

Oxydation d'un acide humique aquatique par le bioxyde de chlore. Incidences sur une post-chloration et sur un traitement au charbon actif

Oxidation of an isolated aquatic humic acid by chlorine dioxide. Effects on postchlorination and activated carbon treatments

H. Ben Amor, J. De Laat and M. Doré

Volume 3, Number 1, 1990

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705066ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705066ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Ben Amor, H., De Laat, J. & Doré, M. (1990). Oxydation d'un acide humique aquatique par le bioxyde de chlore. Incidences sur une post-chloration et sur un traitement au charbon actif. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 3(1), 83–99. <https://doi.org/10.7202/705066ar>

Article abstract

Chlorine dioxide has drawn much recent attention as an alternative disinfectant and oxidant for drinking water to replace chlorine because of its powerful disinfecting ability and its limited capacity to produce organohalogenated compounds. However, the use of chlorine dioxide leads to chlorite (ClO_2^-) and chlorate (ClO_3^-) as inorganic oxidation by-products which are reported to have toxic effects on humans. The reactions of ClO_2 with simple organic compounds (phenols, aliphatic and aromatic amines...) produce polar compounds such as quinone, ketones, aldehydes and carboxylic acids while oxidation by-products of dissolved organic matter of surface waters (in particular humic substances) are largely unknown. Consequently, the aim of this work was to obtain a better understanding of the effects of the use of chlorine dioxide in drinking water treatment. To this end, experiments were carried out with dilute aqueous solutions of an isolated aquatic humic acid (Pinaill humic acid, PHA) and the objectives of this present study were: - To evaluate the ClO_2 demand and to determine the productions of chlorite, chlorate and of organohalogenated compounds such as trihalomethanes (THMs), dichloroacetic and trichloroacetic acids (DCA, TCA) which are the main organohalogenated products formed by chlorination. - To show the effects of chlorine dioxide preoxidation on organic halide formation potentials (postchlorination) and on the removal of dissolved organic carbon (DOC) by activated carbon. In addition, reactions of chlorite with chlorine or with activated carbon were also examined.

EXPERIMENTAL

Pinaill humic acid was dissolved in phosphate buffered ultra-pure water ($\text{pH} = 7.5$). Oxidation and adsorption experiments were carried out in headspace-free bottles, at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ and in the dark. Stock solutions of chlorine dioxide (4.6 g l^{-1}) and of chlorine (6.10 g l^{-1}) were prepared in the laboratory and titrated by iodometry. Residual chlorine dioxide concentration in PHA solutions was determined by spectrophotometric measurement at 360 nm and by two colorimetric methods: the chlorophenol red and the ACVK methods. Concentrations of DOC and of total organic chlorine or halogen (TOCl, TOX) were measured using a DOHRMANN DC 80 carbon analyser and a DOHRMANN DX 20 A TOX analyser equipped with a microcoulometric cell, respectively. THMs, DCA and TCA were determined by a gas chromatograph equipped with a ^{63}Ni electron capture detector after extraction by pentane for the THMs, and methylation in ether phase for DCA and TCA. Inorganic chlorine species were analysed by HPLC with a UV detector (ClO_2^-) or by chromatography (Cl^- , ClO_3^-).

RESULTS

• Oxidation of PHA by ClO_2

The results showed that PHA consumed about 2 mg of ClO_2 /mg of DOC after a reaction time of 24 hours (fig. 1) and that there is a rapid consumption of ClO_2 during the first 30 minutes of the reaction (fig. 2). Oxidation by ClO_2 had no effect on DOC concentration (DOC removal: < 10 %) and led to a significant decrease (about 30 %) of the UV-absorbance at 254 or 270 nm (fig. 1 and 2), and to productions of ClO_2^- (0.65 mg of ClO_2^- /mg of ClO_2 consumed) which were independent of the applied oxidant dose and of the reaction time.

Furthermore, after a 72 hour reaction time in the dark, chlorine dioxide ($[\text{ClO}_2]_0 = 5\text{ mg l}^{-1}$, $[\text{PHA}]_0 = 5\text{ mg l}^{-1}$, $[\text{DOC}]_0 = 2.6\text{ mg l}^{-1}$) produces very small amounts of chloroform (< $5\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$), DCA ($5\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$) and TCA ($5\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$) and organochlorinated compounds (TOCl: $36\text{ }\mu\text{g/mg DOC}$) compared to chlorine oxidation (tableau 1). However, in the presence of sunlight, ClO_2 is rapidly photodecomposed (fig. 3) and the photodegradation products of ClO_2 allow bromide oxidation (fig. 11) and lead to higher productions of organohalogenated compounds such as THMs (fig. 4).

• Chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination

As shown in figure 5, chlorine dioxide preoxidation reduces the production of organohalogenated compounds and the chlorine demand during postchlorination. For a preoxidant dose corresponding to the ClO_2 demand of PHA, the decrease in the formation potentials of CHCl_3 , DCA, TCA and TOCl was about 40-50 %. These results confirm the similarity of the action of chlorine dioxide and chlorine on aromatic structures which have high electron density carbons and which constitute probably the most reactive precursors of organohalogenated by-products.

As far as chlorite concentration is concerned, the results showed that chlorite formed during the preoxidation step was completely oxidized to chlorate during postchlorination, under the experimental conditions used in this study (chlorine dose: 40 mg l^{-1} ; contact time: 24 or 72 hours). Because of the reactions of chlorine with chlorine and with residual chlorine dioxide, a small increase in the chlorine demand was observed when PHA solutions were heavily preoxidized (fig. 5). • Chlorine dioxide preoxidation followed by activated carbon treatment

Batch experiments were carried out with a powdered activated carbon (PAC, granulometry: < $80\text{ }\mu\text{m}$) which was obtained by crushing a commercial granular activated carbon (CECA 40, 12×40 mesh). Once equilibrium was achieved (contact time: 10 days), adsorption isotherms indicated that chlorine dioxide preoxidation increases the adsorbability of DOC on activated carbon (fig. 4tableau 2). Furthermore, chlorite in oxidized PHA solutions was reduced by PAC to chloride. The capacity of CECA 40 activated carbon for ClO_2^- reduction to Cl^- was about $170\text{ mg ClO}_2^-/\text{g of PAC}$ (fig. 7). Other experiments showed that chlorite may react with specific surface groups on PAC to produce inorganic carbon (fig. 7) and with PHA only in the presence of PAC as shown the DOC and UV-absorbance curves in figure 8 and the increase of TOX concentration in the liquid phase in figure 9. Thus the observed increase in DOC adsorbability on PAC after a chlorine dioxide preoxidation may be attributed to chemical interactions between PAC, chlorite, residual chlorine dioxide and adsorbed organic matter and requires further study.

Oxydation d'un acide humique aquatique par le bioxyde de chlore

Incidences sur une post-chloration et sur un traitement au charbon actif

Oxidation of an isolated aquatic humic acid by chlorine dioxide

Effects on postchlorination and activated carbon treatments

H. BEN AMOR, J. DE LAAT, M. DORÉ¹

RÉSUMÉ

Cette étude de laboratoire a eu pour but d'examiner la réactivité du bioxyde de chlore sur un acide humique d'origine aquatique en solution aqueuse et en milieu neutre (pH = 7,5) et de préciser en particulier l'incidence d'une préoxydation chimique au ClO_2 sur les potentiels de formation de composés organohalogénés (trihalométhane, acides dichloroacétique et trichloroacétique, chlore organiquement lié) et sur l'adsorbabilité du carbone organique sur charbon actif.

Les résultats obtenus montrent que l'action du bioxyde de chlore sur l'acide humique Pinall à l'obscurité, conduit à des faibles abattements du carbone organique dissous (< 10 %) et de l'absorbance UV à 254 nm (de l'ordre de 30 %) et conduit à des productions potentielles en composés organohalogénés très nettement inférieures à celles formées par chloration. De plus, une préoxydation chimique au bioxyde de chlore permet de diminuer d'une manière très significative la production de composés organohalogénés au cours d'une post-chloration et semble améliorer l'adsorbabilité du carbone organique sur charbon actif.

L'oxydation de l'acide humique par le bioxyde de chlore s'accompagne, par ailleurs, de la formation de chlorites (0,65 mg/mg de ClO_2 consommé) qui peuvent ensuite être oxydés en chlorates au cours d'une post-chloration ou réduits en chlorures par un traitement au charbon actif.

Enfin, les résultats obtenus font apparaître que le mécanisme d'oxydation de composés organiques par le bioxyde de chlore en présence de la lumière ainsi que les interactions entre le bioxyde de chlore, les chlorites, la matière organique et le charbon actif méritent d'être plus précisément étudiés.

Mots clés : *bioxyde de chlore, acide humique aquatique, chlorites, composés organohalogénés, chlore, charbon actif.*

1. Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France.

SUMMARY

Chlorine dioxide has drawn much recent attention as an alternative disinfectant and oxidant for drinking water to replace chlorine because of its powerful disinfecting ability and its limited capacity to produce organohalogenated compounds. However, the use of chlorine dioxide leads to chlorite (ClO_2^-) and chlorate (ClO_3^-) as inorganic oxidation by-products which are reported to have toxic effects on humans. The reactions of ClO_2 with simple organic compounds (phenols, aliphatic and aromatic amines...) produce polar compounds such as quinone, ketones, aldehydes and carboxylic acids while oxidation by-products of dissolved organic matter of surface waters (in particular humic substances) are largely unknown. Consequently, the aim of this work was to obtain a better understanding of the effects of the use of chlorine dioxide in drinking water treatment. To this end, experiments were carried out with dilute aqueous solutions of an isolated aquatic humic acid (Pinall humic acid, PHA) and the objectives of this present study were :

- To evaluate the ClO_2 demand and to determine the productions of chlorite, chlorate and of organohalogenated compounds such as trihalomethanes (THMs), dichloroacetic and trichloroacetic acids (DCA, TCA) which are the main organohalogenated products formed by chlorination.
- To show the effects of chlorine dioxide preoxidation on organic halide formation potentials (postchlorination) and on the removal of dissolved organic carbon (DOC) by activated carbon. In addition, reactions of chlorite with chlorine or with activated carbon were also examined.

EXPERIMENTAL

Pinall humic acid was dissolved in phosphate buffered ultra-pure water ($\text{pH} = 7.5$). Oxidation and adsorption experiments were carried out in headspace-free bottles, at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ and in the dark. Stock solutions of chlorine dioxide ($4-6 \text{ g l}^{-1}$) and of chlorine ($6-10 \text{ g l}^{-1}$) were prepared in the laboratory and titrated by iodometry. Residual chlorine dioxide concentration in PHA solutions was determined by spectrophotometric measurement at 360 nm and by two colorimetric methods : the chlorophenol red and the ACVK methods. Concentrations of DOC and of total organic chlorine or halogen (TOCl, TOX) were measured using a DOHRMANN DC 80 carbon analyser and a DOHRMANN DX 20 A TOX analyser equipped with a microcoulometric cell, respectively. THMs, DCA and TCA were determined by a gas chromatograph equipped with a ^{63}Ni electron capture detector after extraction by pentane for the THMs, and methylation in ether phase for DCA and TCA. Inorganic chlorine species were analysed by HPLC with a UV detector (ClO_2^-) or by chromatography (Cl^- , ClO_3^-).

RESULTS

• Oxidation of PHA by ClO_2

The results showed that PHA consumed about 2 mg of ClO_2/mg of DOC after a reaction time of 24 hours (fig. 1) and that there is a rapid consumption of ClO_2 during the first 30 minutes of the reaction (fig. 2). Oxidation by ClO_2 had no effect on DOC concentration (DOC removal : $< 10\%$) and led to a significant decrease (about 30 %) of the UV-absorbance at 254 or 270 nm (fig. 1 and 2), and to productions of ClO_2^- (0,65 mg of ClO_2^-/mg of ClO_2 consumed) which were independent of the applied oxidant dose and of the reaction time.

Furthermore, after a 72 hour reaction time in the dark, chlorine dioxide ($[\text{ClO}_2]_0 = 5 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{PHA}]_0 = 5 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{DOC} = 2,6 \text{ mg l}^{-1}$) produces very small amounts of chloroform ($< 5 \mu\text{g l}^{-1}$), DCA ($5 \mu\text{g l}^{-1}$) and TCA ($5 \mu\text{g l}^{-1}$) and organochlorinated compounds (TOCl : $36 \mu\text{g}/\text{mg}$ DOC) compared to chlorine oxidation (tableau 1). However, in the presence of sunlight, ClO_2 is rapidly photodecomposed (fig. 3) and the photodegradation products of ClO_2 allow bromide oxidation (fig. 11) and lead to higher productions of organohalogenated compounds such as THMs (fig. 4).

• Chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination

As shown in figure 5, chlorine dioxide preoxidation reduces the production of organohalogenated compounds and the chlorine demand during postchlorination. For a preoxidant dose corresponding to the ClO_2 demand of PHA, the decrease in the formation potentials of CHCl_3 , DCA, TCA and TOCl was about 40-50 %. These results confirm the similarity of the action of chlorine dioxide and chlorine on aromatic structures which have high electron density carbons and which constitute probably the most reactive precursors of organohalogenated by-products.

As far as chlorite concentration is concerned, the results showed that chlorite formed during the preoxidation step was completely oxidized to chlorate during postchlorination, under the experimental conditions used in this study (chlorine dose : 40 mg l^{-1} ; contact time : 24 or 72 hours). Because of the reactions of chlorine with chlorite and with residual chlorine dioxide, a small increase in the chlorine demand was observed when PHA solutions were heavily preoxidized (fig. 5).

• Chlorine dioxide preoxidation followed by activated carbon treatment

Batch experiments were carried out with a powdered activated carbon (PAC, granulometry : $< 80 \mu\text{m}$) which was obtained by crushing a commercial granular activated carbon (CECA 40, 12 x 40 mesh). Once equilibrium was achieved (contact time : 10 days), adsorption isotherms indicated that chlorine dioxide preoxidation increases the adsorbability of DOC on activated carbon (fig. 6, tableau 2). Furthermore, chlorite in oxidized PHA solutions was reduced by PAC to chloride. The capacity of CECA 40 activated carbon for ClO_2^- reduction to Cl^- was about $170 \text{ mg ClO}_2^-/\text{g}$ of PAC (fig. 7). Other experiments showed that chlorite may react with specific surface groups on PAC to produce inorganic carbon (fig. 7) and with PHA only in the presence of PAC as shown the DOC and UV-absorbance curves in figure 8 and the increase of TOX concentration in the liquid phase in figure 9. Thus the observed increase in DOC adsorbability on PAC after a chlorine dioxide preoxidation may be attributed to chemical interactions between PAC, chlorite, residual chlorine dioxide and adsorbed organic matter and requires further study.

Key-words : *chlorine dioxide, aquatic humic acid, chlorite, organohalogenated compounds, chlorine, activated carbon.*

1 - INTRODUCTION

Il est maintenant bien établi que la chloration des eaux de surface conduit à la formation de nombreux composés organochlorés. Parmi ceux-ci, les trihalométhanes (THM) et les acides dichloroacétique (DCA) et trichloroacétique (TCA) représentent une fraction importante (de l'ordre de 50 %) du paramètre TOX (concentration en chlore et brome organiquement liés) (RECKHOW, 1984 ; CROUE, 1987). Compte tenu du caractère mutagène attribué à certains composés organohalogénés et des réglementations concernant les concentrations maximales admissibles en trihalométhanes dans les eaux de distribution, le bioxyde de chlore constitue une bonne alternative au chlore tant au niveau de la préoxydation chimique qu'au niveau de la désinfection finale. En effet, le bioxyde de chlore possède de bonnes propriétés désinfectantes et son pouvoir oxydant permet l'oxydation du fer et du manganèse et de la matière organique sans production importante de composés organohalogénés volatils et

non volatils (CHOW et ROBERTS, 1981 ; BEN AMOR *et al.*, 1988). Si certains travaux ont montré que l'oxydation de molécules organiques simples par le bioxyde de chlore (composés phénoliques, amines aromatiques et aliphatiques...) conduit à la formation de produits quinoniques, d'aldéhydes, d'acides aliphatiques (MASSCHELEIN, 1969 ; KATZ, 1980 ; RAV-ACHA, 1984 ; BEN AMOR *et al.*, 1985), les sous-produits d'oxydation de molécules organiques plus complexes et plus représentatives de la matière organique des eaux de surface (substances humiques en particulier) sont encore mal connus. Par ailleurs, la libération de chlorites et de chlorates en tant que sous-produits de réaction du bioxyde de chlore limite le développement des procédés de traitement au bioxyde de chlore dans le domaine du traitement des eaux à potabiliser en raison du caractère toxique attribué à ces anions (BULL, 1983). Les normes actuellement appliquées aux Etats-Unis recommandent ainsi une concentration maximale en bioxyde de chlore résiduel + chlorites + chlorates inférieure ou égale à 1 mg l^{-1} dans les eaux de distribution.

Afin de préciser le mode d'action du bioxyde de chlore sur la matière organique des eaux à potabiliser ainsi que les incidences d'un traitement au bioxyde de chlore dans les différentes étapes de la chaîne de traitement des eaux, nous avons donc étudié son action sur un acide humique extrait d'une eau naturelle avec pour objectifs :

- la détermination de la consommation spécifique de bioxyde de chlore et l'étude de la formation de chlorites et des composés organohalogénés,
- l'étude de l'incidence d'une préoxydation par le bioxyde de chlore sur le potentiel de formation de composés organohalogénés et sur le devenir des chlorites au cours d'une post-chloration,
- enfin, l'examen du rôle du charbon actif sur l'élimination des chlorites et du carbone organique dissous (COD) résultant d'une oxydation de l'acide humique par le bioxyde de chlore.

Il convient de préciser que l'influence d'une préoxydation chimique au bioxyde de chlore sur l'étape de clarification des eaux (coagulation-floculation-décantation) qui constitue néanmoins l'étape la plus efficace dans l'élimination de la matière organique dissoute n'a pas été abordée au cours de cette étude de laboratoire et fera l'objet de travaux ultérieurs.

2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les expériences d'oxydation par le bioxyde de chlore ou par le chlore et d'adsorption sur charbon actif ont été réalisées avec des solutions d'acide humique « Pinail » (5 à 20 mg l^{-1}), tamponnées à $\text{pH} = 7,5$ (KH_2PO_4 : 10^{-3} ou $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; Na_2HPO_4 : $4 \cdot 10^{-3}$ ou $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) et à $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Elles ont été effectuées à l'obscurité, sauf indications contraires. Les solutions ont été préparées à partir d'eau ultra-pure fournie par un ensemble Millipore (résistivité : $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$; COD : $50\text{-}100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) et tous les produits chimiques employés au cours de cette étude sont de qualité analytique.

2.1 Acide humique « Pinail » (AHP)

L'acide humique étudié a été extrait au laboratoire à partir d'une eau de mare (située dans la réserve naturelle du Pinail près de Poitiers) selon le protocole d'extraction sur résine macroporeuse XAD-8 et de purification décrit par THURMAN et MALCOLM (1981). Compte tenu de la concentration en matière organique dans l'eau brute (environ 30 mg l^{-1} , $\text{COD} = 15 \text{ mg l}^{-1}$) et des quantités d'acides fulvique et humique extraits à partir de 5 m^3 d'eau (respectivement 30 g et 8 g), la fraction « acide humique » représente environ 20 % du matériel humique extrait. L'analyse élémentaire a donné les pourcentages massiques suivants : C : 52,5 % ; H : 5,3 % ; O : 33,1 % ; N : 1,8 % ; cendres : 6,3 %.

2.2 Solutions mères d'oxydants

Le bioxyde de chlore a été préparé au laboratoire par action de l'acide sulfurique sur le chlorite de sodium. Le gaz produit a été purifié par barbottage à travers une solution saturée de chlorite de sodium afin d'éliminer tout éventuel dégagement de chlore puis a été récupéré dans l'eau ultra-pure. Les solutions de bioxyde de chlore, contrôlées par iodométrie, contiennent 4 à 6 g l^{-1} de ClO_2 et des traces de chlorites ($< 0,05 \text{ g l}^{-1}$) et de chlore ($< 0,05 \text{ g l}^{-1}$).

Les chlorations ont été effectuées à partir d'une solution mère d'hypochlorite de sodium préparée par action de l'acide chlorhydrique sur du permanganate de potassium ; le chlore libéré au cours de cette réaction étant piégé dans une solution de soude à 15 g l^{-1} . Au moment de son utilisation, cette solution est acidifiée par ajout d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à $\text{pH} = 8,5 \pm 0,5$ et dosé par iodométrie (concentration : 6 à 10 g l^{-1} en Cl_2).

2.3 Charbon actif

L'étude de l'incidence d'une proxydation chimique au bioxyde de chlore sur l'adsorbabilité du carbone organique dissous sur charbon actif ainsi que l'étude des interactions chlorites-charbon actif ont été effectuées en utilisant du charbon actif en poudre (granulométrie : $< 80 \mu\text{m}$) obtenu après broyage, tamisage, lavage à l'eau distillée et séchage d'un charbon actif commercialisé par la société CECA : charbon CECA 40 d'origine minérale, aire BET : $1\,140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, granulométrie : 0,4-1,7 mm.

2.4 Méthodes analytiques

Le bioxyde de chlore résiduel a été dosé en spectrophotométrie UV à 360 nm ($\epsilon = 1\,200 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et par les méthodes colorimétriques au rouge de chlorophénol (HARP et *al.*, 1981) et à l'acide chrome violet K (MASS-CHELEIN, 1986).

Le chlore résiduel a été dosé par iodométrie (thiosulfate de sodium N/100).

Les concentrations en chlorite ont été déterminées par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec une détection UV à 265 nm. (colonne : Lichrosorb RP 18 ; 7 μm ; Merck ; phase mobile : solution aqueuse de $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$: 0,4 g l⁻¹ ; n-octylamine : 0,7 ml l⁻¹ ; méthanol : 150 ml l⁻¹ ; pH = 6,8 ajusté par H_3PO_4). La limite de détection est de 0,2 mg l⁻¹ (volume injecté : 250 μl). La précision du dosage a été estimée à $\pm 5\%$.

Les chlorures et les chlorates ont été dosés en chromatographie ionique en utilisant une colonne anionique (I.C. Pack™ ; Waters) et un détecteur conductimétrique. La composition de la phase mobile (phase aqueuse) est la suivante : tétraborate de sodium, 10 H₂O : 0,52 g l⁻¹ ; gluconate de sodium : 0,32 g l⁻¹ ; acide orthoborique : 0,36 g l⁻¹ ; glycérine : 2,5 ml l⁻¹, acétonitrile : 120 ml l⁻¹ (limites de détection pour un volume d'échantillon injecté de 100 μl : Cl⁻ : 0,3 mg l⁻¹ ; ClO₃⁻ : 0,7 mg l⁻¹). La précision du dosage a été estimée à $\pm 5\%$.

Les trihalométhanes et les acides dichloroacétique et trichloroacétique ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse avec une détection à capture d'électrons. Après extraction au pentane (55 ml d'échantillon, 5 ml de pentane), les trihalométhanes ont été séparés sur une colonne pleine 10 % FFAP/Chromosorb WAW 80-100 mesh (longueur 1,8 m ; diamètre interne : 2 mm). Les acides dichloroacétique et trichloroacétique ont été extraits à l'éther en milieu acide (pH < 1) puis méthylés par le diazométhane (RECKHOW, 1984) et séparés sur colonne capillaire Carbowax 20 M (longueur : 25 m ; diamètre interne : 0,32 mm).

L'évolution de la matière organique a également été contrôlée au cours de cette étude par des paramètres globaux d'analyse tels que l'absorbance UV à 254 ou 270 nm, la concentration en carbone organique dissous (COD) et en chlore organiquement lié (CIOT).

2.5 Appareils utilisés

Production d'eau ultra-pure : Ensemble MILLIPORE (MILLI-RO + MILLI-Q)

Spectrophotomètre UV/Visible : VARIAN DMS 90

HPLC : Pompe WATERS 6000A ; Injecteur U6K, Détecteur UV : LDC SPECTROMONITOR III

Chromatographie ionique : Pompe HPLC KNAUER modèle 64, Four KNAUER, Détecteur conductimétrique : VYDAC

Chromatographes en phase gazeuse : PACKARD 438 S ET 439

Analyseur de carbone : DOHRMANN DC 80

Analyseur de CIOT : DOHRMANN DX 20A muni du module d'adsorption AD2 et d'un microcoulomètre MCI.

3 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 Oxydation par le bioxyde de chlore

3.1.1 Consommation de ClO_2

Comme le montrent les résultats obtenus à partir d'une solution d'acide humique Pinail à 5 mg l^{-1} ($\text{COD} = 2,6 \text{ mg l}^{-1}$) oxydée à $\text{pH} = 7,5$ et à l'obscurité avec des doses croissantes de bioxyde de chlore (fig. 1) la consommation de bioxyde de chlore mesurée après 24 heures de réaction dépend du taux de traitement appliqué. Un taux de traitement de 5 mg l^{-1} ($1,9 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COD}$), correspondant à l'apparition d'un léger résiduel de bioxyde de chlore en solution ($0,1$ à $0,15 \text{ mg l}^{-1}$), la demande en bioxyde de chlore de l'acide humique étudié est de l'ordre de $1,8 \text{ mg}$ de ClO_2 par mg de COD après 24 heures de réaction.

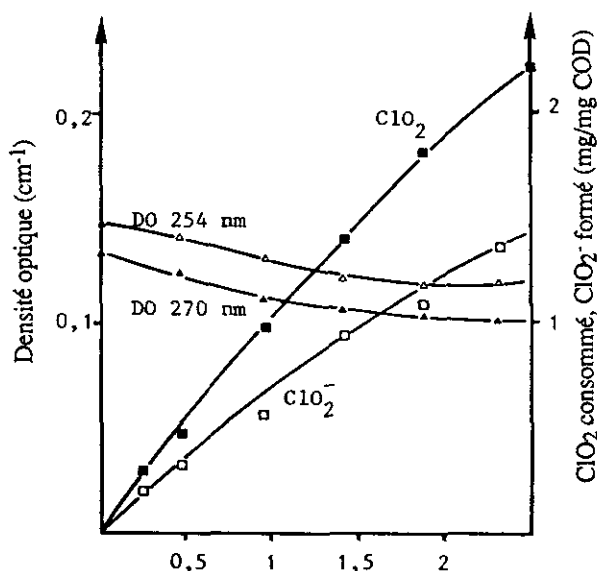


Figure 1 Oxydation de l'acide humique Pinail par ClO_2 : Evolution de la consommation de ClO_2 , de la production de ClO_2^- et de l'absorbance UV à 254 et à 270 nm en fonction du taux d'oxydation ($[\text{AHP}]_0 = 5 \text{ mg l}^{-1}$; $\text{pH} = 7,5$; 24 h ; 20°C , à l'obscurité).

Oxidation of Pinail humic acid by ClO_2 . Effect of ClO_2 dose on the ClO_2 demand and on the UV-absorbance at 254 and 270 nm.

En ce qui concerne la vitesse de consommation de ClO_2 , les résultats représentés dans la figure 2 ($[\text{AHP}]_0 = 5 \text{ mg l}^{-1}$; $[\text{ClO}_2]_0 = 10,7 \text{ mg l}^{-1}$ soit $4,1 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COD}$) montrent que 60 % de la demande totale en ClO_2 est satisfaite dès les 30 premières minutes de réaction. Par la suite, la consomma-

tion de ClO_2 est plus lente et se poursuit durant plusieurs heures. L'évolution de la concentration en ClO_2 observée sur le témoin (absence de matière organique) permet également de mettre en évidence la bonne stabilité du bioxyde de chlore en solution aqueuse à pH 7,5 et à l'obscurité.

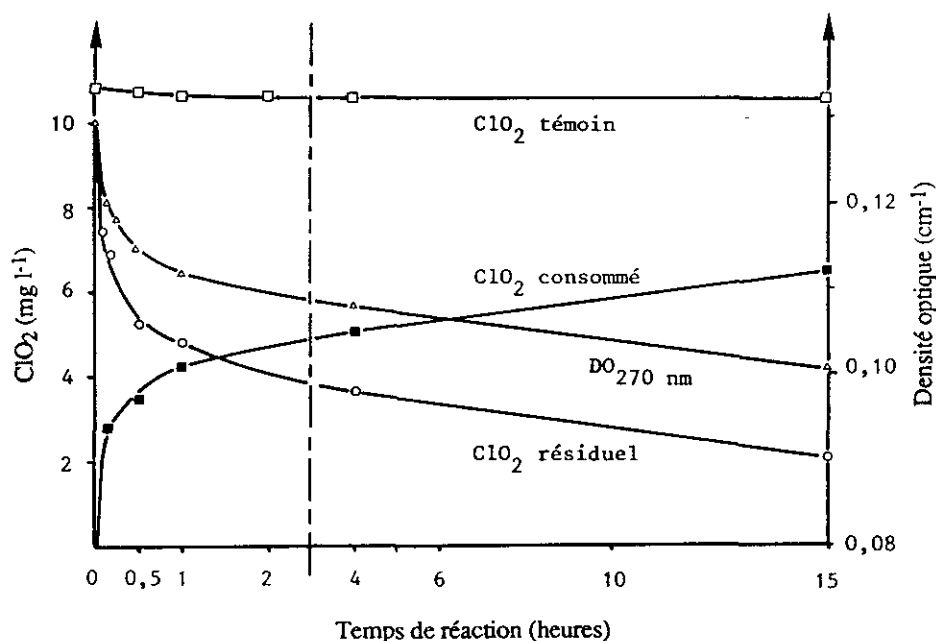


Figure 2 Oxydation de l'acide humique Pinail par ClO_2 : Evolution de la concentration de ClO_2 , de la consommation de ClO_2 et de l'absorbance UV à 270 nm en fonction du temps ($[\text{AHP}]_0 = 5 \text{ mg l}^{-1}$; pH = 7,5 ; $[\text{ClO}_2]_0 = 10,7 \text{ mg l}^{-1} = 4,1 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COD}$; 20 °C, à l'obscurité).

Oxidation of Pinail humic acid by ClO_2 : Effect of contact time on the ClO_2 concentration and consumption and on the UV-absorbance at 270 nm.

3.1.2 Evolution de l'absorbance UV et du COD

Les résultats obtenus montrent que l'oxydation de l'acide humique ne conduit qu'à de faibles abattements ($\leq 30\%$) de la densité optique à 254 ou à 270 nm (fig. 1) et que 70 à 80 % de cet abattement est obtenu, pour un taux d'oxydation donné, durant les 30 premières minutes de réaction (fig. 2). Les analyses de COD indiquent également une faible minéralisation du carbone organique ($\leq 10\%$) pour un taux de traitement correspondant à un léger résiduel de ClO_2 en solution après 24 heures de réaction (environ 2 mg $\text{ClO}_2/\text{mg COD}$).

3.1.3 Produits de réaction à l'obscurité

Chlorites

Les analyses réalisées en chromatographie liquide haute performance montrent que la consommation d'une mole de ClO_2 (ou d'un mg de ClO_2) s'accompagne de la formation de 0,65 mole de chlorite (ou de 0,65 mg de ClO_2^-) (fig. 1). Ces rendements de production de ClO_2^- sont comparables à ceux observés lors de l'oxydation d'autres substances humiques ou d'eaux naturelles (WERDEHOFF et SINGER, 1987 ; BEN AMOR *et al.*, 1988) et ne dépendent ni du taux de traitement en ClO_2 , ni du temps de réaction (RAV-ACHA *et al.*, 1984 ; OEHLER, 1986).

Composés organochlorés

Les analyses effectuées après 24 et 72 heures de réaction ($[\text{AHP}]_0 = 5 \text{ mg l}^{-1}$; $[\text{ClO}_2]_0 = 5 \text{ mg l}^{-1} = 1,9 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COD}$, $\text{pH} = 7,5$) révèlent des productions négligeables de chloroforme ($< 5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$), d'acides dichloroacétique (DCA : $5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) et trichloroacétique (TCA : $5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) et une faible production de chlore organique total (CIOT : 90 à $100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$).

A partir de ces résultats, nous pouvons noter que 70 % du chlore incorporé au niveau du bioxyde de chlore consommé (Cl_{ClO_2}) se retrouvent sous forme de chlorites ($\text{Cl}_{\text{ClO}_2^-}$: 65 %) et de composés organochlorés (CIOT : $\leq 5 \%$). La fraction restante (30 %) se retrouve sous forme de chlorures et de chlorates (BRAUCH *et al.*, 1981 ; STEVENS, 1982) qui n'ont pu être dosés avec une bonne précision en chromatographie ionique en raison de la présence des ions phosphates en solution.

3.1.4 Formation de composés organohalogénés en présence de bromures et de lumière

Les bromures fréquemment rencontrés dans les eaux de surface à des concentrations très variables (10 à $2\,500 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) peuvent être oxydés par l'acide hypochloreux en acide hypobromeux ($E_{\text{HBrO}/\text{Br}^-} = 1,33 \text{ Volt}$; $E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = 1,49 \text{ Volt}$) et induire par conséquent la formation du bromoforme et de composés organohalogénés mixtes (MERLET, 1986).

En ce qui concerne le bioxyde de chlore, les spectres UV (200-360 nm) réalisés avec des solutions de bioxyde de chlore dans l'eau ultra-pure ($[\text{ClO}_2]_0 = 14 \text{ mg l}^{-1}$; $\text{pH} = 4$) et contenant soit 0, soit $2,5 \text{ mg l}^{-1}$ de bromures, ne montrent aucune évolution de la concentration en bioxyde de chlore après 1 heure de réaction à l'obscurité (fig. 3). Des résultats similaires ont aussi été observés avec des solutions de chlorites et de bromures. Par contre, les expériences identiques réalisées à la lumière du jour montrent une décomposition totale du bioxyde de chlore accompagnée de la disparition des bromures.

Suite à ces résultats, nous avons étudié l'action du bioxyde de chlore sur des solutions contenant à la fois des substances humiques ($[\text{AHP}]_0 = 10 \text{ mg l}^{-1}$; $[\text{COD}] = 5,2 \text{ mg l}^{-1}$; $\text{pH} = 7,5$) et des ions bromures (0 à 2 mg l^{-1}). Les expériences d'oxydation ont été conduites à l'obscurité et en présence de lumière avec des temps de contact d'une heure ($[\text{ClO}_2]_0 = 20 \text{ mg l}^{-1} = 3,8 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COD}$). Conformément aux résultats précédents, les analyses effectuées sur des échantillons traités à l'obscurité ne révèlent pas de formation de trihalométhanes en concentrations notables (THM totaux : $< 5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$).

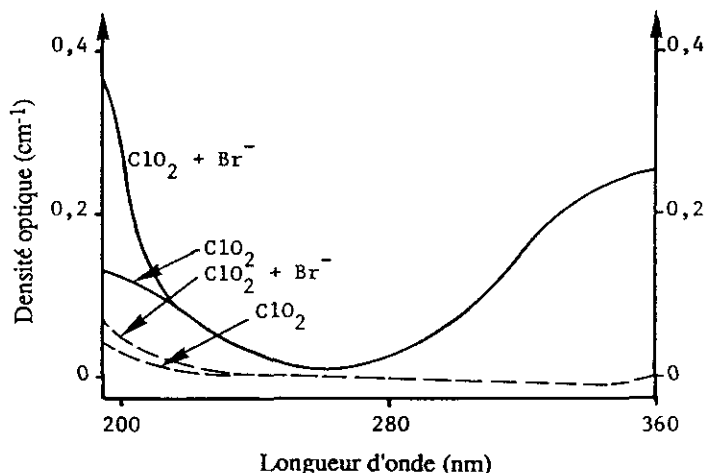


Figure 3 Evolutions des spectres UV de solutions ClO_2 après une heure à l'obscurité (—) et à la lumière (---), en absence et en présence de bromures ($[\text{ClO}_2]_0 = 14 \text{ mg l}^{-1} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $[\text{Br}^-]_0 = 2,5 \text{ mg l}^{-1} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; $\text{pH} = 4$).

Evolution of UV spectra of ClO_2 solutions after one hour in the dark (—) or in the presence of sunlight (---), in the presence and in the absence of bromide.

Par contre, en présence de la lumière du jour, les résultats obtenus (fig. 4) mettent en évidence des productions notables de trihalométhanes (jusqu'à $200 \mu\text{g l}^{-1}$). Comme lors de la chloration de certaines eaux de surface (MINEAR, 1981), nous observons une diminution de la production de chloroforme et une augmentation de celle en bromoforme lorsque la concentration des bromures augmente, tandis que les concentrations en dérivés mixtes (CHCl_2Br , CHClBr_2) passent par un maximum. Cette évolution de la production des trihalométhanes semble résulter en particulier du rapport de concentrations entre les différentes entités réactives.

3.2 Influence d'une préoxydation chimique au bioxyde de chlore sur une post-chloration

3.2.1 Incidence sur le potentiel de formation de composés organochlorés

L'étude de l'incidence d'une préoxydation chimique au bioxyde de chlore sur le potentiel de formation de composés organochlorés a été conduite en réalisant une préoxydation chimique avec des taux de bioxyde de chlore allant de 0 à $2,3 \text{ mg COD}$ et un temps de contact de 24 heures suivie d'une chloration. Pour la détermination du potentiel de formation de composés organochlorés, le taux de chloration a été de 40 mg l^{-1} ($15 \text{ mg Cl}_2/\text{mg COD}$) dans le but d'obtenir un large excès de chlore libre résiduel après 72 heures de réaction ; les productions de CHCl_3 , DCA, TCA et de CIOT étant déterminées à ce temps de réaction.

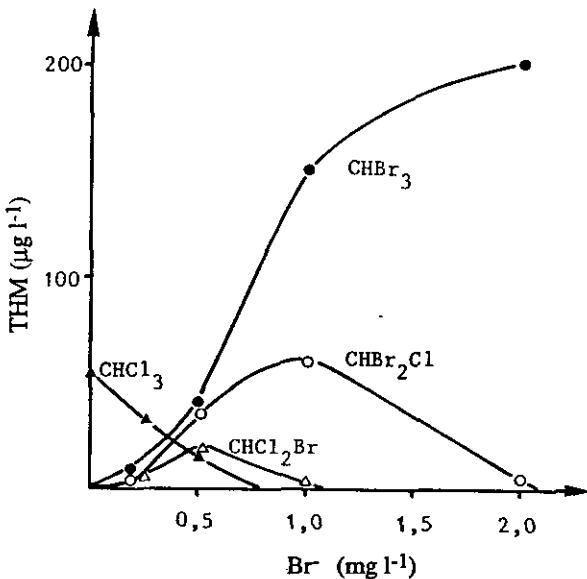


Figure 4 Oxydation d'une solution d'acide humique Pinail enrichie en bromures par ClO_2 à la lumière du jour. Evolution des concentrations en trihalométhanes en fonction de la concentration en Br^- ($[\text{AHP}]_0 = 10 \text{ mg l}^{-1}$; $[\text{ClO}_2]_0 = 20 \text{ mg l}^{-1} = 3,8 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COD}$; $\text{pH} = 7,5$; 1 h à 20°C).

Oxidation of Pinail humic acid by ClO_2 in the presence of bromide and of sunlight : Effect of bromide concentration on the production of various trihalomethanes.

Sans préoxydation chimique ($[\text{ClO}_2]_0 = 0 \text{ mg/mg COD}$), les résultats regroupés dans le tableau 1 montrent que la chloration de l'acide humique « Pinail » peut potentiellement conduire à des productions importantes de composés organochlorés. L'examen de ce tableau indique également que 8 % du chlore consommé se retrouve organiquement liés et que le chlore incorporé au niveau du chloroforme et des acides dichloroacétique et trichloroacétique représente respectivement 16,4 et 20 % du ClOT. Ces résultats sont en accord avec ceux observés avec d'autres substances humiques et avec des eaux de surface (RECKHOW, 1984 ; BEN AMOR, 1988). Comparativement au bioxyde de chlore, nous pouvons également noter que la production de composés organochlorés par chloration est dix fois plus grande ($360 \mu\text{g ClOT/mg COD}$ contre $36 \mu\text{g ClOT/mg COD}$).

En ce qui concerne l'incidence d'une préoxydation chimique au bioxyde de chlore sur le potentiel de formation des composés organochlorés, les courbes présentées dans la figure 5 montrent une diminution significative des potentiels de formation de CHCl_3 , de DCA et de TCA lorsque le taux de ClO_2 augmente. Ainsi pour un taux de préoxydation chimique de $1,9 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COD}$ (correspondant à un résiduel de $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ de ClO_2 après 24 heures de réac-

tion), les pourcentages d'abattement de la production en CHCl_3 , DCA et TCA ont été respectivement de 44 %, 37 % et 47 %. Un abattement comparable du paramètre CIOT (48 %) a été obtenu à un taux de 1,5 $\text{mg ClO}_2/\text{mg COD}$.

Tableau 1 Chloration de l'acide humique Pinail : Demande en chlore et potentiels de formation de CHCl_3 , DCA, TCA et CIOT ($[\text{AHP}]_0 = 5 \text{ mg l}^{-1}$; $[\text{Cl}_2]_0 = 40 \text{ mg l}^{-1}$; 72 h à 20 °C et à l'obscurité).

Table 1 Chlorination of Pinail humic acid : chlorine demand and potential production of CHCl_3 , DCA, TCA and TOCl.

Cl_2 consommé		PF CHCl_3		PF DCA		PF TCA		PF CIOT	
mg l^{-1}	mg/mg COD	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g/mg COD}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g/mg COD}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g/mg COD}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g/mg COD}$
11,5	4,4	170	65	75	28	300	114	950	360

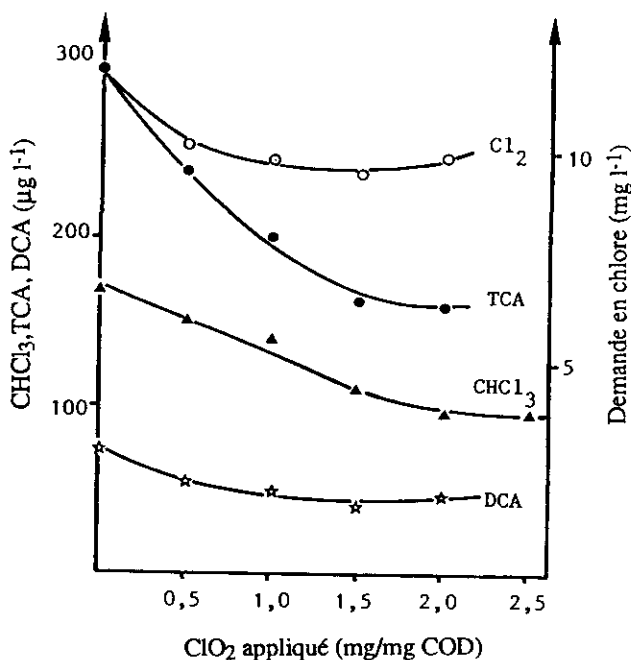


Figure 5 Influence du taux de préoxydation chimique au ClO_2 sur la production de THM, de DCA et de TCA et sur la demande en chlore observées au cours d'une post-chloration ($[\text{AHP}]_0 = 5 \text{ mg l}^{-1}$; $\text{pH} = 7,5$; Préoxydation : 24 h à l'obscurité ; Post-chloration : $[\text{Cl}_2]_0 = 40 \text{ mg l}^{-1}$ 72 h à 20 °C et à l'obscurité).

Effect of ClO_2 preoxidation dose on the production of THMs, DCA, TCA and on the chlorine demand obtained after post-chlorination.

3.2.2 Évolution des chlorites au cours de la post-chloration

Après les post-chlorations, nous avons remarqué une élimination complète des chlorites (formés au cours de l'étape de préoxydation) dans les solutions après 72 heures de réaction. Des chlorations de solutions aqueuses de chlorites ($[\text{ClO}_2^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $[\text{Cl}_2]_0 = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, $\text{pH} = 7,7,5$) ont permis de mettre en évidence, par des analyses en chromatographie ionique, une oxydation totale des chlorites en chlorates après 24 heures de réaction. L'oxydation des chlorites en chlorates s'accompagne d'une consommation de 1 à 1,3 mole de Cl_2 par mole de chlorites et de la libération de traces de bioxyde de chlore en tant que produit intermédiaire de réaction.

3.3. Rôle du charbon actif sur l'élimination de la matière organique et des chlorites résultant d'une oxydation par le bioxyde de chlore

3.3.1 Élimination de la matière organique

Pour des raisons analytiques, cette étude a été réalisée avec des solutions d'acide humique relativement concentrées ($[\text{AHP}]_0 = 20 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{COD} = 10,6 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{pH} = 7,5$). Les taux d'oxydation ont été de 0 ; 0,9 et 1,8 mg de $\text{ClO}_2/\text{mg COD}$. Après 24 heures de réaction à l'obscurité, ces solutions ont été mises en contact avec des quantités croissantes ($0-500 \text{ mg l}^{-1}$) de charbon actif CECA 40 en poudre dans des flacons de 1 000 ml. Après 10 jours de temps de contact, sous agitation (30 retournements de flacon par minute), les concentrations d'équilibre en matière organique dans la phase liquide ont été déterminées par des mesures de COD sur des échantillons filtrés sur membrane $0,45 \mu\text{m}$. Ce temps de contact (10 jours) est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption (DE LAAT, 1988). Il convient de noter que ces expériences ont été réalisées sans ajout de bactéricide car les tests de biodégradabilité ainsi que des expériences de filtration sur charbon actif en grains au laboratoire ont montré que l'acide humique « Pinail » est non biodégradable (DE LAAT, 1988). Par ailleurs, le contrôle des solutions d'acide humique (non oxydées) en absence de charbon n'a montré aucune évolution significative du COD et de l'absorbance UV après 10 jours. De plus, le bioxyde de chlore résiduel et les chlorites formés possèdent tous les deux des propriétés désinfectantes.

Les résultats obtenus sur le paramètre COD ont été représentés dans la figure 6 sous forme d'isothermes d'équilibre d'adsorption où q_e représente la quantité de carbone organique (en mg de COD/g de charbon actif) correspondant à une concentration en carbone organique dissous C_e dans la phase liquide (en mg COD l^{-1}). Cette figure montre que les isothermes d'adsorption obtenues dans la gamme de concentrations étudiées ($1 < C_e < 7 \text{ mg l}^{-1}$) peuvent être décrites par l'isotherme de Freundlich : $q_e = KC_e^{1/n}$. Les valeurs des constantes K et n et du coefficient de corrélation R sont données dans le tableau 2.

Ces résultats obtenus en réacteur statique indiquent que l'oxydation de l'acide humique « Pinail » par le bioxyde de chlore améliore l'élimination du carbone organique dissous sur charbon actif. Il apparaît cependant que cette

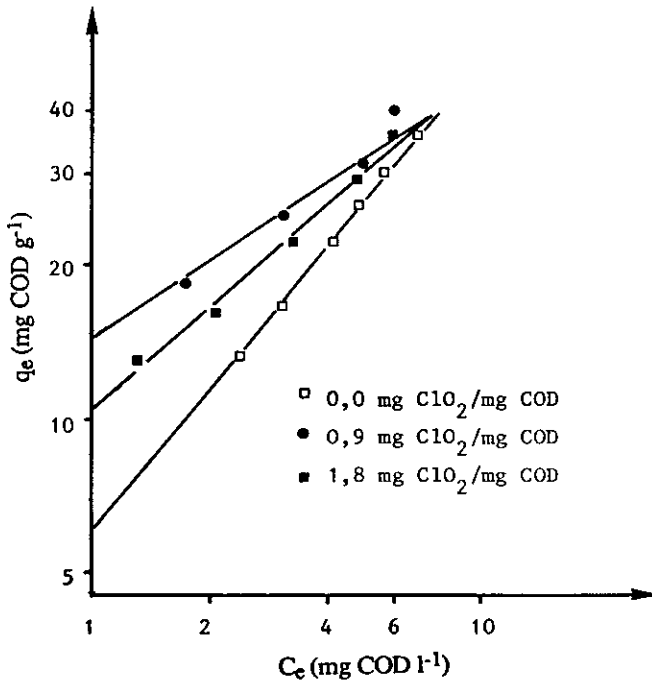


Figure 6 Oxydation de l'acide humique Pinail par ClO_2 : Influence du taux d'oxydation sur l'adsorbabilité du COD sur le charbon actif CECA 40 (isothermes de Freundlich). (pH = 7,5 ; Adsorption : 10 jours à 20 °C et à l'obscurité).

Oxidation of Pinail humic acid by ClO_2 : Effect of ClO_2 preoxidation dose on the adsorbability of DOC on CECA 40 activated carbon (Freundlich isotherms).

Tableau 2 Adsorbabilité de l'acide humique Pinail sur le charbon actif CECA 40 en fonction du taux de préoxydation chimique au ClO_2 : Valeurs des coefficients K et n de l'isotherme de Freundlich.

Table 2 *Effect of ClO_2 preoxidation dose on the adsorbability of Pinail humic acid on activated carbon - Values obtained for Freundlich constants (K and n).*

Taux d'oxydation mg ClO_2 /mg COD	Constantes de Freundlich		Coefficient de corrélation R
	K	1/n	
0	6,01	0,93	0,99
0,9	14,59	0,49	0,98
1,8	10,28	0,67	0,99

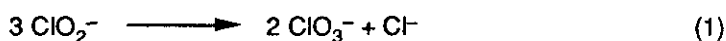
amélioration de l'adsorbabilité du COD est plus importante à un taux de pré-oxydation de 0,9 mg ClO₂/mg COD que de 1,8 mg ClO₂/mg COD. Comme le montreront les résultats ci-dessous (fig. 8 et 9), l'élimination du COD par le charbon actif pourrait résulter de la superposition de processus d'adsorption et de réactions chimiques entre le bioxyde de chlore résiduel ou les ions chlorites et la matière organique en présence de charbon actif.

Parallèlement à ces mesures de concentrations d'équilibre en COD dans la phase liquide, les analyses effectuées en chromatographie ionique ont mis en évidence une réduction totale des chlorites (formés au cours de la pré-oxydation chimique) et du bioxyde de chlore résiduel en chlorures.

3.3.2 Capacité de réduction des chlorites du charbon actif CECA 40

Afin de déterminer la capacité de réduction des chlorites en chlorures par le charbon actif CECA 40, des solutions de chlorites ([ClO₂⁻]₀ : ≤ 200 mg l⁻¹ ; pH = 7,5) ont été mises en contact pendant 7 jours, à l'obscurité, avec une même quantité de charbon actif (200 mg l⁻¹).

Les résultats des analyses effectuées sur des solutions aqueuses, après filtration sur membrane 0,45 μm, montrent que les chlorites sont totalement réduits en chlorures jusqu'à une concentration en chlorites de l'ordre de 35 mg l⁻¹ (fig. 7). Pour des concentrations supérieures, nous observons à la fois l'apparition d'un résiduel de chlorites et la formation de chlorates. Compte tenu des conditions expérimentales (pH = 7,5, temps de contact : 7 jours), les chlorates pourraient provenir, au moins en partie, de la dismutation des chlorites :



Si nous considérons que la capacité réductrice maximale du charbon est atteinte avec l'apparition d'un résiduel de chlorites, elle serait de l'ordre de 175 mg de ClO₂⁻ par g de charbon actif pour les conditions expérimentales utilisées au cours de cette étude (pH = 7,5 ; réaction statique ; temps de contact élevé). En réalité, cette capacité est plus grande car la réduction des chlorites se poursuit pour des concentrations supérieures à 35 mg l⁻¹ et que les productions de chlorates et de chlorures, au-delà de cette valeur (fig. 7), ne peuvent être expliquées uniquement par la dismutation des chlorites (réaction (1)).

Parallèlement à ces mesures de concentrations des entités chlorées, des déterminations de concentrations de carbone ont également été effectuées. Comme le montre la figure 7, une augmentation de la concentration en carbone minéral dans la phase aqueuse est observée. Par contre, la libération de carbone organique n'est pas significative.

3.3.3 Effet du charbon actif sur la réactivité des chlorites avec l'acide humique « Pinail »

Les expériences ont été réalisées en présence et en absence de charbon actif sur des solutions d'acide humique à 20 mg l⁻¹ (COD = 10,6 mg l⁻¹) et à pH = 7,5 (tampon phosphate : 5 · 10⁻³ mol l⁻¹) et contenant des quantités croissantes de chlorites (0 à 20 mg l⁻¹).

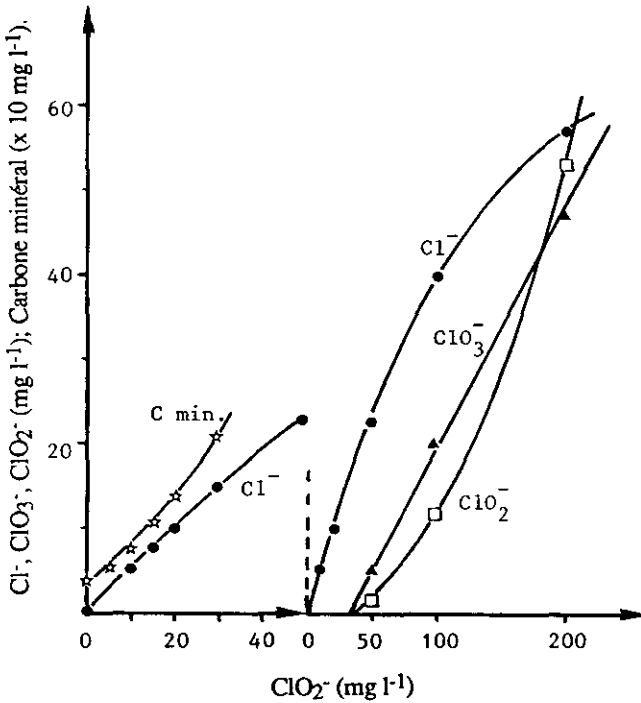


Figure 7 Réduction des chlorites par le charbon actif CECA 40 : Evolutions des concentrations en Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- et en carbone minéral en fonction de la concentration initiale en ClO_2^- (charbon actif : 200 mg l^{-1} ; pH = 7,5 ; 7 jours à 20°C et à l'obscurité).

Reduction of chlorite by activated carbon : Effect of the initial concentration of ClO_2^- on the concentrations of Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- and of inorganic carbon.

Après 10 jours de contact, les analyses effectuées en chromatographie liquide (dosage de ClO_2^-) et en spectrophotométrie UV - Visible ont mis en évidence la non-réactivité des chlorites avec l'acide humique « Pinail » en absence de charbon actif.

En présence de charbon actif, les résultats obtenus (fig. 8) montrent une libération de carbone minéral dans la phase aqueuse et que la concentration en carbone organique dissous passe par un maximum pour une concentration en chlorites de 10 mg l^{-1} . A partir de cette valeur, la diminution sensible de la concentration en COD s'accompagne de celle des absorbances UV à 254 et 270 nm. Ces résultats pourraient s'expliquer par une certaine réactivité des chlorites sur l'acide humique en présence de charbon actif, qui se traduit par ailleurs par la libération de faibles quantités de dérivés organochlorés dans la phase aqueuse (fig. 9). Cependant, les chlorures restent le produit principal de la réaction des chlorites avec un rendement molaire de 0,98 mole de Cl^- par mole de ClO_2^- .

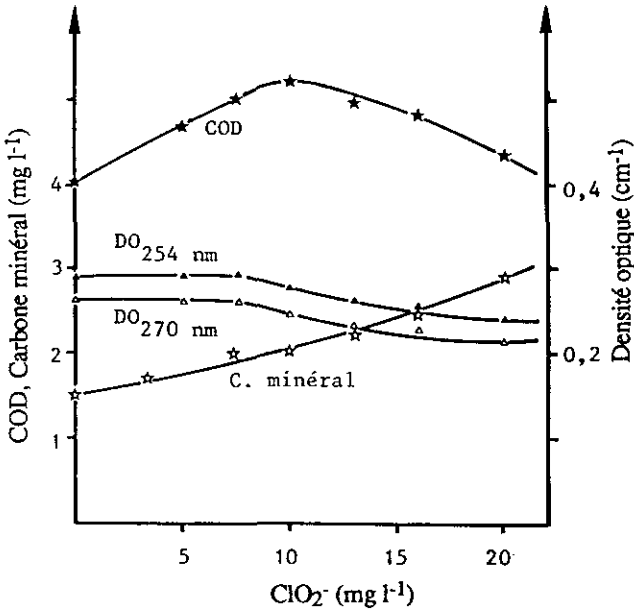


Figure 8 Effet du charbon actif sur la réactivité des chlorites avec l'acide humique Pinail : Influence de la concentration en ClO_2^- sur les concentrations en carbone (organique et minéral) et sur l'absorbance UV à 254 et à 270 nm après 10 jours de temps de contact à l'obscurité ($[\text{AHP}]_0 = 20 \text{ mg l}^{-1}$; charbon actif CECA 40 : 300 mg l^{-1} ; $\text{pH} = 7,5$; 20°C).

Influence of activated carbon on the reactivity of ClO_2^- on Pinail humic acid : Effect of ClO_2^- concentration on the concentration of organic and inorganic carbon and on the UV-absorbance at 254 and 270 nm.

4 - DISCUSSION

4.1 Oxydation par le bioxyde de chlore à l'obscurité

Les résultats obtenus montrent que l'oxydation de l'acide humique Pinail par le bioxyde de chlore conduit à une consommation très rapide de bioxyde de chlore (jusqu'à 1 à $1,5 \text{ mg ClO}_2^-/\text{mg COD}$) et à un abattement significatif de l'absorbance UV à 254 ou à 270 nm (environ 20 %) durant les trente premières minutes de réaction (fig. 2). Ils signifient que l'oxydation s'effectue principalement sur des sites aromatiques (de nature phénolique en particulier) en raison d'une part, de la structure chimique des substances humiques, et d'autre part, de la bonne réactivité des composés phénoliques vis-à-vis du

bioxyde de chlore (BEN AMOR *et al.*, 1984). Les consommations de ClO_2 et les pourcentages d'abattement de l'absorbance UV sont par ailleurs fonction du taux d'oxydation et du temps de réaction ; les valeurs maximales étant respectivement de l'ordre de 2,5 mg ClO_2 /mg COD et de 30 % (fig. 1 et 2).

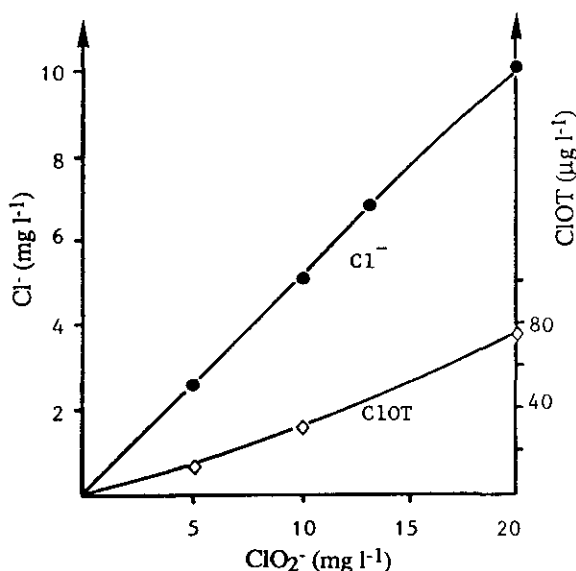


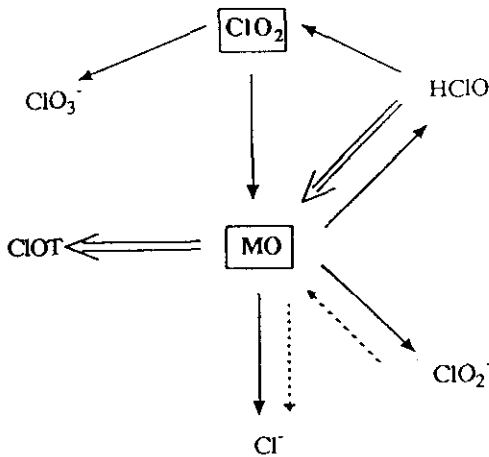
Figure 9 Etude des interactions charbon actif - acide humique Pinail - ClO_2^- : Evolution de la production de Cl^- et de la concentration en CIOṪ dans la phase liquide en fonction de la dose de ClO_2^- . (Charbon actif : 300 mg l⁻¹ ; $[\text{AHP}]_0 = 20$ mg l⁻¹ ; pH = 7,5 , 10 jours à 20 °C et à l'obscurité).

Interactions between activated carbon-Pinail acid- ClO_2^- : Effect of ClO_2^- dose on the concentrations of Cl^- and of organohalogenated compounds in the liquid phase.

En ce qui concerne les sous-produits d'oxydation halogénés, les résultats obtenus indiquent que les réactions de la matière organique avec le bioxyde de chlore à l'obscurité peuvent se dérouler selon le schéma réactionnel simplifié présenté dans la figure 10.

L'oxydation de l'acide humique par le bioxyde de chlore, conduit à une libération de chlorites dont la production (0,65 mg de ClO_2^- /mg de ClO_2 consommé) est similaire à celle observée avec les eaux naturelles et ne semble pas dépendre du taux et du temps d'oxydation (BEN AMOR *et al.*, 1987 ; RAV-ACHA *et al.*, 1984). De ce fait, la dismutation du bioxyde de chlore ne constitue vraisemblablement qu'une voie très minoritaire dans la formation de chlorites et de chlorates. La formation de chlorites résulte principalement de la réduction du bioxyde de chlore par la matière organique. En raison de la stabilité des chlorites en milieu neutre et dilué, la production de chlorites peut s'expliquer par l'action de l'acide hypochloreux sur le bioxyde de chlore. Si l'acide

hypochloreux peut être présent à l'état de traces dans les solutions mères de bioxyde de chlore préparées au laboratoire, la libération d'acide hypochloreux au cours des réactions d'oxydation de la matière organique par le bioxyde de chlore (environ 0,10 mole de Cl_2 /mole de ClO_2 consommé ; RAV-ACHA *et al.*, 1984) permet en outre d'expliquer la production de composés organohalogénés. Par rapport au chlore, le bioxyde de chlore ne conduit cependant qu'à des productions négligeables de chloroforme et d'acides dichloroacétique et trichloroacétique et dix fois moins élevées en composés organohalogénés ($36 \mu\text{g ClOT/mg COD}$ contre $360 \mu\text{g ClOT/mg COT}$; tableau 1).



MO : désigne à la fois la matière organique brute et oxydée.

Figure 10 Mode d'action du bioxyde de chlore sur la matière organique à l'obscurité.

Simplified scheme of ClO_2 oxidation reactions on organic matter in the dark.

4.2 Oxydation par le bioxyde de chlore à la lumière

Contrairement aux résultats observés à l'obscurité, ceux obtenus en présence de la lumière du jour ont mis en évidence une décomposition du bioxyde de chlore (fig. 3). Cette décomposition passe selon MASSCHELEIN (1969) et ZIKA *et al.* (1984), par des intermédiaires réactionnels tels que HClO , Cl_2O_2 , Cl_2O_3 et Cl_2O_6 . Ces entités oxychlorées peuvent en particulier oxyder les bromures en acide hypobromeux et conduire à des productions plus importantes en composés organochlorés qu'à l'obscurité (fig. 4 et 11).

Cette réactivité des chlorites vis-à-vis de l'acide hypochloreux, associée à la dégradation des sites précurseurs des dérivés organohalogénés, permet d'expliquer l'allure de courbes de consommation de chlore en fonction du taux de traitement en ClO_2 (fig. 5). Pour de faibles taux de traitement en ClO_2 on observe une diminution de la demande en chlore (10 à 20 %). Par contre, pour des taux de traitement plus élevés, la diminution de la demande en chlore par la matière organique oxydée peut être compensée par la demande due aux chlorites formés et éventuellement au bioxyde de chlore résiduel.

4.4 Rôle du charbon actif sur l'élimination des chlorites et de la matière organique

Comme le confirme cette étude (fig. 7), les chlorites, peuvent être réduits en chlorures par un traitement au charbon actif. Les capacités de réduction obtenues (175 à 240 mg ClO_2^-/g de charbon actif) pour le charbon actif employé (CECA 40 en poudre) sont comparables à celles d'autres charbons actifs (80 à 450 mg ClO_2^-/g ; VOUDRIAS *et al.*, 1983; DENIS *et al.*, 1986). Les performances des charbons actifs ainsi que la vitesse de réduction des chlorites en chlorures dépendent de la nature et de l'origine du matériau et des conditions de mise en œuvre du traitement (réacteur statique ou dynamique, temps de contact, concentration en chlorures...).

Cette réduction des chlorites, en absence et en présence de composés organiques, est accompagnée d'une libération de CO_2 (fig. 7 et 8) qui pourrait résulter de l'oxydation de certaines fonctions superficielles de l'adsorbant. De plus, certains composés organiques non réactifs vis-à-vis des chlorites peuvent subir en présence de chlorites et de charbon actif des réactions d'hydroxylation, de décarboxylation et d'addition de CO_2 (VOUDRIAS *et al.*, 1983). L'augmentation de l'adsorbabilité du carbone organique dissous observée après une oxydation de l'acide humique Pinail par le bioxyde de chlore (fig. 6) pourrait alors s'expliquer par la formation de sous-produits d'oxydation plus adsorbables au cours de l'étape de préoxydation chimique et par l'ensemble des réactions chimiques résultant des interactions chlorites-bioxyde de chlore résiduel actif et matière organique. Ces interactions qui conduisent également à la formation de composés organohalogénés (fig. 9) sont encore très mal connues en l'état actuel de nos connaissances.

5 - CONCLUSION

Cette étude de laboratoire a permis de montrer que l'oxydation à l'obscurité d'un acide humique d'origine aquatique par le bioxyde de chlore conduit à des productions potentielles en composés organohalogénés très nettement inférieures à celles formées par chloration et permet également de diminuer d'une manière importante (jusqu'à 50 %) le potentiel de formation de ces composés au cours d'une post-chloration. Comme les substances

humiques constituent une fraction importante de la matière organique dans certaines eaux de surface (eaux de barrage), le bioxyde de chlore représente donc à cet égard une alternative intéressante au chlore dans le domaine du traitement des eaux à potabiliser. Cependant, la libération de chlorites (0,65 mg de ClO_2 -/mg de ClO_2 consommé) et de chlorates ainsi que les réglementations futures concernant les concentrations maximales admissibles en bioxyde de chlore résiduel et en ses sous-produits d'oxydation (chlorites, chlorates) dans les eaux de distribution limitent le développement de son utilisation dans le domaine de la production d'eau potable. Bien que l'élimination des chlorites par le chlore (en post-chloration) soit intéressante du point de vue sanitaire, la formation en quantité stœchiométrique de chlorates ne résout pas le problème posé par la présence de ces anions dans les eaux traitées au bioxyde de chlore. En réduisant les chlorites en chlorures, le charbon actif pourrait, par contre, contribuer à l'amélioration de la qualité des eaux. Cependant, les mécanismes et les vitesses de réactions entre le charbon actif (en poudre ou en grains), la matière organique, les chlorites et le bioxyde de chlore ainsi que le devenir des chlorites au sein de la filière de production d'eau potable méritent d'être plus précisément étudiés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BEN AMOR H., DE LAAT J. et DORE M., 1984. Mode of action of chlorine dioxide on organic compounds in aqueous medium. Chlorine dioxide consumption and reactions on phenolic compounds. *Water Res.*, 18 (12) : 1545-1530.
- BEN AMOR H., 1988. Le bioxyde de chlore dans la filière de production des eaux de consommation : contribution à l'étude de son mécanisme d'action sur des molécules modèles et sur les substances humiques aquatiques. Doctorat de l'Université de Poitiers, 175, 169 p.
- BEN AMOR H., DE LAAT J. et DORE M., 1985. Mode d'action du bioxyde de chlore sur quelques composés organiques en milieu aqueux dilué. *Environ. Tech. Letters*, 6 : 489-504.
- BEN AMOR H., DE LAAT J. et DORE M., 1988. Incidence de la préoxydation par ClO_2 sur le potentiel de formation des composés organohalogénés, *Environ. Tech. Letters*, 9 (10) : 1105-1114.
- BRAUCH H.J., BALDAUF G., SONTHEIMER H., (1981). Studies on the formation of organic chlorine compounds when treating humic acid waters with ClO_2 . *Vom Wasser*, 56 : 25-33.
- BULL R.J., (1983). Health risks of drinking water disinfectants and disinfection by-products. In : *Water chlorination : Environmental impact and Health effects*. Edited by JOLLEY R.L. Ann. Arbor Science, Ann. Arbor MI, 4, 1401-1415.
- CHOW B.M., ROBERTS P.V., (1981). Halogenated-by-product formation by ClO_2 . *J. Environ. Engrg. Div. Am. Soc. Civ. Engrs.*, 107 (EE4): 609-618.
- CROUE J.P., 1987. Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface. Doctorat de l'Université de Poitiers, 89, 139 p.
- DE LAAT J., 1988. Contribution à l'étude d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grains : interactions entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Doctorat ès sciences physiques, Université de Poitiers, 485, 206 p.
- DENIS M., MINON G., MASSCHELEIN W.J., 1986. Sur l'élimination de l'ion chlorite au moyen de charbon actif. *J. Fr. Hydrol.*, 2 (17) : 185-199.
- HARP D.L., KLEIN R.L. and SCHOONOVER D.J., (1981). Spectrophotometric determina-

- tion of chlorine dioxide. *J. Am. Water Works Ass.*, 73 : 387-388.
- KATZ J., 1980. Ozone and chlorine dioxide technology for disinfection of drinking water. Noyes Data Corporation Park Ridge, New Jersey (U.S.A.).
- MASSCHELEIN W.J., 1966. Spectrophotometric determination of chlorine dioxide with Acid Chrome Violet K. *Anal. Chem.*, 38 (13) : 1839-1841.
- MASSCHELEIN W.J., 1969. *Les oxydes de chlore et le chlorite de sodium*. Monographs Dunod Publishers, Paris, France.
- MERLET N., 1986. Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles. Doctorat ès sciences physiques. Université de Poitiers, 426, 188 p.
- MINEAR R.A., 1981. Bromide, the missing factor in THM formation and removal prediction. *Water Industry - International Conference*, Brighthon (U.K.), 105-113.
- OEHLER K.E., 1986. Formation of chlorite during raw water treatment with chlorine dioxide and the removal of chlorite by water treatment. Présenté à l'Atelier International sur la désinfection de l'eau., Mulhouse (Fr.), 9-10 avril 1986.
- RAV-ACHA CH., 1984). Review paper : The reactions of chlorine dioxide with aquatic organic materials and their health effects. *Water Res.*, 18, (11) : 1329-1341.
- RAV-ACHA CH., SERRI A., CHOSEN E., LIMONI B., 1984. Disinfection of drinking water rich in bromide with chlorine and chlorine dioxide, while minimising the formation of undesirable by-products. *Water Sci. Tech.* 17 : 611-621.
- RECKHOW D.A., 1984. Organic halide formation and the use of preozonation and alum coagulation to control organic halide precursors. PhD Thesis, Chapel Hill (N.C.) (U.S.A.).
- SINGER P.C., O'NEIL W.K., 1987. Technical Note : the formation of chlorate from the reaction of chlorine and chlorite in dilute aqueous solution. *J. Am. Water Works Ass.*, 11 : 75-76.
- STEVENS A.A., 1982. Reaction products of chlorine dioxide. *Environ. Health Persp.*, 46 : 101-110.
- TAUBE H., DODGEN H., 1949. Applications of radioactive chlorine to the study of the mechanism of reaction involving changes in the oxidation state of chlorine. *J. Am. Water Works Ass.*, 71 : 3330-3336.
- THURMANN E.M. and MALCOLM R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 15 : 463-466.
- VOUDRIAS E.A., DIELMANN L.M.J., SNOEYINK V.L., LARSON R.A., Mc CREARY J.J., CHEN A.S.C., 1983. Reactions of chlorites with activated carbon and with vanillic acid and indan adsorbed on activated carbon. *Water Res.*, 17 (9) : 1107-1114.
- ZIKA R.G., MOORE C.A., GIDEL L.T., COOPER W.J., 1984. Sunlight-induced photodecomposition of chlorine dioxide. In : *Water chlorination : Environmental impact and health effects*. Edited by JOLLEY R.L. Ann Arbor Science, Ann. Arbor MI, 5, 1041-1053.
- WERDEHOFF K.S. and SINGER P.C., 1987. Chlorine dioxide effects on THMFP, TOXFP, and the formation of inorganic by-products. *J. Am. Water Works Ass.*, 9 : 107-113.