



# Les matières organiques : deux solutions innovantes pour les caractériser dans les eaux usées et traitées

Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

E. Parlanti, Y. Dudal

Université de Bordeaux : E. Parlanti, J. Parot, M. Fauré, M.A. Cordier

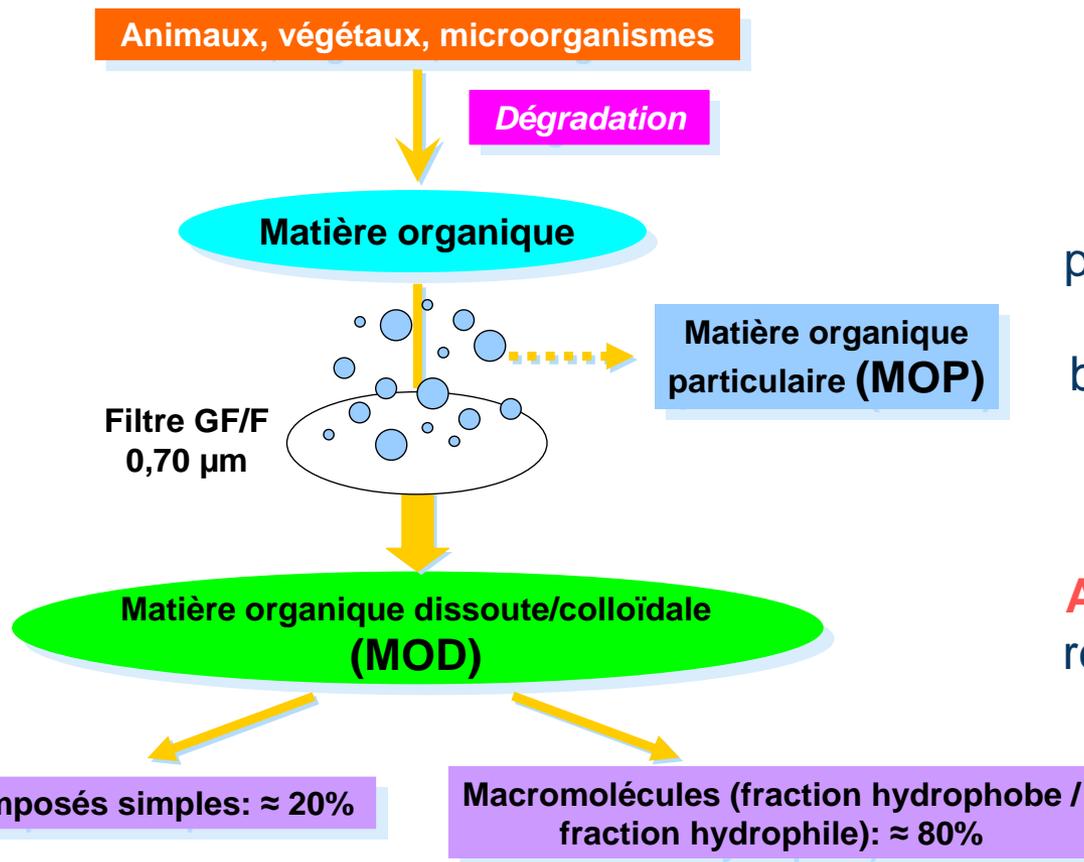
Envolure SAS : Y. Dudal, M. Muller

Irstea : M.J. Capdeville C. Miège



# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## La matière organique dissoute dans les milieux récepteurs



Origines en milieu aquatique

**Autochtone naturelle :**  
provenant du biote présent dans le milieu (algues, bactéries, macrophytes...)

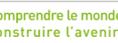
**Allochtone naturelle :**  
issue des sols

**Allochtone anthropique :**  
rejets urbains domestiques et industriels

# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## La matière organique dissoute dans les milieux récepteurs

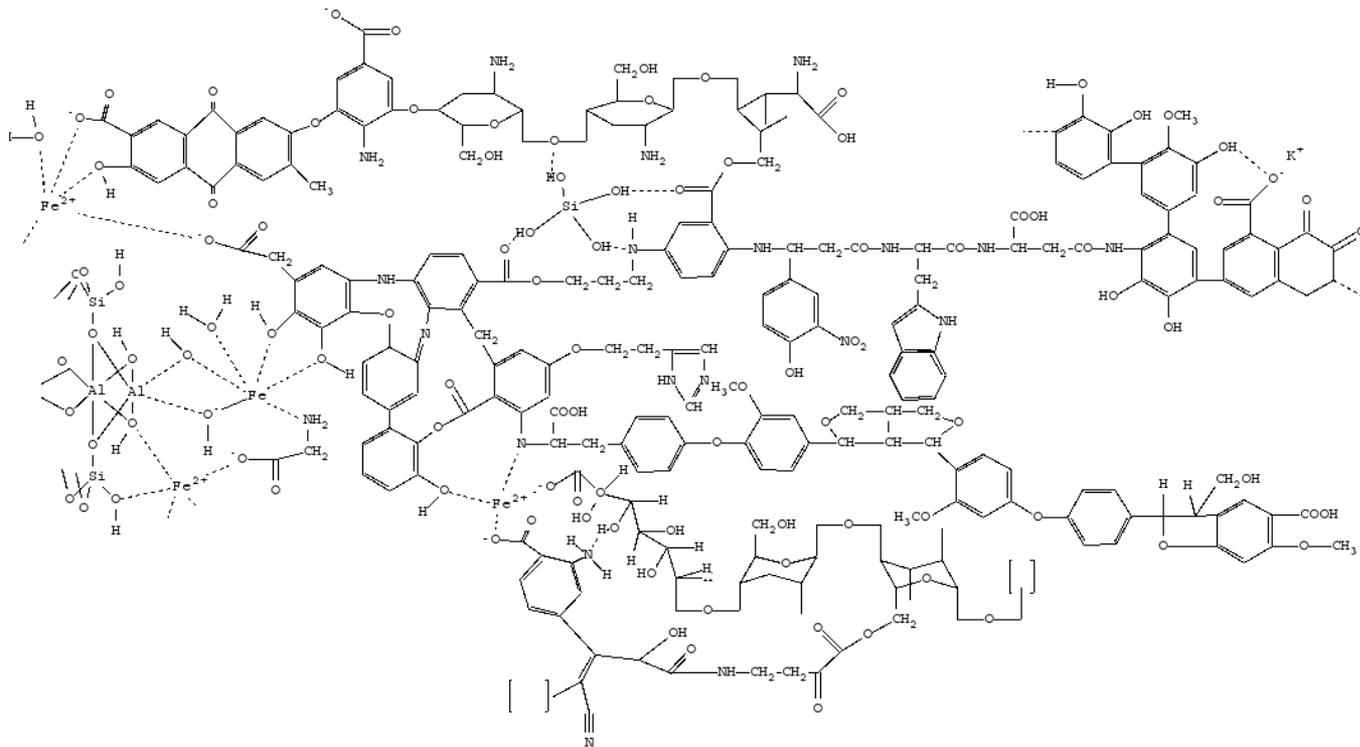
- Impliquée dans le fonctionnement et la qualité des écosystèmes
  - Source d'énergie pour les organismes aquatiques
  - Capacité à absorber le rayonnement UV
- Intervient dans le cycle du carbone, les réactions photochimiques
- Interaction avec les polluants – vecteur de contamination (répartition dissous/particulaire, solubilité, biodisponibilité)
- Pour le traitement des eaux
  - Formation de sous produits de désinfection, colmatage des membranes de filtration
  - Elévation du coût du traitement des eaux si teneurs élevées



# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## La matière organique dissoute dans les milieux récepteurs

MOD: nombreux chromophores composés de doubles liaisons insaturées ( $C=O$ ,  $C=C_{\text{alkyle}}$  ou  $C=C_{\text{aromatique}}$  et d'électrons non liants associés aux atomes d'oxygène, d'azote et de soufre).

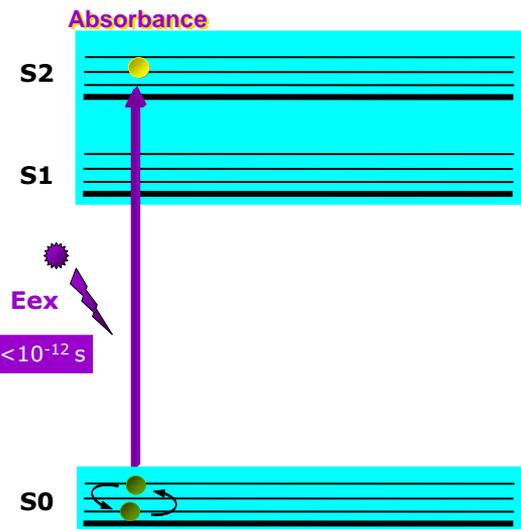
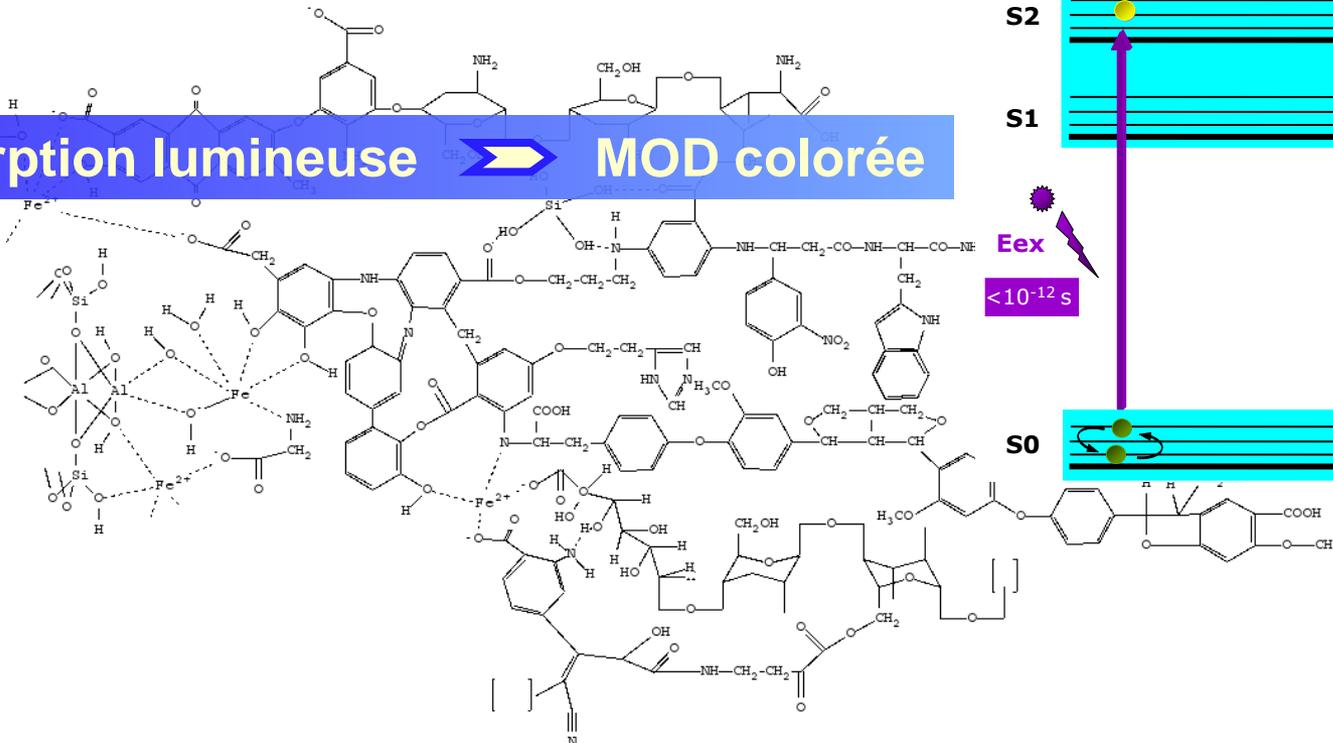


# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## La matière organique dissoute dans les milieux récepteurs

MOD: nombreux chromophores composés de doubles liaisons insaturées ( $C=O$ ,  $C=C_{\text{alkyle}}$  ou  $C=C_{\text{aromatique}}$  et d'électrons non liants associés aux atomes d'oxygène, d'azote et de soufre).

absorption lumineuse  $\rightarrow$  MOD colorée



Comprendre le monde, construire l'avenir®

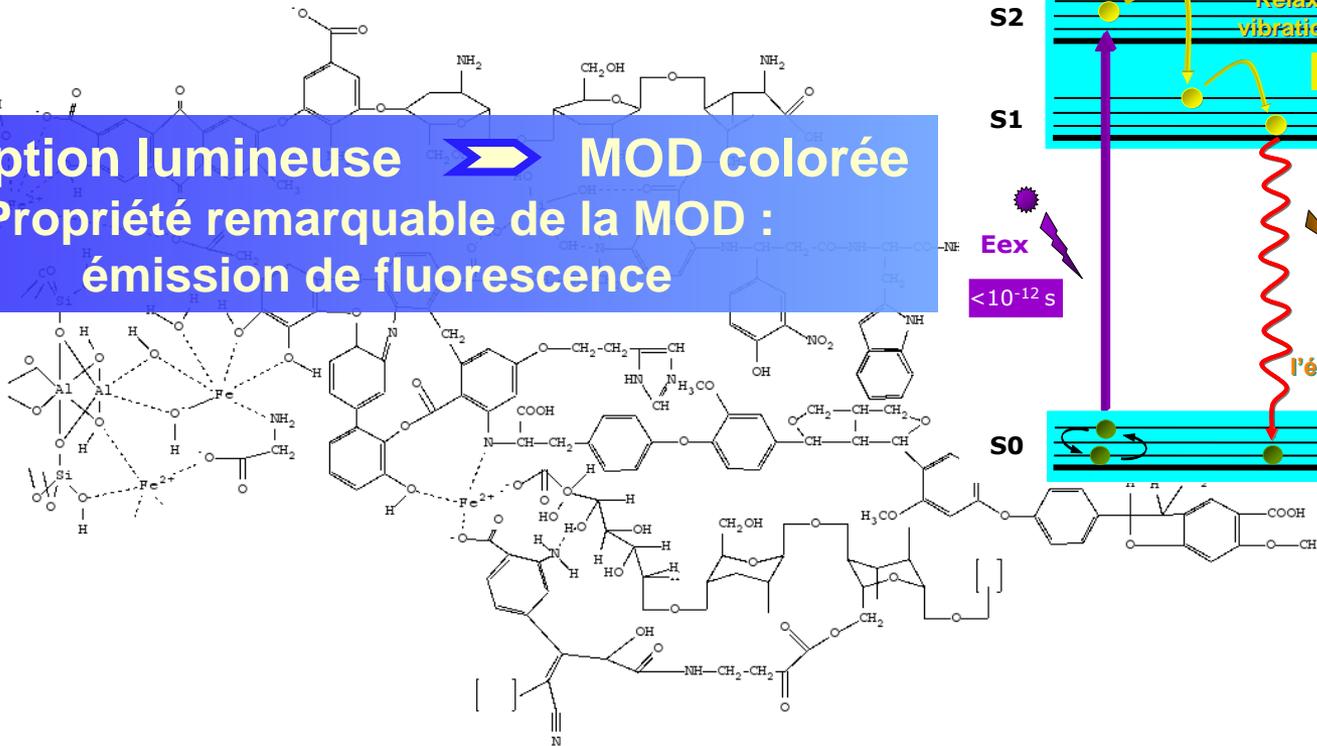
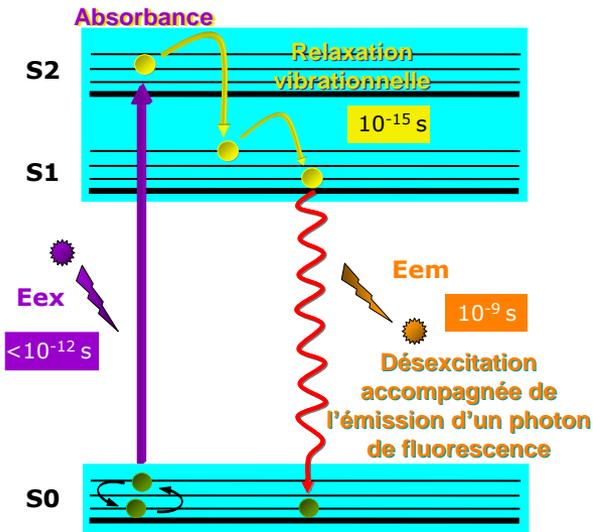


# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## La matière organique dissoute dans les milieux récepteurs

MOD: nombreux chromophores composés de doubles liaisons insaturées ( $C=O$ ,  $C=C_{\text{alkyle}}$  ou  $C=C_{\text{aromatique}}$  et d'électrons non liants associés aux atomes d'oxygène, d'azote et de soufre).

absorption lumineuse  $\Rightarrow$  MOD colorée  
Propriété remarquable de la MOD :  
émission de fluorescence

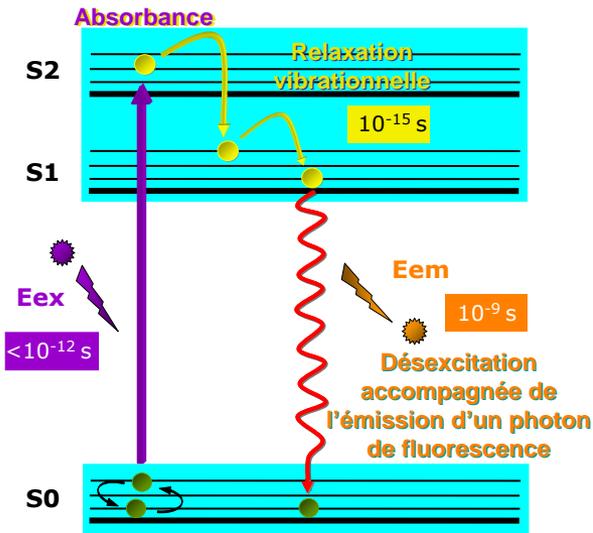


# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## La matière organique dissoute dans les milieux récepteurs

MOD: nombreux chromophores composés de doubles liaisons insaturées ( $C=O$ ,  $C=C_{\text{alkyle}}$  ou  $C=C_{\text{aromatique}}$  et d'électrons non liants associés aux atomes d'oxygène, d'azote et de soufre).

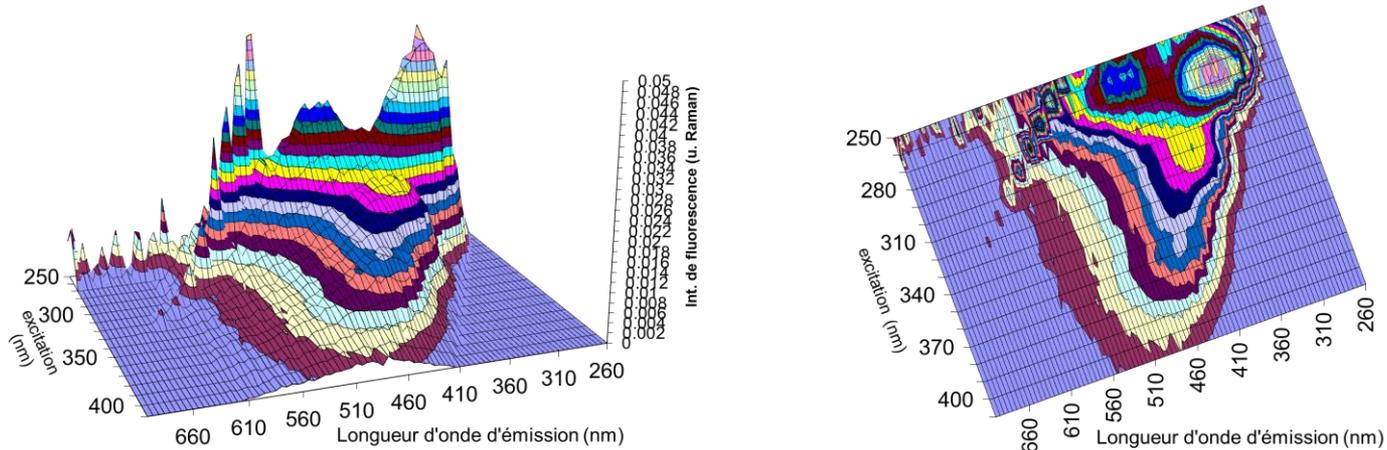
absorption lumineuse  $\Rightarrow$  MOD colorée  
Propriété remarquable de la MOD :  
émission de fluorescence



Spectroscopies UV-visible et fluorescence:

Techniques très largement appliquées à l'étude de la MOD en milieux aquatiques naturels

# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux



Exemple de spectre de fluorescence 3D obtenu pour un échantillon d'eau naturelle

## Fluorescence:

- Technique sensible, rapide et non invasive
  - Pas de prétraitement de l'échantillon
  - Plus spécifique que l'UV
- Informations globales sur les caractéristiques moléculaires de la MOD fluorescente et sur les concentrations relatives des fluorophores
- Etude des phénomènes de transformation, dégradation ou interaction dans les eaux

*cependant...*

*Pas ou peu utilisée pour le suivi des procédés d'épuration des eaux usées*

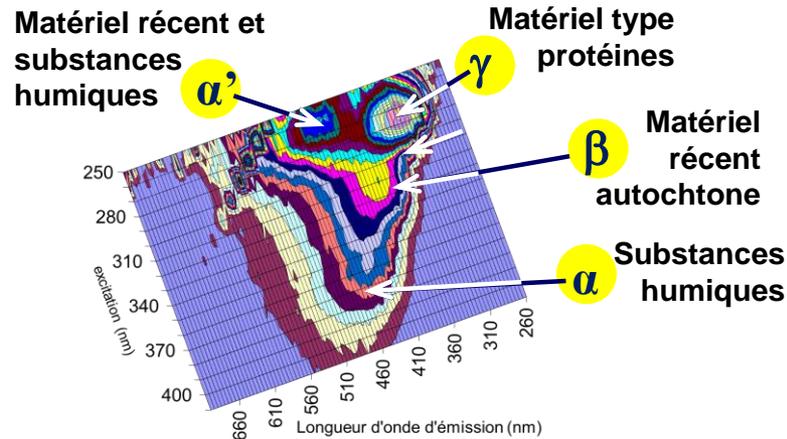
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Objectif dans le projet ECHIBIOTEB :

→ évaluer l'efficacité des procédés testés par l'analyse de contaminants organiques cibles en amont et en aval de chaque procédé optimisé

## Interférence des matrices dans la mesure des concentrations en contaminants

→ **pour les eaux:** suivi des bandes et indices de fluorescence de la MOD en amont et en aval de chaque procédé



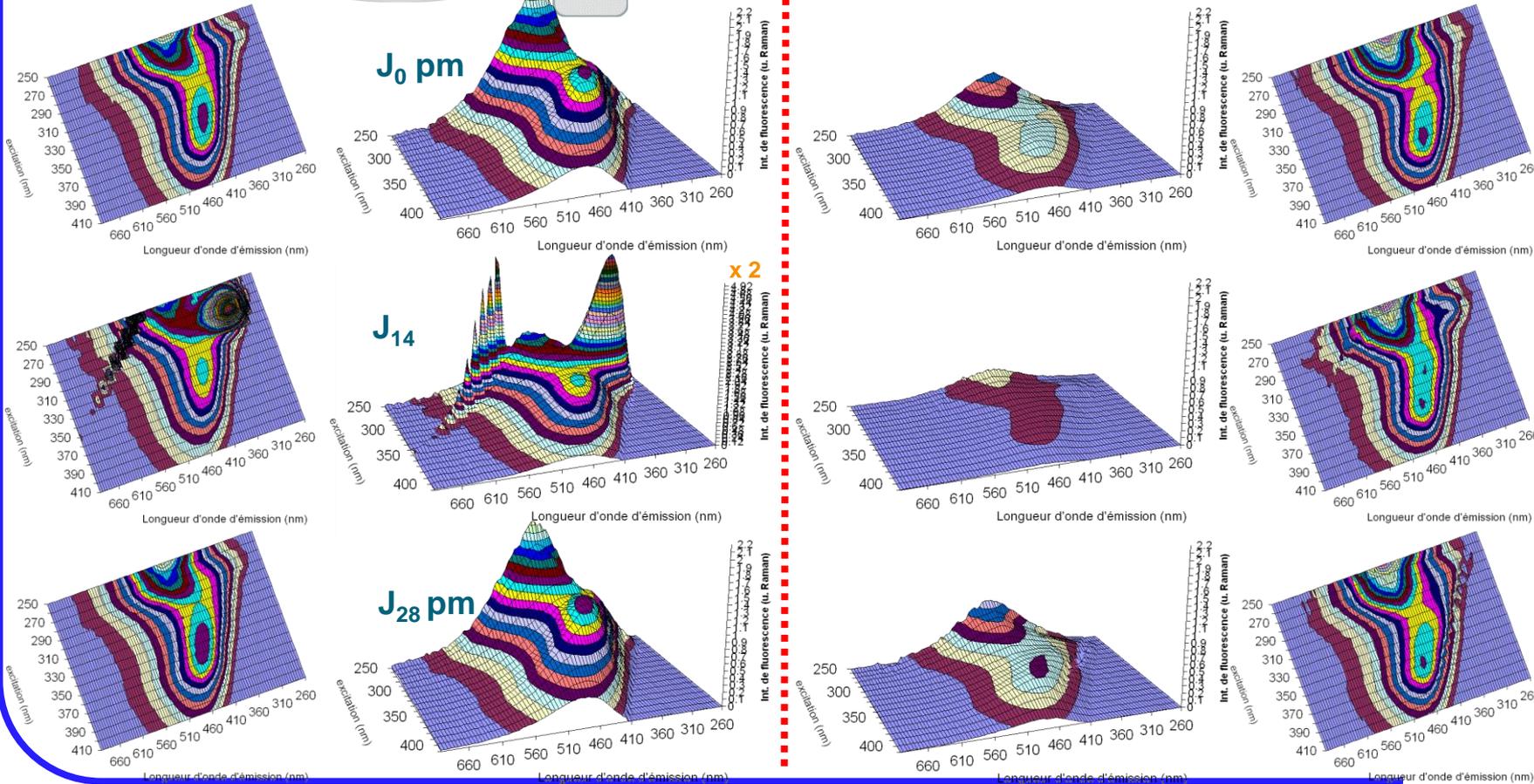
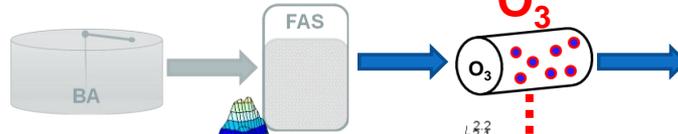
**Intensité du signal = Concentration en MOD fluorescente**  
**Type de bande = Type de matériel organique fluorescent**  
**Indices de fluorescence = Source et maturation de la MOD**

# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

Procédés à échelle réelle - Procédés d'oxydation à l'ozone  
 Filtre à sable + Ozone (3 mg/L, 26 min) (aval de boues activées aération prolongée)



## Site Aw



Comprendre le monde, construire l'avenir®



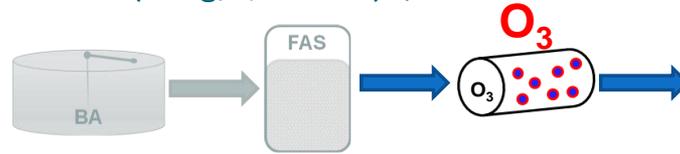
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Procédés à échelle réelle - Procédés d'oxydation à l'ozone

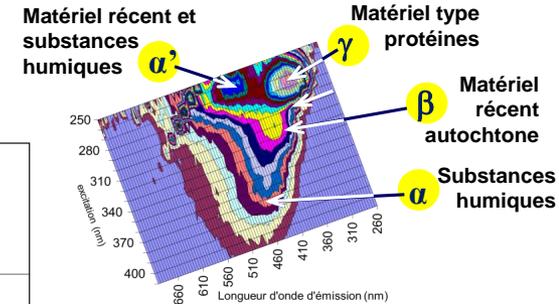
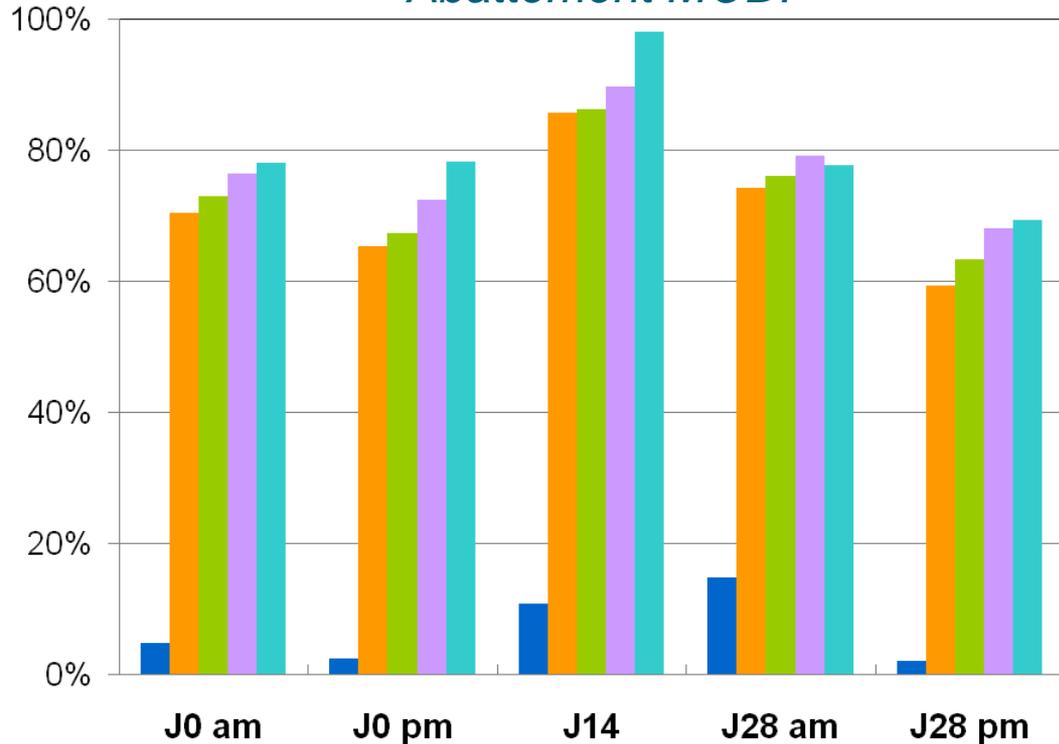
Filtre à sable + Ozone (3 mg/L, 26 min) (aval de boues activées aération prolongée)



Site Aw



Abatement MODF



- COD
- Ia'
- Ia
- Ib
- Iγ

# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

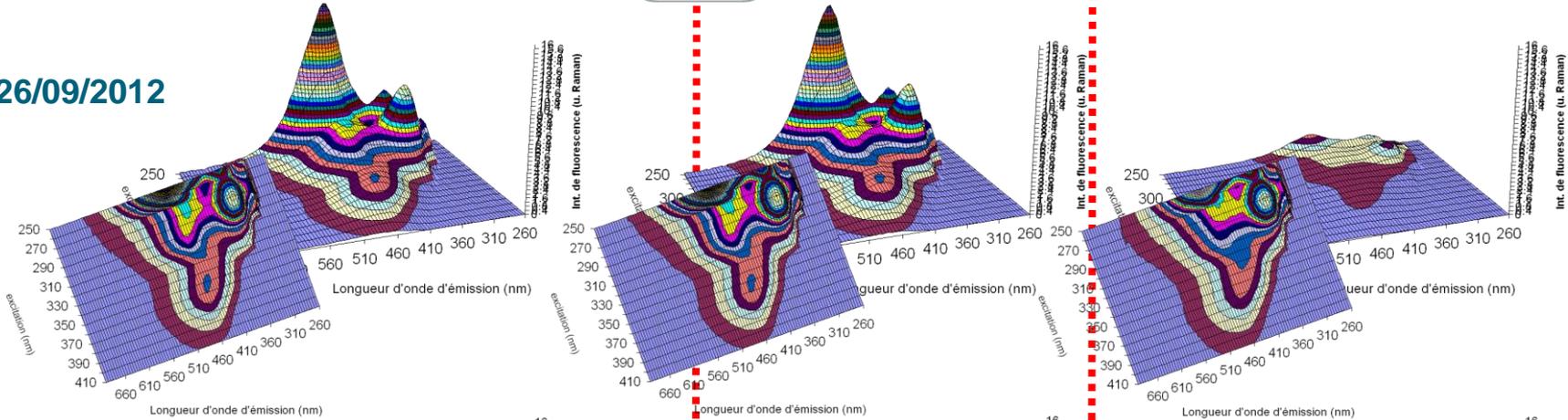
**Procédés à échelle réelle - Procédés d'oxydation à l'ozone**  
 Tamis rotatif + Ozone (5 mg/L, 35 min) (aval de boues activées aération prolongée)



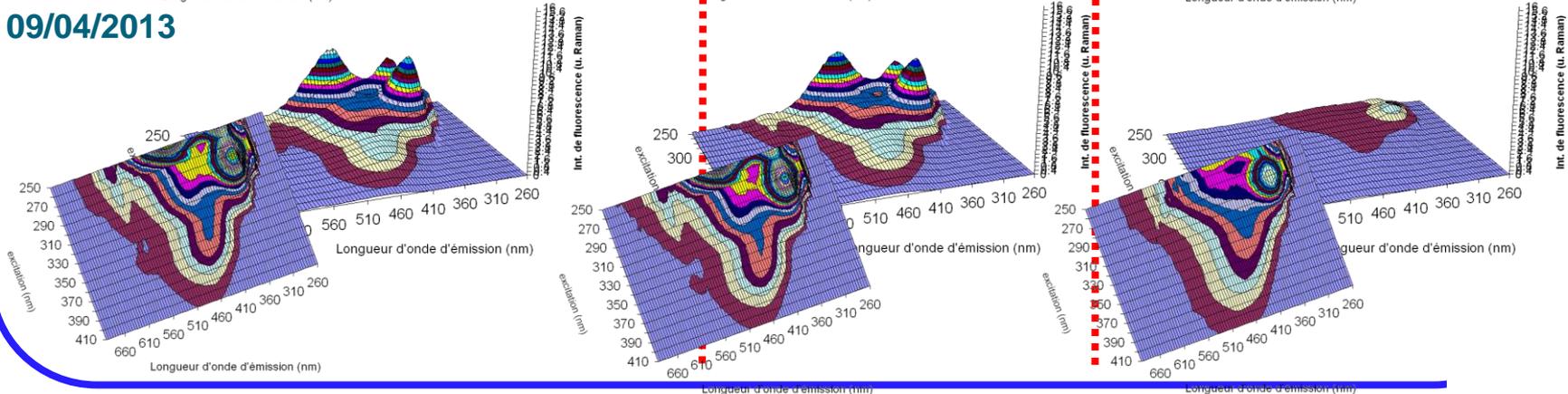
Site Fw



26/09/2012



09/04/2013



Comprendre le monde, construire l'avenir®



maîtriser le risque pour un développement durable



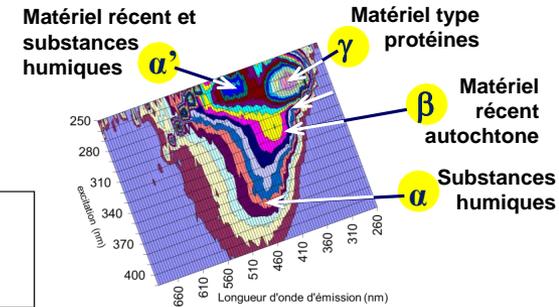
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Procédés à échelle réelle - Procédés d'oxydation à l'ozone

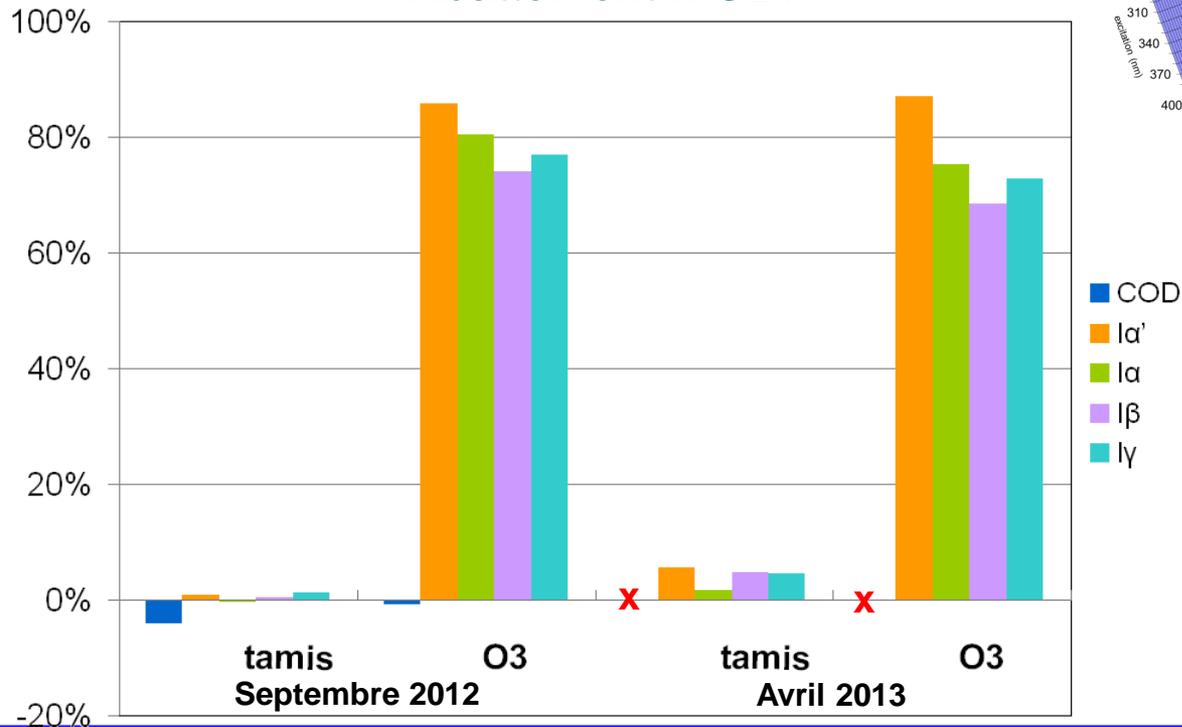
Tamis rotatif + Ozone (5 mg/L, 35 min) (aval de boues activées aération prolongée)



Site Fw



Abatement MODF



Comprendre le monde, construire l'avenir®

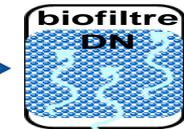
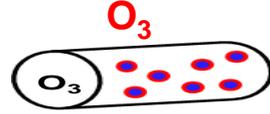


# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

Procédés à échelle réelle - Procédés d'oxydation à l'ozone  
Ozone (5 mg/L, 13 min) + Biofiltre dénitrifiant (aval de biofiltres)

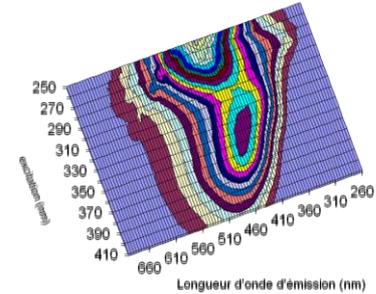
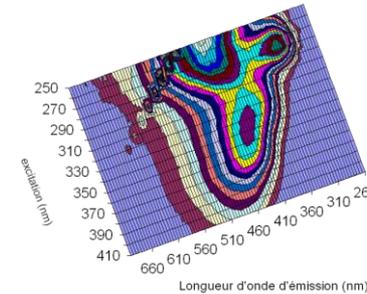
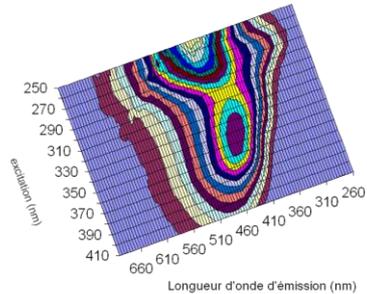
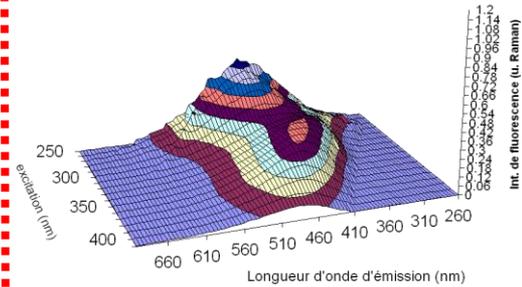
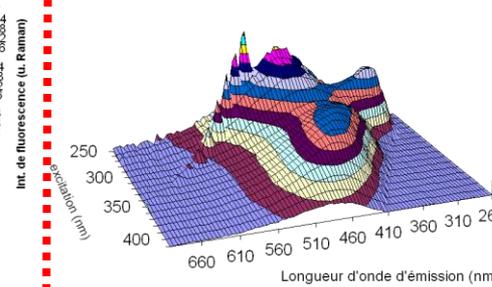
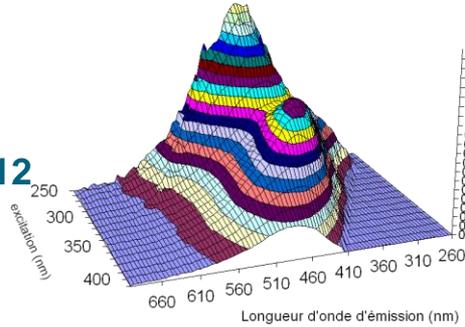


Site Gw



biofiltre DN

14/11/2012



Comprendre le monde, construire l'avenir®

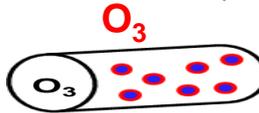


# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

Procédés à échelle réelle - Procédés d'oxydation à l'ozone  
Ozone (5 mg/L, 13 min) + Biofiltre dénitrifiant (aval de biofiltres)

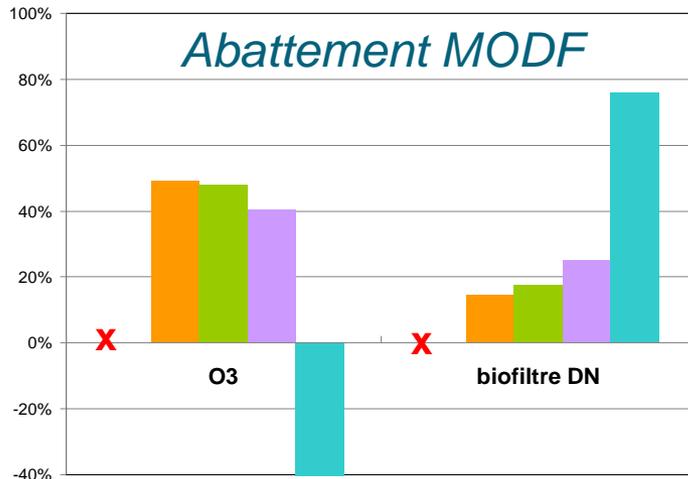
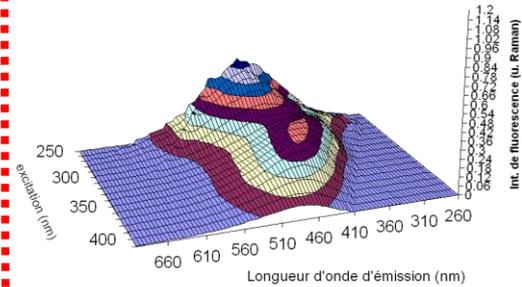
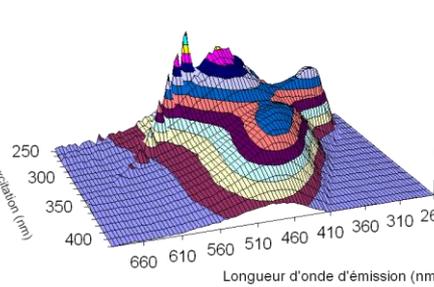
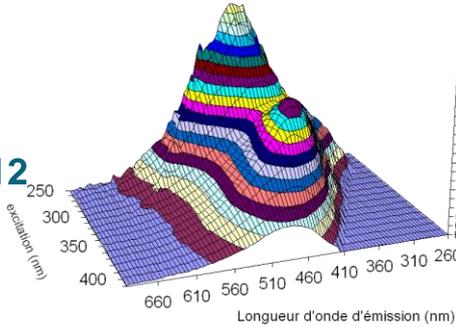


Site Gw

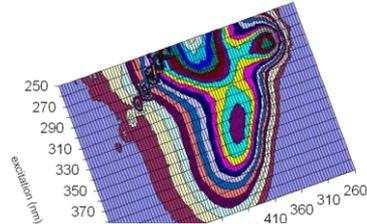


biofiltre DN

14/11/2012

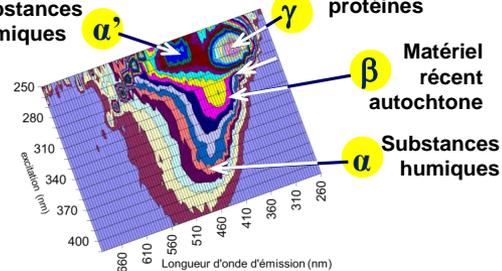


- COD
- α'
- α
- β
- γ



Matériel récent et substances humiques

Matériel type protéines



β Matériel récent autochtone

α Substances humiques

# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

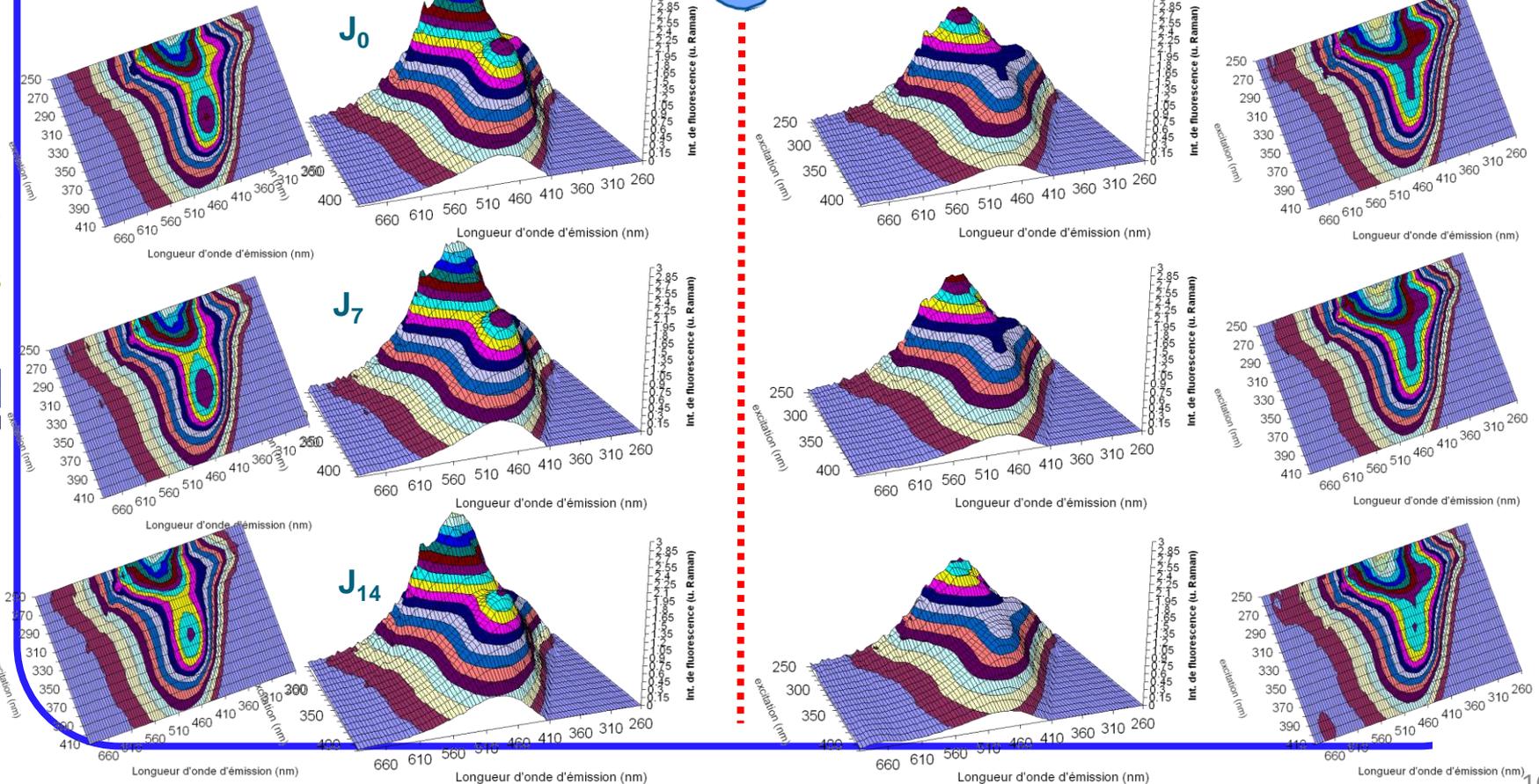
## Procédés à échelle réelle - Lagune de finition

Temps de séjour hydraulique (10 à 30 jours) (aval de disques biologiques + Lit de clarification-séchage planté de roseaux)



### Lagunes de finition

Site Ew



irstea  
svez  
CITEO EPOC université BORDEAUX  
UNIVERSITÉ PARIS SUD  
Comprendre le monde, construire l'avenir®  
INERIS  
envolure  
ANR

# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Procédés à échelle réelle - Lagune de finition

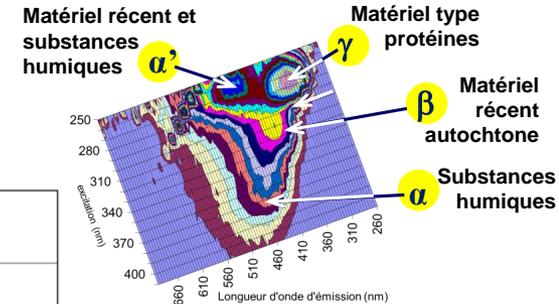
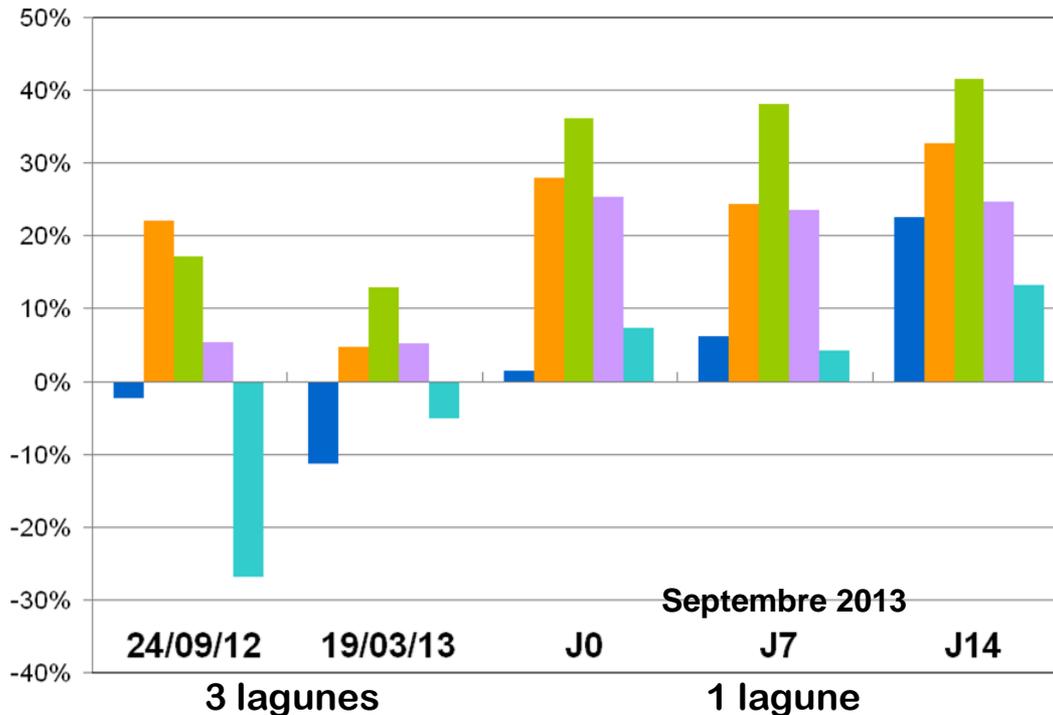
Temps de séjour hydraulique (10 à 30 jours) (aval de disques biologiques + Lit de clarification-séchage planté de roseaux)



Site Ew



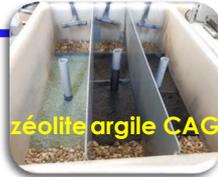
### Abatement MODF



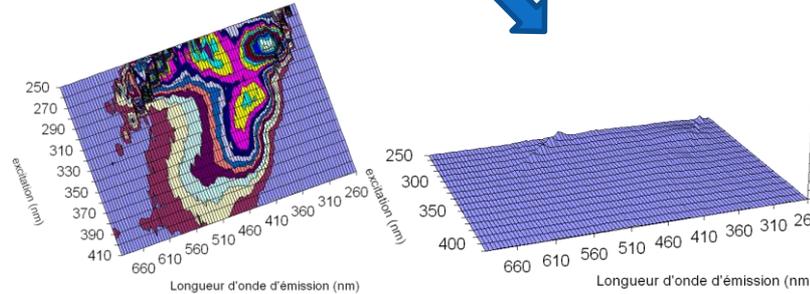
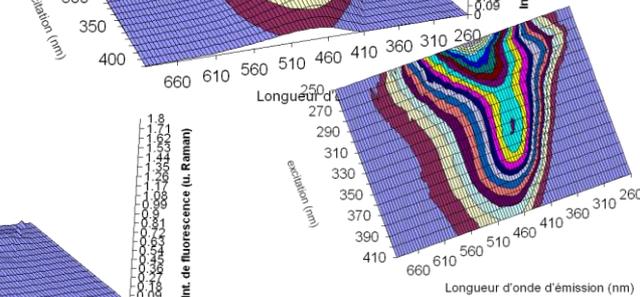
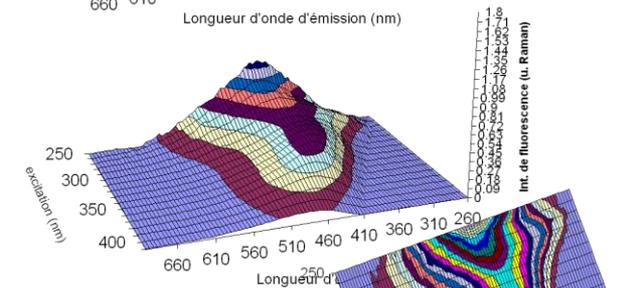
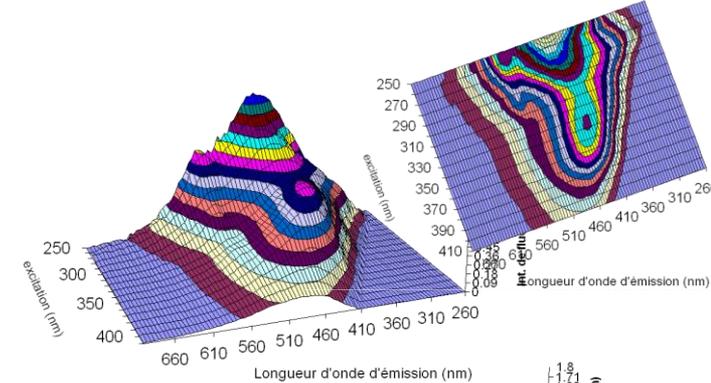
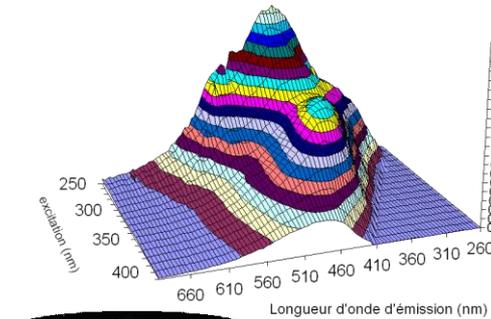
- COD
- I $\alpha'$
- I $\alpha$
- I $\beta$
- I $\gamma$

# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

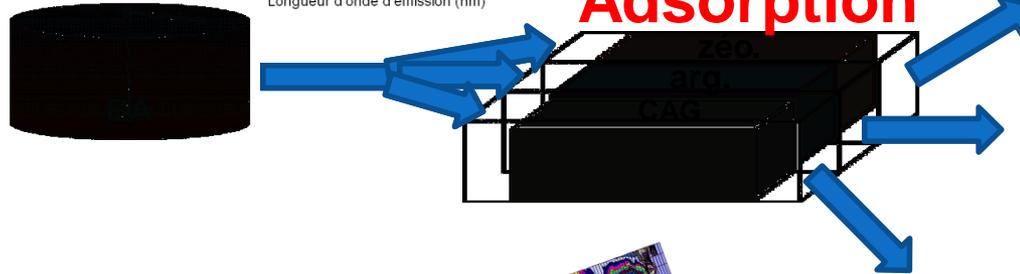
Procédés à échelle pilote – avec matériaux adsorbants  
Zéolite (24 h), Argile expansée (24 h), CAG (1,5 h) (aval boues activées aération prolongée)



## Site Dw



**Adsorption**



Comprendre le monde, construire l'avenir®



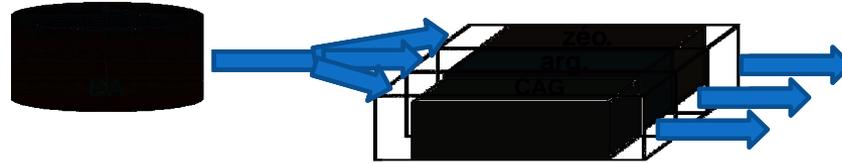
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Procédés à échelle pilote – avec matériaux adsorbants

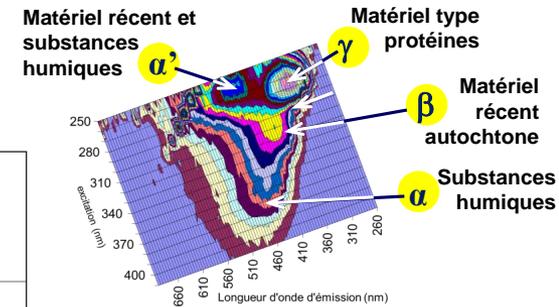
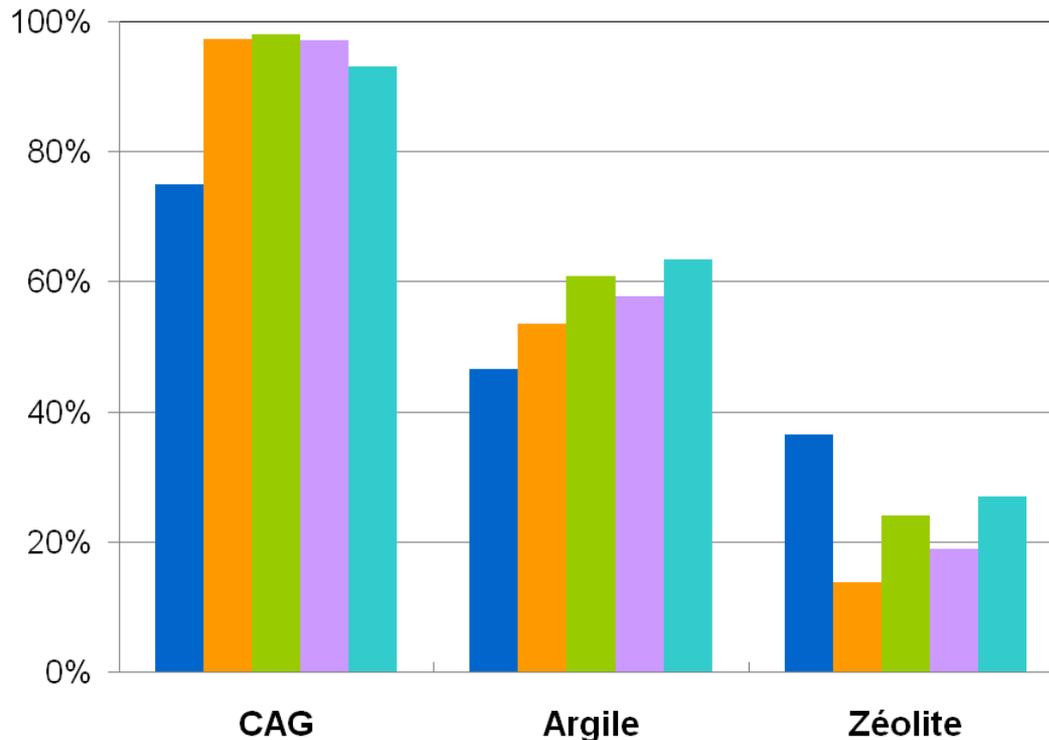
Zéolite (24 h), Argile expansée (24 h), CAG (1,5 h) (aval boues activées aération prolongée)



Site Dw



Abatement MODF

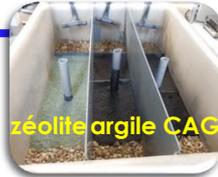


- COD
- I $\alpha'$
- I $\alpha$
- I $\beta$
- I $\gamma$

# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Procédés à échelle pilote – avec matériaux adsorbants

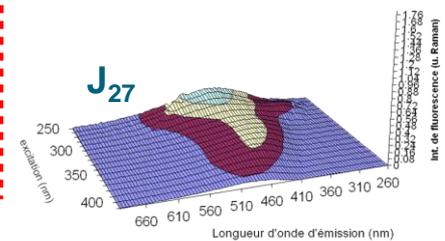
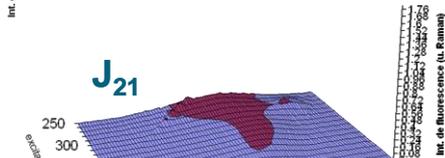
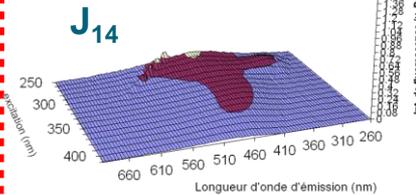
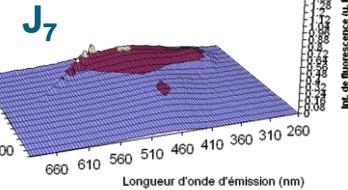
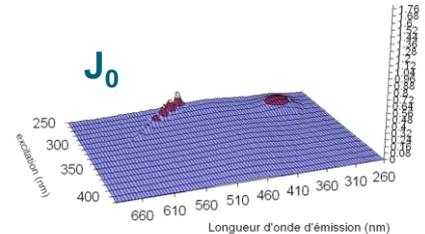
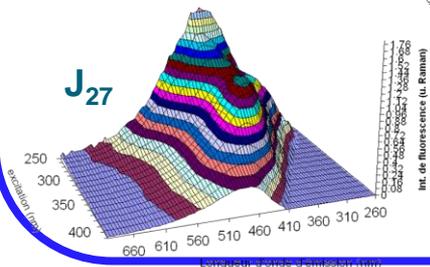
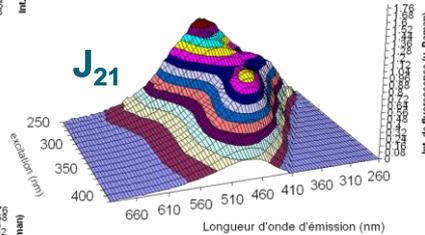
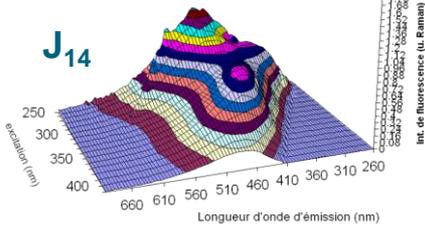
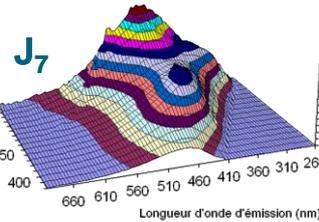
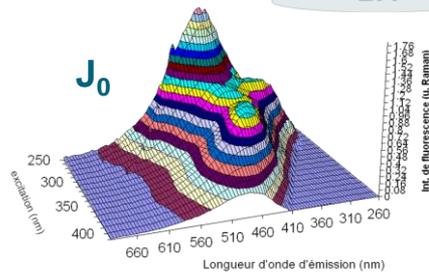
CAG (10 min) (aval boues activées aération prolongée)



Site Dw



charbon actif



# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Procédés à échelle pilote – avec matériaux adsorbants

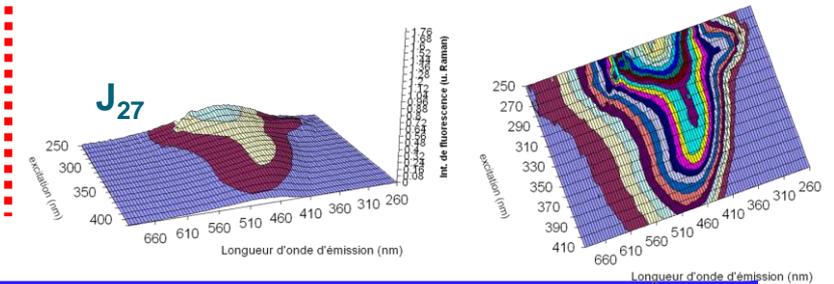
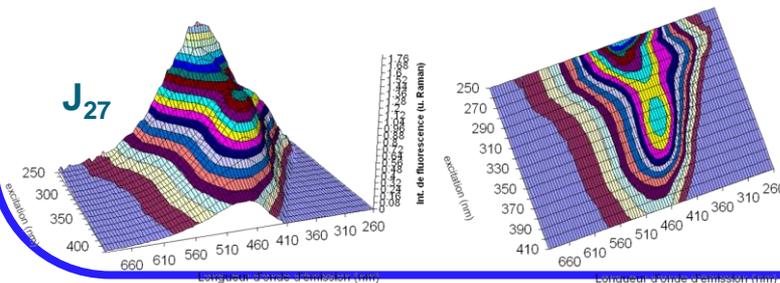
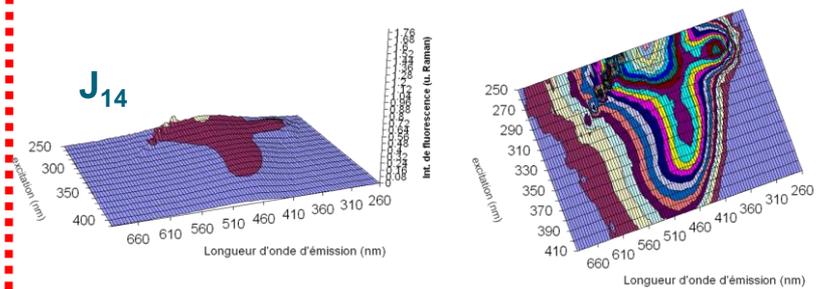
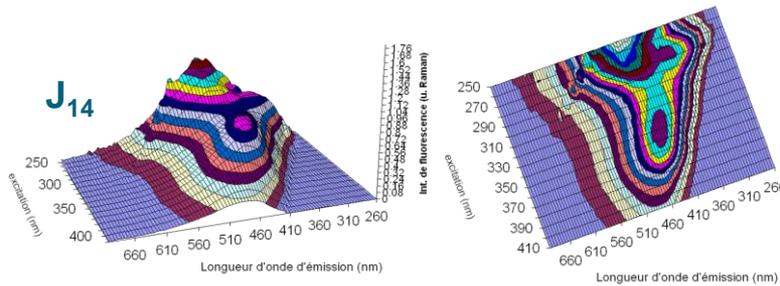
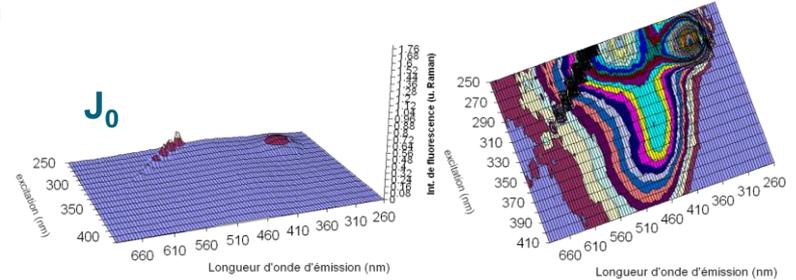
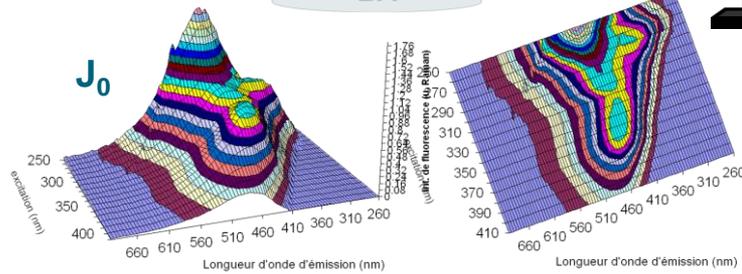
CAG (10 min) (aval boues activées aération prolongée)



### Site Dw



charbon actif



# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

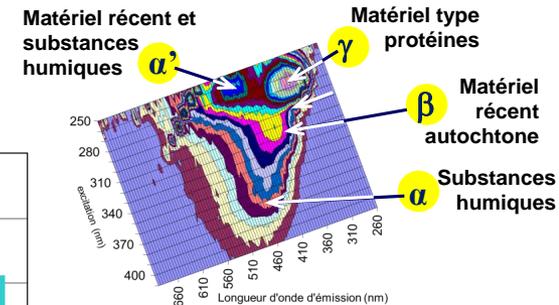
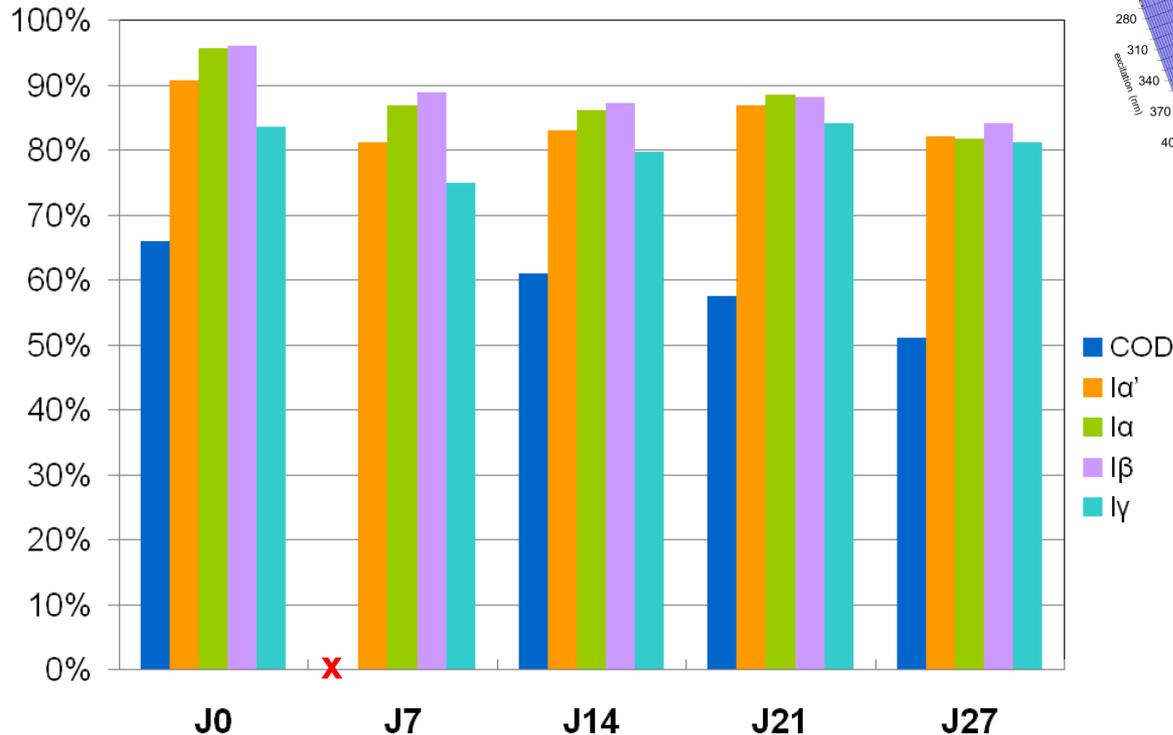
**Procédés à échelle pilote – avec matériaux adsorbants**  
 CAG (10 min) (aval boues activées aération prolongée)



Site Dw



*Abatement MODF*



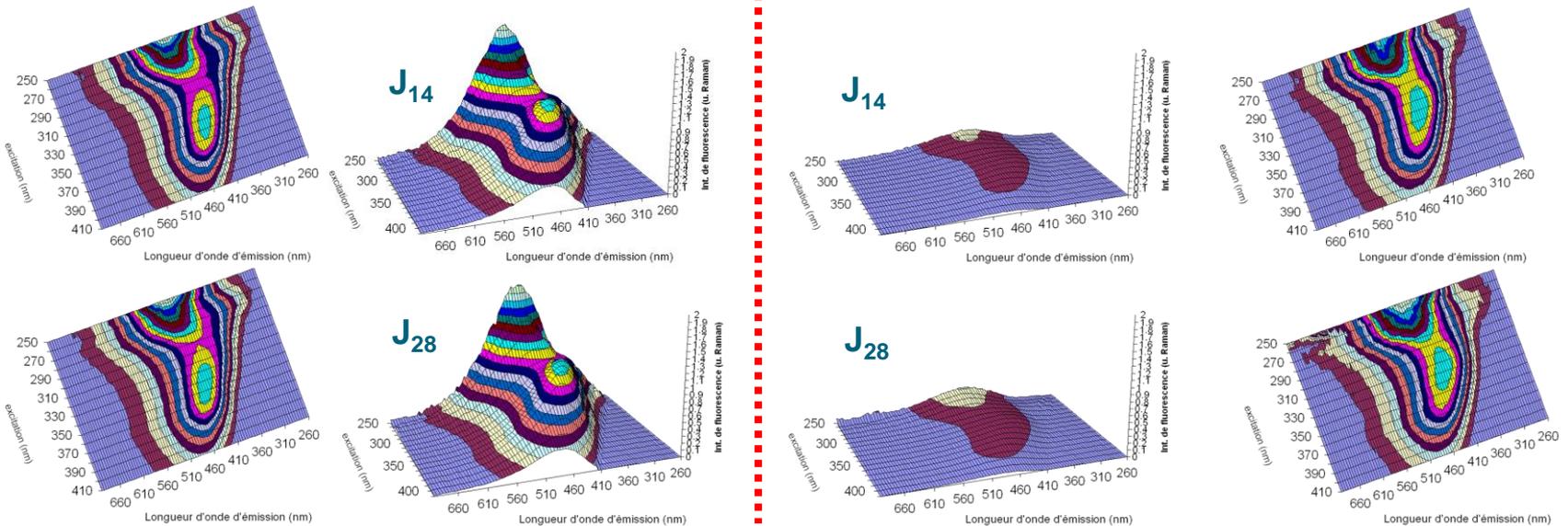
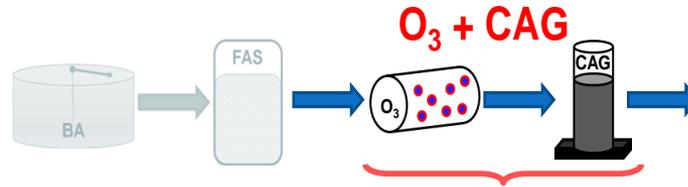
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Procédés à échelle pilote – avec matériaux adsorbants

CAG (10 min) (aval boues activées + FAS + Ozone, 3 mg d'O<sub>3</sub>/L)



### Site Aw



Comprendre le monde, construire l'avenir®



maîtriser le risque pour un développement durable

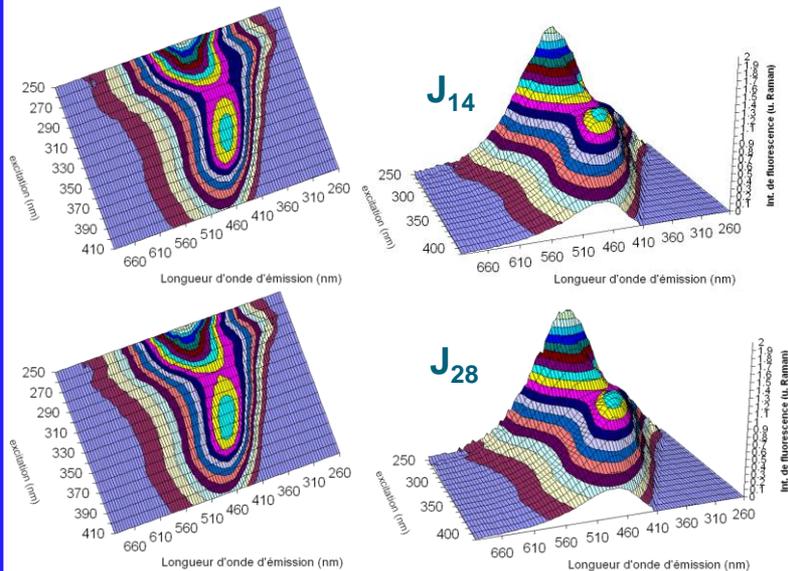
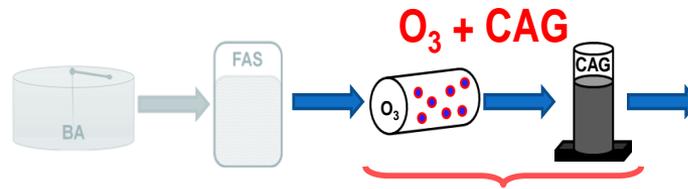


# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

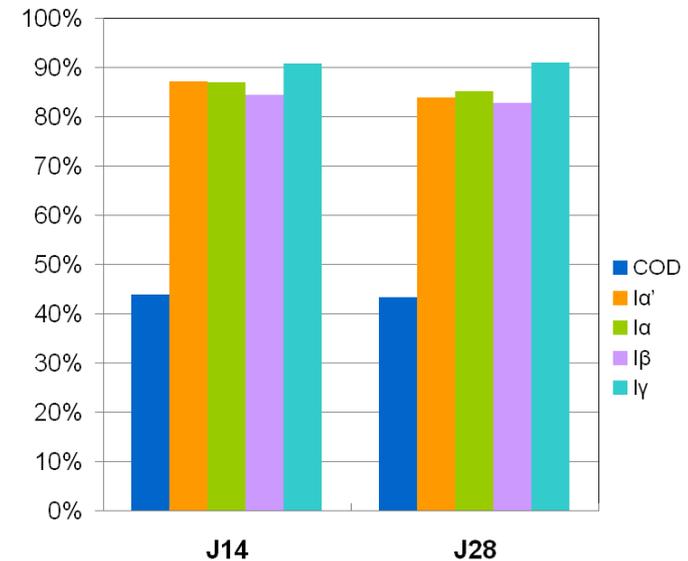
Procédés à échelle pilote – avec matériaux adsorbants  
CAG (10 min) (aval boues activées + FAS + Ozone)



Site Aw



Abatement MODF

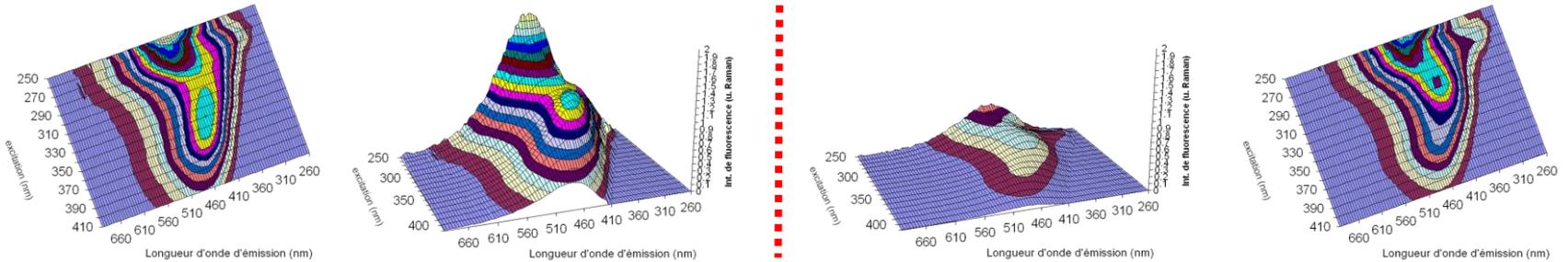


# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

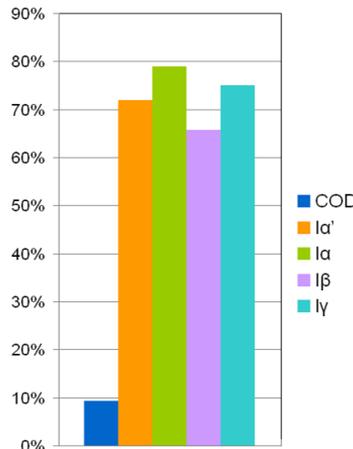
**Procédés à échelle pilote – oxydation avancée (POA)**  
 Ozone (5 mg/L) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,5 mg/L) : 3 min (aval de boues activées aération prolongée)



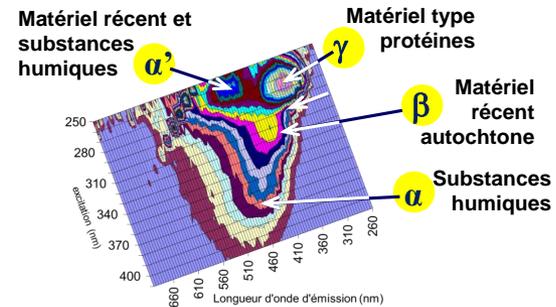
Site Aw



## Abatement MODF



03/10/11



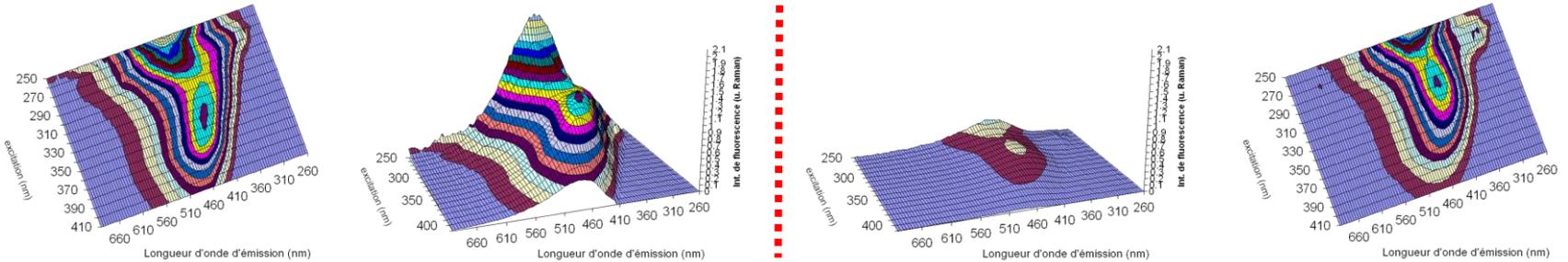
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Procédés à échelle pilote – oxydation avancée (POA)

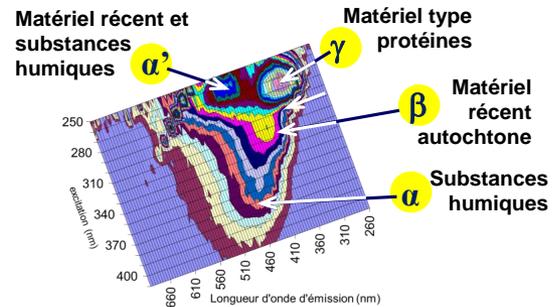
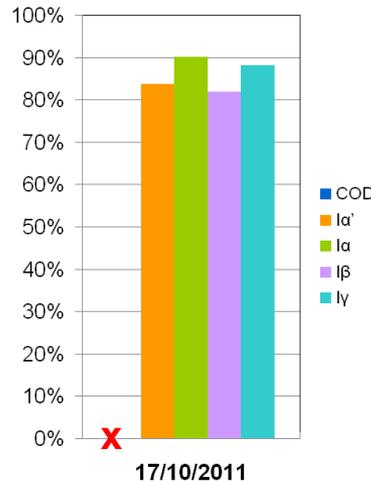
UV (795 mJ/cm<sup>2</sup>) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mg/L) : 10 min (aval de boues activées aération prolongée)



Site Aw



## Abatement MODF

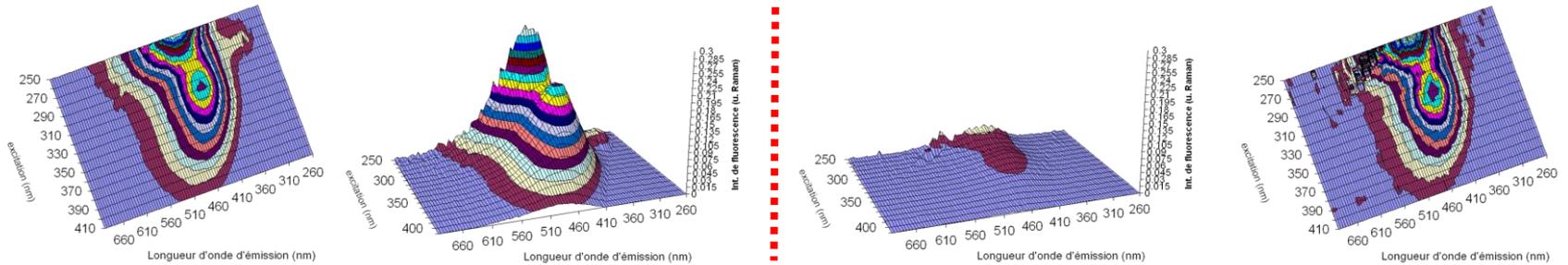
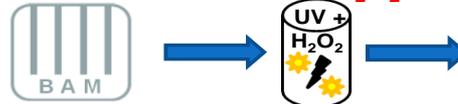


# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

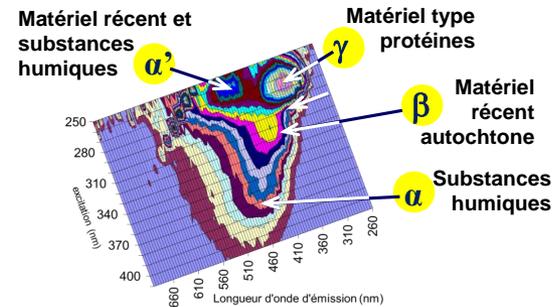
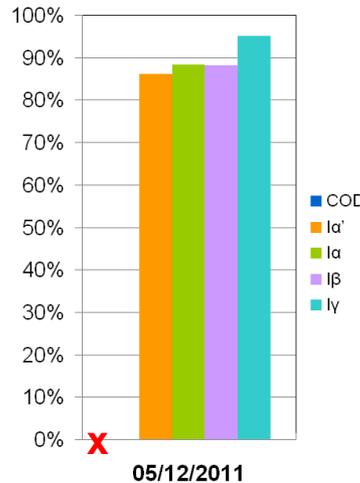
**Procédés à échelle pilote – oxydation avancée (POA)**  
 UV (795 mJ/cm<sup>2</sup>) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mg/L) : 10 min (aval de bioréacteur à membranes)



## Site Bw

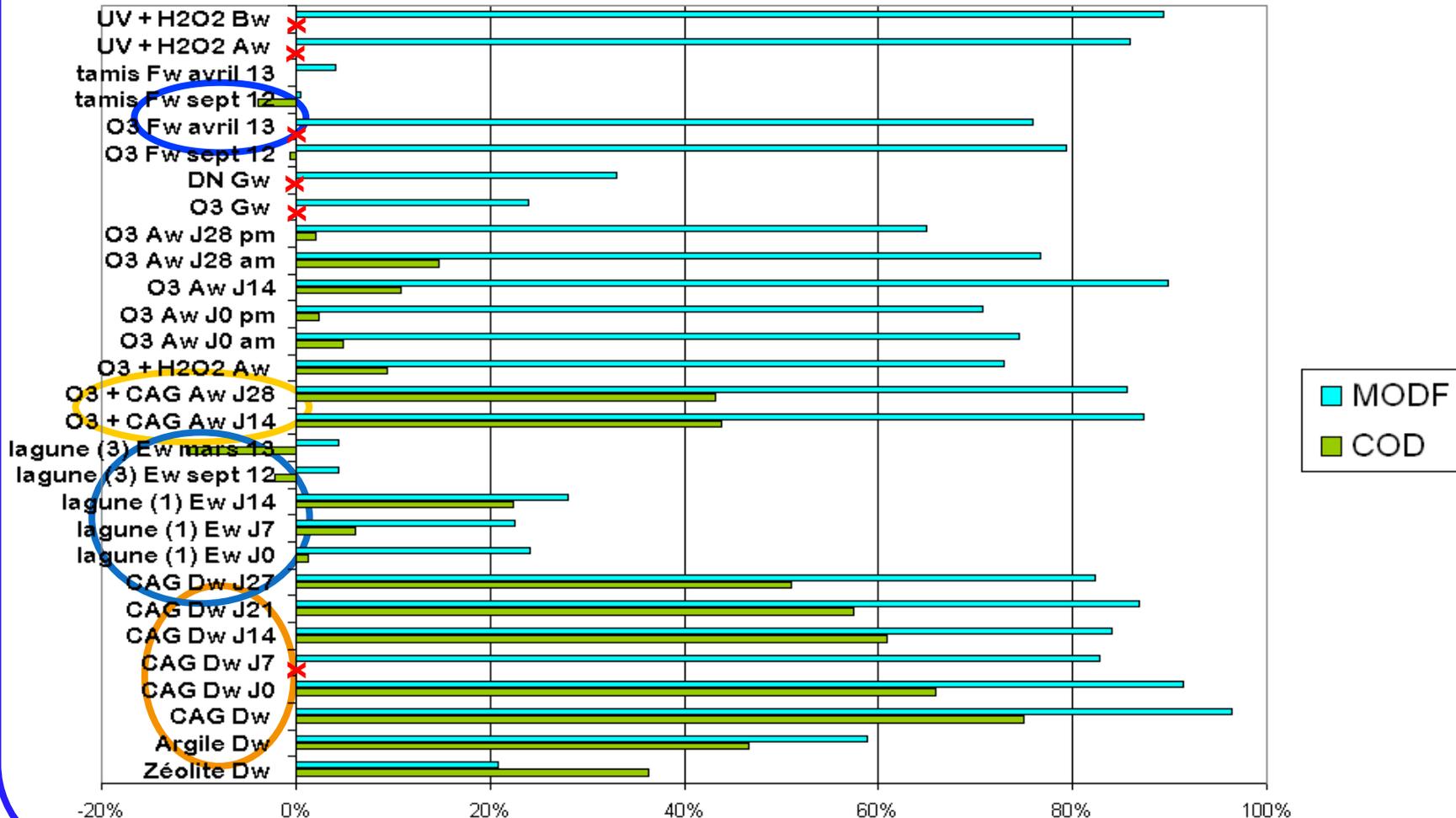


## Abatement MODF



# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Comparaison des procédés



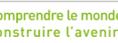
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

## Synthèse des résultats

- Signatures spectrales spécifiques des différents effluents (*empreintes*)
  - Suivi des caractéristiques globales de la MOD fluorescente (*qualitatif*)
- Suivi des concentrations relatives des fluorophores constituant la MOD (*quantitatif*)
- Suivi des modifications de ces caractéristiques au cours des procédés (*évolution*)

### *Intérêt de l'outil pour le suivi des procédés de traitement*

- *Analyse rapide, d'une grande sensibilité*
- *Evaluation possible de l'efficacité des procédés*
- *Suivi des caractéristiques des effluents au cours des procédés*
- *Meilleure caractérisation de la MOD = possibilité d'amélioration et de contrôle des procédés de traitement*
- *Etude des interactions MOD-contaminants*

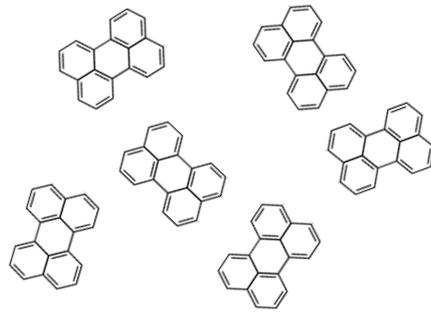


# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

- ➔ **Mise en évidence des interactions MOD-contaminants**
- ➔ **Mesure de la capacité de la matière organique à interagir avec les contaminants**



# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux



Comprendre le monde,  
construire l'avenir®



maîtriser le risque  
pour un développement durable



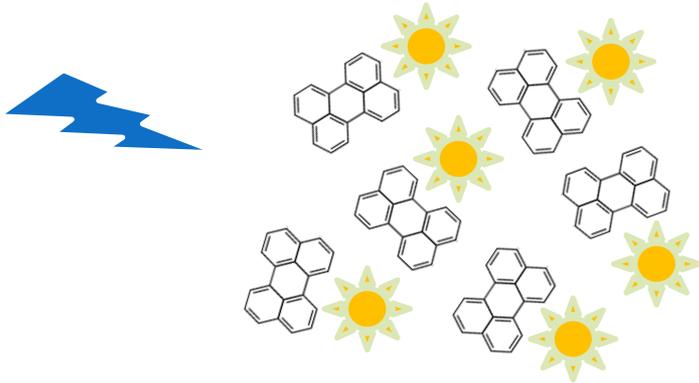
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux



Comprendre le monde,  
construire l'avenir®



maîtriser le risque  
pour un développement durable



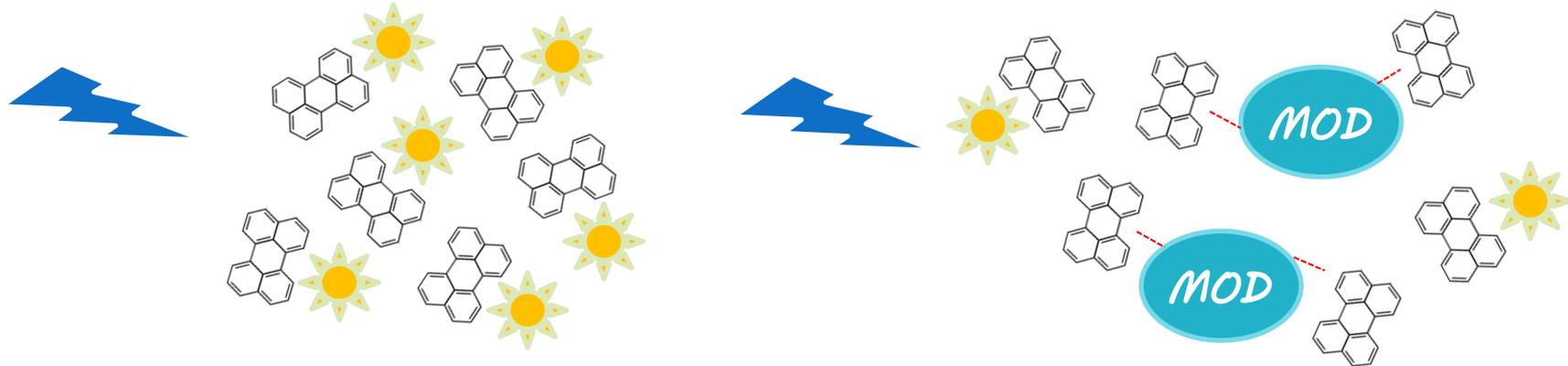
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux



Comprendre le monde, construire l'avenir®



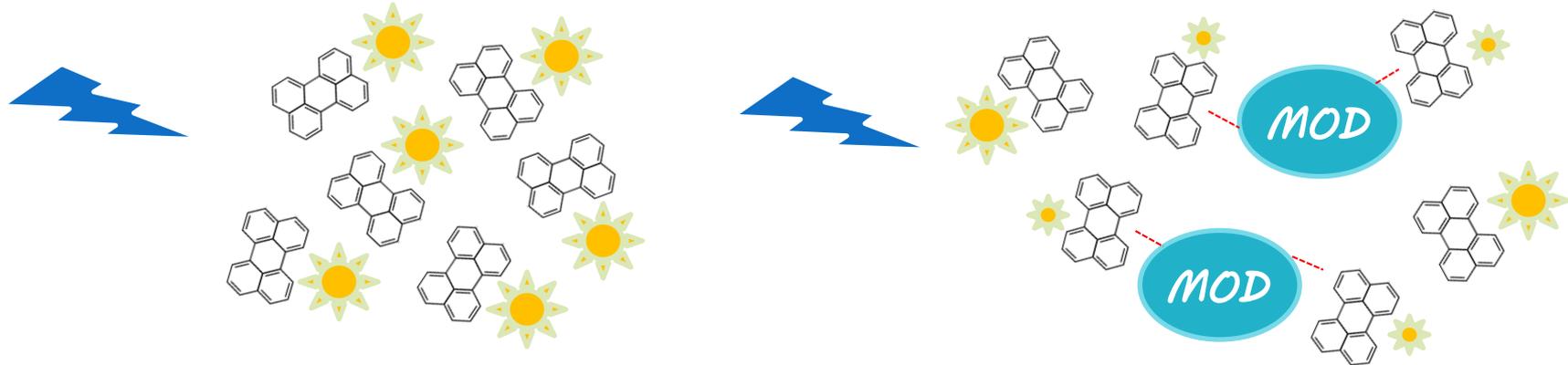
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux



Comprendre le monde, construire l'avenir®



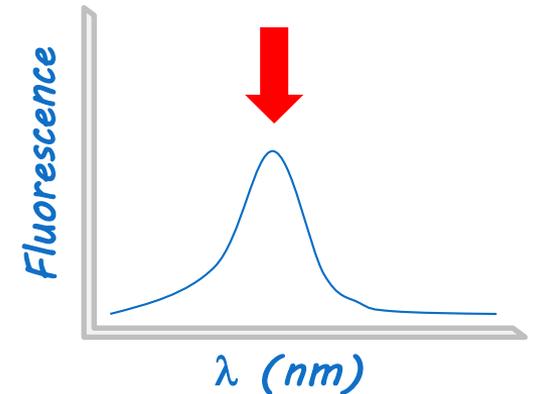
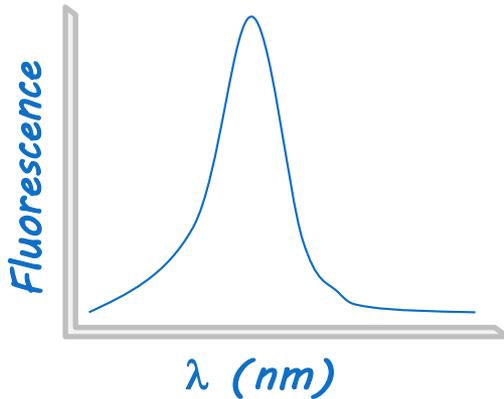
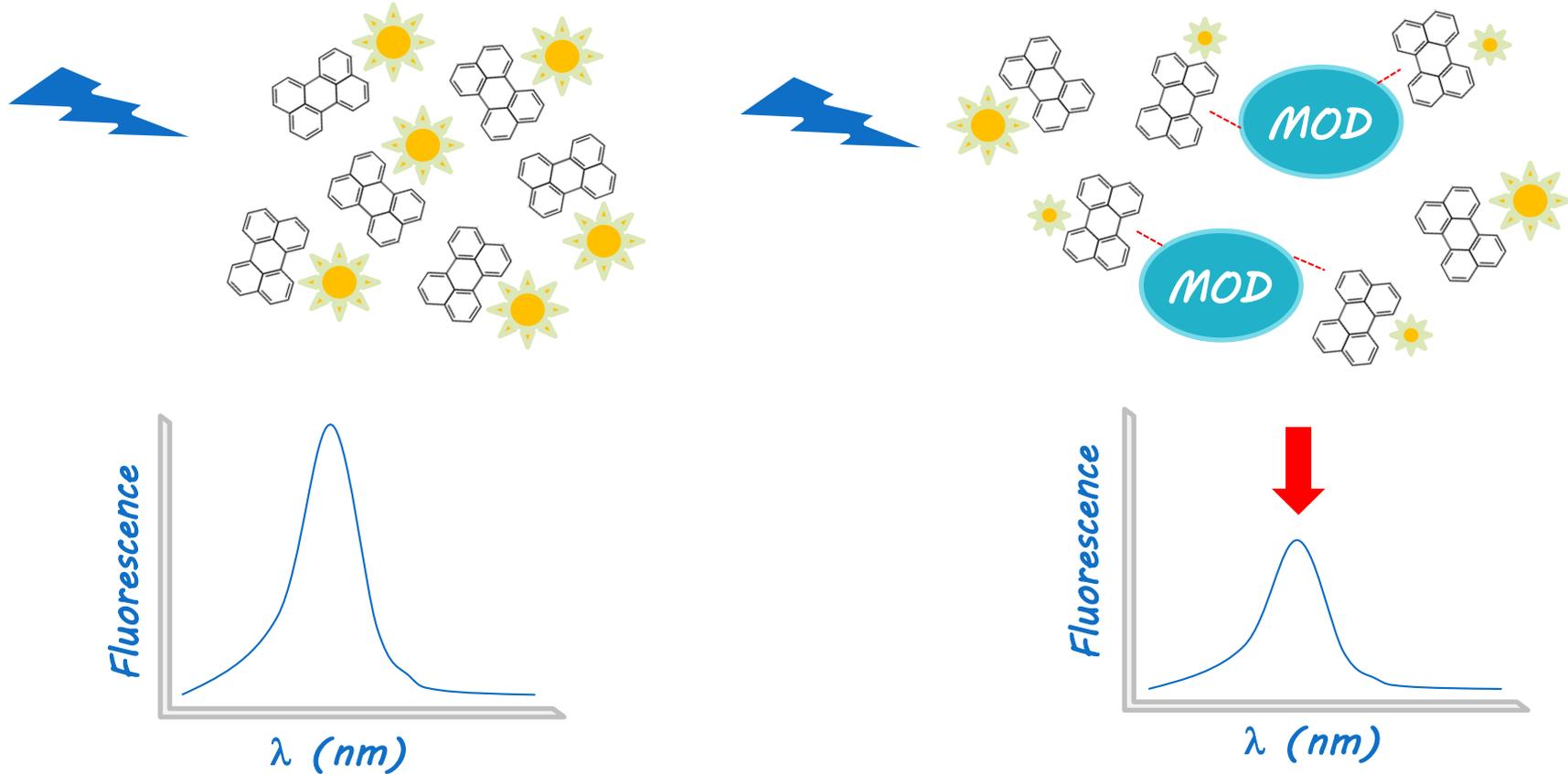
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux



Comprendre le monde, construire l'avenir®



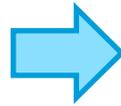
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux



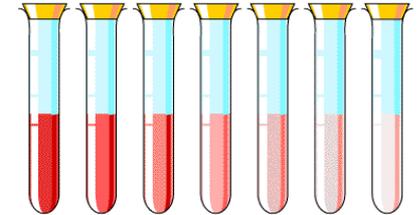
# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux



échantillons bruts



filtration



dilutions



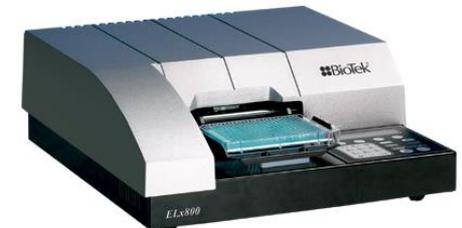
échantillons dilués

+

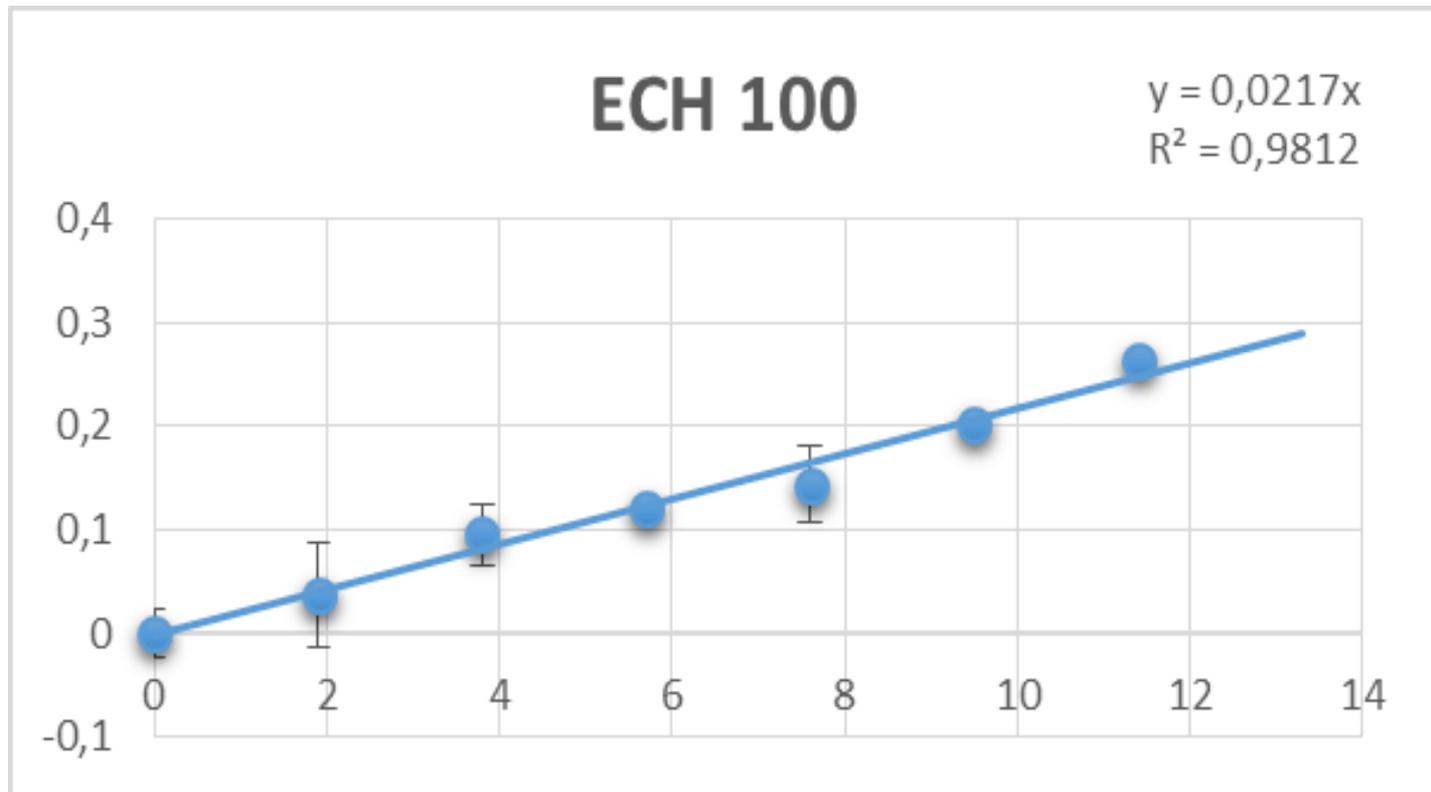
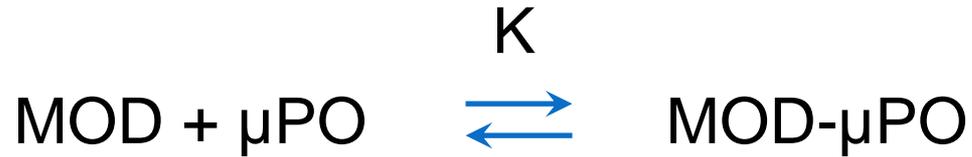
polluant



30 min



# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux



# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

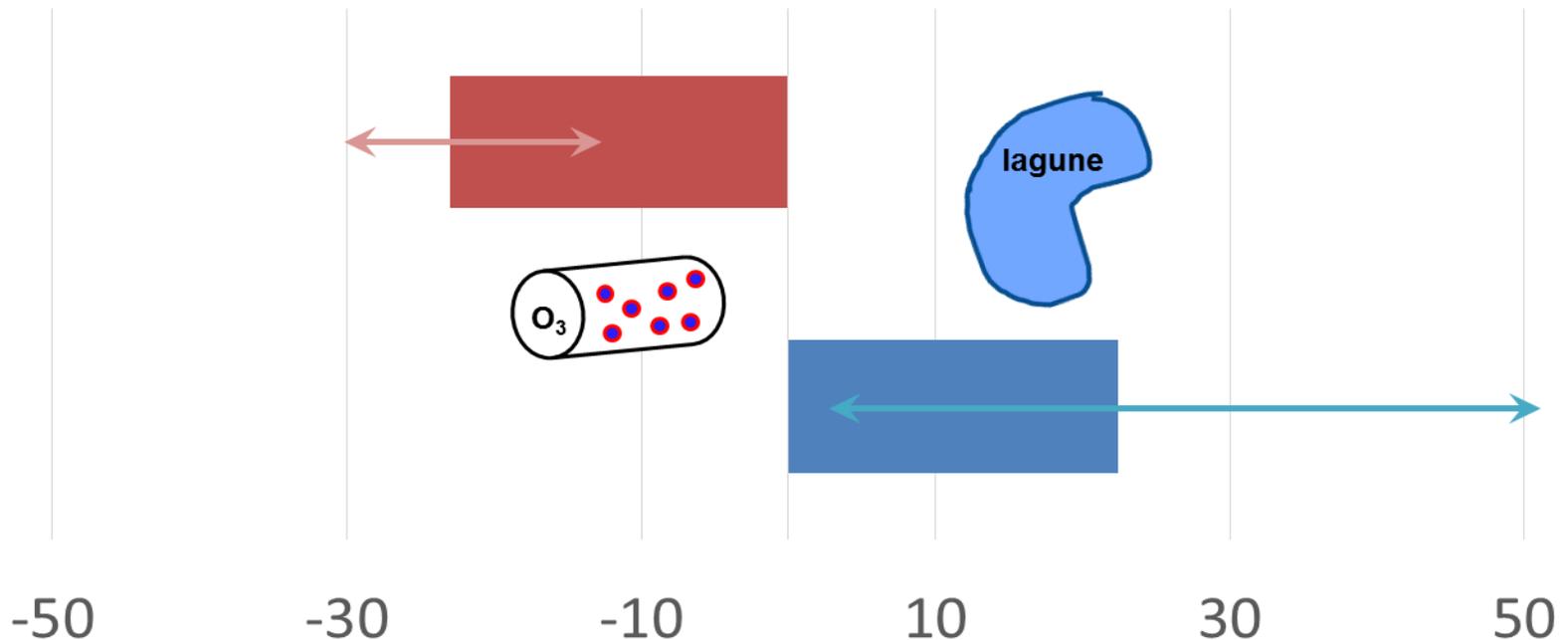
-Log K, affinité

Aw	Ew	Fw	Dw	Gw
Eaux urbaines 28kEH	Eaux rurales 1kEH	Eaux urbaines (30%) et industrielles (70%) 43kEH	Eaux urbaines et industrielles 300kEH	Eaux urbaines 30kEH
2,01	1,69	1,86	1,86	2,82



# Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux

Impact des procédés sur l'affinité de la MOD pour les  $\mu$ PO



Formation de radicaux  
Rupture grosses molécules  
Formation acides organiques  
Destruction couleur et UV254

Biodégradation  
Disparition petites molécules  
Hydrophobicité résiduelle



Comprendre le monde, construire l'avenir®





Merci de votre attention

