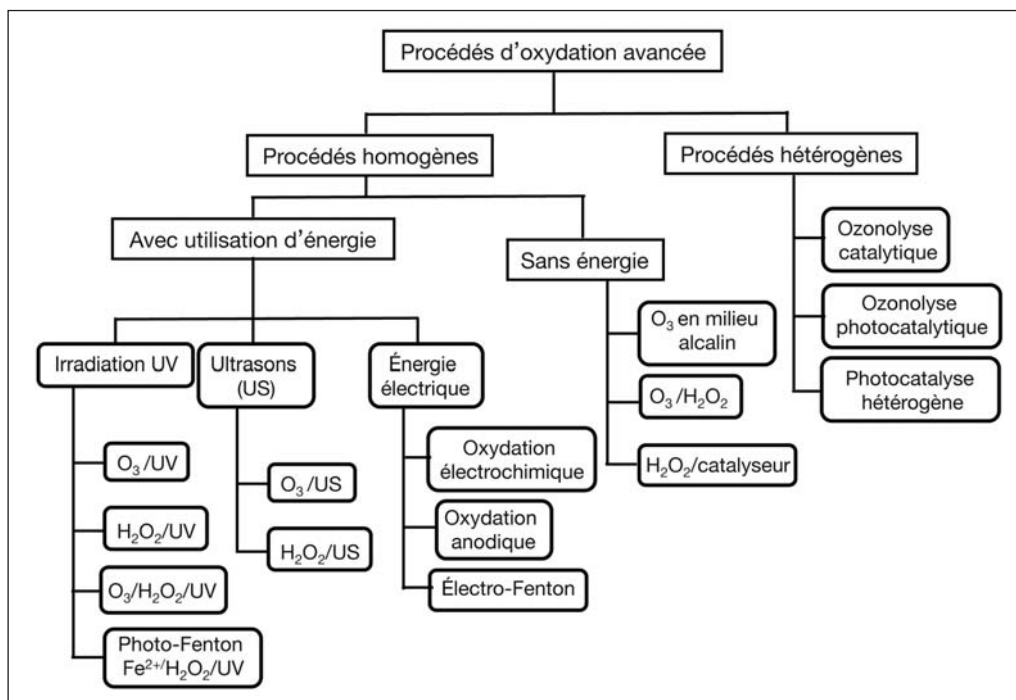


Figure 15

Procédés d'oxydation avancée. L'objectif est de créer des radicaux libres pour dégrader les polluants et de réduire les doses appliquées.

sous-produits. Comme dans le cas des procédés biologiques, il reste encore à mieux comprendre les mécanismes réactionnels intervenant au cours de l'ozonolyse.

Ces considérations nous rappellent qu'il faut toujours garder une approche environnementale globale, afin de peser les avantages et inconvénients lorsqu'on veut implanter tel ou tel type de traitement dans un milieu.

Enfin, comme nous l'avons vu, les procédés biologiques actuels sont capables d'éliminer environ 80 % du flux de micropolluants, dont environ deux tiers sont transférés vers les boues. Ce problème des boues est en cours d'études, et la chimie se révèle encore une fois nécessaire pour caractériser tous les flux de pollution et augmenter les potentialités de traitement des stations d'épuration.

La chimie, science environnementale pour purifier l'eau ?

Nous mesurons à quel point la chimie est indispensable à différents niveaux, à la fois pour caractériser les flux de pollution, définir des normes pertinentes, de même que pour augmenter les potentialités de traitement des stations d'épuration. Aux traitements tertiaires qui ont été présentés, et qui font intervenir des procédés chimiques, nous pouvons ajouter les solutions de traitement biologique par la phytoremédiation, abordée dans le **Chapitre de J.-L. Morel**.

Mais il est clair que ces actions doivent être accompagnées par d'autres actions à différents niveaux du bassin versant. On pense en particulier aux pollutions pluviales, qui ont un impact très important en termes de flux sur certains polluants tels que les HAP, les métaux ou certains pesticides (voir le **Chapitre d'É. Villenave**). Une meilleure gestion des pollutions est donc à rechercher dans ce sens.

D'autre part, une action doit aussi être menée en vue de réduire des rejets industriels, notamment au niveau des industries de la chimie : un effort collaboratif est à mener pour réduire dès

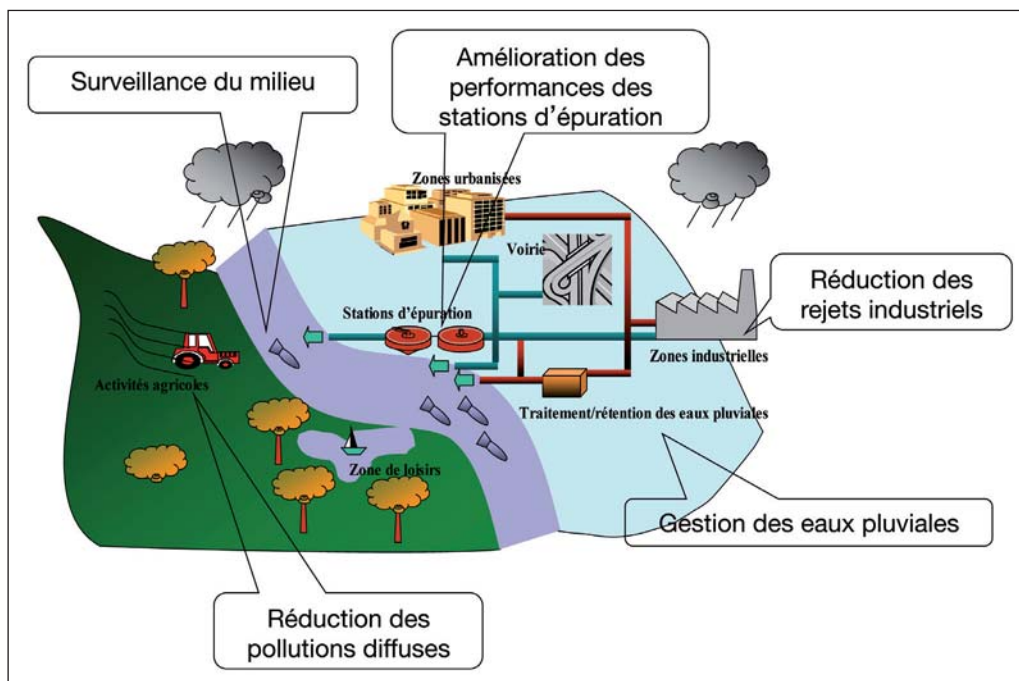


Figure 16

La chimie en tant que science environnementale : des actions sont possibles et nécessaires à tous niveaux du bassin versant.

le départ l'émission des substances en modifiant d'une part les procédés industriels, mais aussi en mettant en place des traitements localisés sur ces industries qui peuvent être connectés au réseau d'assainissement.

Citons également les actions menées au niveau des pollutions diffuses, en particulier celles provenant d'activités agricoles, en modifiant soit les molécules ajoutées, soit les pratiques elles-mêmes. Dans ce cadre, on a par ailleurs besoin des connaissances en chimie pour adapter la surveillance des milieux aux nouveaux critères de qualités liés aux micropolluants.

Pour toutes ces raisons, nous pouvons vraiment dire que la chimie est devenue une science environnementale indispensable à la préservation de l'environnement aquatique (Figure 16).

Crédits photographiques

Fig. 2 et 3 : Istrea.

Fig. 5B : Licence CC-BY-SA-3.0-2.5-2.0-1.0, Polimerek.

Fig. 12 : Ozonia - Degrémont Technologies.

Fig. 14 : Poyatos J. M., Muño M.M., Almecija M.C., Torres J.C.,

Hontoria E., Osorio F. (2010). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air Soil Pollution*, **205** : 187-204.