



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

036 031 527 2

03INPL023 N



École Nationale
Supérieure de
Géologie

Institut National Polytechnique de Lorraine
École Doctorale Sciences et Ingénierie des
Ressources, Procédés, Produits et Environnement

[lem]

Laboratoire

Environnement et

Minéralurgie UMR-CNRS 7569

[M] 2003 ELSAMRANI, A

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Thèse

Présentée à

L'Institut National Polytechnique de Lorraine

Pour l'obtention du titre de

Docteur de l'I.N.P.L

Géosciences de l'Environnement

Par

Antoine ELSAMRANI

**TRAITEMENT DES EAUX PLUVIALES PAR COAGULATION-
FLOCCULATION : SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES,
INFLUENCE DES ANIONS COMPLEXANTS,
ET RECHERCHE SUR LE DEVENIR DES BOUES À PARTIR
DU SYSTÈME DE SILICE-PHOSPHATE-FeCl₃**

Soutenue publiquement le 15 Mai 2003 devant la commission d'examen

Jean Maurice CASES

Martine MEIRELES

Didier PERRET

Jérôme ROSE

Frédéric VILLIÉRAS

Bruno LARTIGES

Patrice ROBAINE

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de Thèse

Co-directeur de Thèse

Invité

Remerciements

Ce travail a débuté en 1999 au Laboratoire Environnement et Minéralurgie, Groupe de Recherche sur l'Eau et les Solides Divisés (École Nationale Supérieure de Géologie-Institut National Polytechnique de Lorraine).

Tout d'abord, je souhaite remercier Monsieur Jacques Yvon, Directeur du Laboratoire pour son accueil chaleureux et je mesure la chance que j'ai eu d'avoir pu profiter de ses connaissances encyclopédiques en minéralogie.

Mes remerciements s'adressent également à Frédéric Villieras, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté, avec enthousiasme, la direction de ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à mon co-directeur de thèse, Bruno Lartiges, Enseignant-Chercheur à l'ENSG, pour avoir suivi de près l'avancement du travail. Des campagnes de prélèvement sous la pluie à Boudonville aux réunions précieuses, son aide, ses conseils et ses corrections me restent le témoignage de ses qualités scientifiques et humaines. Qu'il reçoive ma sincère gratitude.

Je tiens à remercier respectueusement Monsieur Jean Maurice Cases, Directeur de recherche émérite au CNRS, d'avoir accepté de présider le jury de la thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame Martine Meireles, Chargée de recherche au CNRS, et à Monsieur Didier Perret, Professeur à l'EPF de Lausanne, pour avoir accepté la lourde charge d'être rapporteurs de cette thèse. Je suis également reconnaissant à Monsieur Jérôme Rose, Chargé de recherche au CNRS, et à Monsieur Patrice Robaine, Ingénieur à la CUGN, qui ont accepté de faire partie de ce jury.

La réalisation de ce travail a été rendue possible grâce au financement de la Communauté Urbaine de Grand Nancy (CUGN). Je remercie particulièrement la direction du service « Hydraulique Urbaine, Traitement-Epuration » ainsi que la direction et le personnel de la station d'épuration des eaux usées de Maxéville.

Je remercie également Elfatochem, Floerger et SPCI qui ont fourni gracieusement les coagulants, les flocculants et les particules modèles de Ludox. Mes remerciements vont aussi à l'équipe du Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM-CRPG) du Nancy et particulièrement à Jacques Morel. Je n'oublie pas de remercier Jaafar Ghanbaja (Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission, Université Henri Poincaré-Nancy), Alain Kohler (Service Commun de Microscopie Electronique à Balayage, Université Henri

Poincaré-Nancy), Valérie Briois et Fayçale Bouamrane (Laboratoire pour l'Utilisation de Rayonnement Électromagnétique-Orsay) pour leur aide précieuse.

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué d'une manière symbolique ou significative, aux résultats expérimentaux de cette thèse. Je pense en particulier à Emmanuelle Montargès- Pelletier pour son aide précieuse dans l'interprétation des spectres EXAFS, à Odile Barrès pour son aide en spectroscopie infrarouge et à Laurent Michot pour ses conseils scientifiques enrichissants. Je remercie Edith Bouquet, Solange Maddi et Marie-Claude Rouillier pour avoir assuré la gestion des différentes salles de chimie et ainsi avoir contribué au bon déroulement de la partie expérimentale de ce travail. Je remercie Jean Claude Woimbée pour avoir construit le lest qui facilite le prélèvement en temps de pluie. Je remercie Guillaume Defontaine qui n'a jamais hésité à venir m'aider prélever même pendant les évènements les plus orageux et Karine Devineau, ma collègue de bureau pour ses discussions enrichissantes et ses encouragements. Je remercie également Fabien Thomas, le directeur-adjoint du laboratoire et Nicole Magnabosco, notre secrétaire, pour leur disponibilité et leur dynamisme. Je remercie enfin certains stagiaires avec qui j'ai pris plaisir à travailler. Je pense en particulier à Vincent, Dominique, Quentin, Christophe et Nicolas.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire, sans lesquels ces quatre dernières années n'auraient pas été aussi agréables et plus particulièrement, Philippe Lambert, Philippe de Donato, Philippe Marion, François Lhote, Isabelle Bihannic, Aude-Valérie Jung, Maria do Carmo Santos, Elisabeth Schouller, Laurence Balavoine, Jean Luc Bersillon, Raphael Christancho, Yann Duval, Christophe Garnier, Gilles Gérard, Martine Gomez, Tatiana Gorner, El Aïd Jdid, Mukendi Congolo, Jérôme Labille, Yann Duval, Ela et Jerzy Mielczarski, Manuel Pelletier, Dorothee Proffit, Bénédicte Prélot, Edesio Barbosa, Malak Sayed, Robert Joussemet et Gonzalo Montes Atenas.

Je tiens à remercier les amis qui m'ont toujours témoigné bienveillance et attention, particulièrement Elie et Ahmad.

Enfin, je terminerai mes remerciements en dédiant ce mémoire à ma famille et à ma fiancée Véronique Kazpard qui m'a toujours dit que dans une situation désespérée, l'initiative et le calme sont les seuls espoirs pour s'en sortir et que les qualités humaines sont souvent évaluées dans les conditions les plus difficiles.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I	7
I.1 LE PROBLÈME DES EAUX PLUVIALES EN MILIEU URBAIN	8
I.2 NATURE DE LA POLLUTION DES EAUX PLUVIALES	10
I.2-1 Pollution et toxicité	10
I.2-2 Nature et spéciation des polluants	11
I.2-2-1 <u>La pollution organique</u>	11
I.2-2-2 <u>La pollution inorganique</u>	13
I.2-3 Évaluation de la pollution	16
I.2-3-1 <u>Paramètres globaux</u>	16
I.2-3-2 <u>Fractionnement granulométrique de la charge polluante</u>	17
I.2-3-2-1 <u>Suivi de la pollution organique dans différentes</u> <u>Fractions granulométriques</u>	19
I.2-3-2-2 <u>Suivi des métaux dans les fractions dissoutes et particulières</u>	21
I.2-3-3 <u>Spéciation des métaux lourds</u>	22
I.2-3-3-1 <u>Métaux stables et labiles dans la phase dissoute</u>	22
I.2-3-3-2 <u>Les différentes formes physico-chimiques des métaux en</u> <u>Phase particulaire</u>	23
I.2-4 Origine de la pollution	25
I.2-4-1 <u>Lessivage de l'atmosphère</u>	25
I.2-4-2 <u>Lessivages des dépôts urbains</u>	26
I.2-4-3 <u>Remise en suspension des dépôts des</u> <u>réseaux d'assainissement</u>	27
I.2-5 Répartition des polluants entre les différentes sources	29
I.3 DÉPOLLUTION DES EAUX PLUVIALES	32
I.3-1 Dépollution avant collecte	32
I.3-2 Dépollution après collecte	33
I.3-2-1 <u>Infiltration</u>	33
I.3-2-2 <u>Séparateurs solide-liquide</u>	35
I.3-2-3 <u>Bassins de stockage et de dépollution</u>	36
I.3-2-4 <u>Décantation améliorée par traitement physico-chimique</u>	37
I.3-3 Traitement physico-chimique des eaux pluviales	39

I.3-3-1 Petit bilan des acquis-----	39
I.3-3-2 Déstabilisation des suspensions colloïdales par coagulation-floculation-----	41
I.3-3-2-1 <u>Coagulation</u> -----	42
I.3-3-2-3 <u>Floculation</u> -----	46
 I.4 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE-----	 48
 CHAPITRE II-----	 50
II.1 SITE DE PRÉLÈVEMENT-----	51
II.1-1 Localisation et environnement du site-----	51
II.1-2 Modalités du prélèvement-----	54
II.1-3 Caractérisation globale des échantillons-----	56
<i>Matières en suspension (MS) et matières volatiles (MV)</i> -----	56
<i>Potentiel d'hydrogène (pH) et conductivité</i> -----	57
<i>Turbidité du surnageant et volume de sédiment</i> -----	58
<i>Titre alcalimétrique complet (T_{AC})</i> -----	58
 II.2 SPÉCIATION DES POLLUANTS-----	 59
II.2-1 Identification des phases porteuses-----	59
II.2-1-1 Préparation des échantillons-----	59
II.2-1-2 Méthodes de spéciation des éléments traces-----	61
II.2-1-2-1 <u>Microscopie électronique à transmission</u> -----	61
II.2-1-2-2 <u>Microscopie électronique à balayage</u> -----	64
II.2-2 Spéciation géochimique-----	66
II.2-2-1 Protocole de l'extraction parallèle-----	67
II.2-2-2 Techniques d'analyse-----	69
 II.3 TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX USÉES ET DES EAUX PLUVIALES-----	 71
II.3-1 Traitabilité des eaux par Jar-Test-----	71
II.3-1-1 Les agents coagulants-----	71
II.3-1-2 Les agents floculants-----	72
II.3-1-3 Le réacteur de mélange-----	73
II.3-2 Étude des suspensions coagulées-----	74

II.3-2-1 Description d'un essai-----	74
II.3-2-2 Caractérisation des floes formés-----	75
II.3-2-2-1 <u>Mobilité électrophorétique</u> -----	75
II.3-2-2-2 <u>Étude de la taille des agrégats</u> -----	75
II.3-2-3 Caractérisation des sédiments coagulés-----	79
II.3-2-3-1 <u>La spectroscopie infrarouge</u> -----	79
II.3-2-3-2 <u>Détermination de l'environnement local des atomes de fer</u> <u>par spectrométrie d'absorption X</u> -----	79

CHAPITRE III-----81

III.1 IDENTIFICATION DES PORTEURS DES ÉLÉMENTS TRACES DANS LES EFFLUENTS UNITAIRES EN TEMPS SEC ET EN TEMPS DE PLUIE -----82

ARTICLE-----83

**Trace element carriers in combined sewer during dry and wet
weather: an electron microscope investigation**

ABSTRACT

INTRODUCTION

EXPERIMENTAL SECTION

Study site

Sample collection and preparation

Trace element speciation by electron microscopy

RESULTS AND DISCUSSION

1. Trace element speciation in sewage.

2. Trace element speciation in CSO (wet weather).

Contribution from urban surfaces

Contribution from sewer sediments

Contribution from soil surfaces

3. Abundance of heavy metal carriers

CONCLUDING REMARKS

REFERENCES

III.2 SPECIATION GEOCHIMIQUE : EXTRACTION PARALLELE PAR COMPARTIMENT-----110

CHAPITRE IV-----117

IV.1 TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES EFFLUENTS UNITAIRES EN TEMPS SEC ET EN TEMPS DE PLUIE-----118

IV.1-1 Optimisation du traitement physico-chimique des effluents unitaires en temps de pluie : de la dépollution à l'ajustement des concentrations optimales en coagulants-----118

ARTICLE-----119

Coagulation of combined sewer overflows: heavy metal removal and treatment optimization

ABSTRACT

INTRODUCTION

MATERIALS AND METHODS

Study site and sample collection

Sample characterization

Aggregation procedure

Supernatant characterization

RESULTS AND DISCUSSION

Turbidity removal

Heavy metal removal

Optimization of coagulant dosing

CONCLUSIONS

REFERENCES

IV.1-2 Flocculation des effluents unitaires coagulés par Fe et Al-----142

IV.1-3 Nature des espèces coagulantes formées pendant la coagulation des eaux usées par le chlorure ferrique-----147

ARTICLE-----148

Clarification of municipal sewage with ferric chloride: The nature of coagulant species

INTRODUCTION

EXPERIMENTAL SECTION

Sample collection

Coagulation procedure

Supernatant characterization

Sediment characterization

Aggregate size measurements

RESULTS AND DISCUSSION

Sewage clarification

Identification of coagulant species

Destabilization mechanism

CONCLUDING REMARKS

REFERENCES

CHAPITRE V.....178

V.1 CARACTÉRISATION DU SYSTÈME

SILICE-PHOSPHATE-FeCl₃.....179

V.1-1 Procédure de coagulation de silice.....180

**V.1-1-2 Étude de la structure à l'échelle semi-locale par diffusion
aux petits angles des rayons X**.....181

V.1-1-3 La filtration des boues.....183

ARTICLE.....187

**Aggregation of colloidal silica with ferric chloride in presence of
phosphate anions. I- The nature of coagulant species.**

ABSTRACT

INTRODUCTION

EXPERIMENTAL SECTION

Supernatant characterization.

Floc size measurements.

Sediment characterization.

RESULTS AND DISCUSSION

Silica destabilization. in presence of phosphate anions

Nature of coagulant species

DISCUSSION

CONCLUSIONS

REFERENCES

ARTICLE208

**Aggregation of colloidal silica colloids with ferric chloride in
presence of phosphate anions . II- Dewatering characteristics of
sludges.**

ABSTRACT

INTRODUCTION

EXPERIMENTAL SECTION

Sludge preparation.

Aggregate size measurement.

Aggregate characterization

Sludge filtration.

RESULTS AND DISCUSSION

Aggregate characterization

Sludge characterization

CONCLUSIONS

CITED LITTERATURE

CHAPITRE VI	229
VI. CONCLUSION GÉNÉRALE	230
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	232
LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES	247
ANNEXES	252

CHAPITRE (I)

***LES EAUX PLUVIALES
CONTEXTE GÉNÉRAL***

I.1 LE PROBLÈME DES EAUX PLUVIALES EN MILIEU URBAIN

En milieu urbain, la pluie tombe généralement sur des surfaces bâties et imperméabilisées. Cette eau va ruisseler et être collectée dans un réseau d'évacuation. Le plus souvent, ces eaux pluviales se retrouvent dans le réseau d'assainissement ou réseau unitaire, qui véhicule les eaux usées par temps sec. Les eaux pluviales peuvent également être collectées dans un réseau dit séparatif qui assure alors seulement le transit de ces eaux. En France, 80 % des réseaux sont de type unitaire (Valiron et Tabuchi, 1992 ; Adler, 1992).

Deux facteurs principaux sont à l'origine du problème des eaux pluviales en milieu urbain: (i) le développement rapide des villes au XXème siècle a entraîné l'imperméabilisation de vastes surfaces dans les bassins versants urbains, (ii) les nouvelles conduites d'assainissement ont été raccordées de façon anarchique aux anciens réseaux unitaires. En conséquence, au cours des événements pluvieux, les réseaux unitaires sont devenus fréquemment saturés, exposant les villes à des risques de débordement et même d'inondation. La solution la plus simple à ce problème hydraulique a été d'installer des déversoirs d'orage à l'exutoire des réseaux unitaires, permettant de rejeter dans le milieu naturel (rivière, lac, mer) le mélange eaux usées/eaux pluviales, et protégeant par la même occasion le fonctionnement des stations de traitement d'eaux usées (Desbordes et al., 1990 ; Autuguelle, 1994). La construction de bassin de stockage, la mise en place de tranchées d'infiltration, permettent également de diminuer les surcharges en eau pluviale (Desbordes et al., 1990).

Pourtant, la gestion des eaux pluviales ne se résume à une simple préoccupation hydraulique. Dès le début des années 1970, on a montré que les eaux pluviales transportent de nombreux polluants organiques et inorganiques (métaux lourds, hydrocarbures, pollution biologique, matière en suspension, etc...) (Saget, 1994). Ainsi, les apports en pollution dans le milieu récepteur d'un seul événement pluvieux peuvent représenter 20 à 25 % des quantités annuelles des polluants rejetés par la station d'épuration de la ville considérée (Valiron et Tabuchi, 1992). Le tableau I-1 compare les masses de pollution rejetées en temps sec et pluvieux pour une ville théorique de 200 habitants/ha (Bachoc et Chebbo., 1993).

Tableau I-1. Comparaison des masses rejetées (en kg/ha imperméable) en une journée de temps sec avec ou sans traitement) et pendant un événement pluvieux (Bachoc et Chebbo., 1993).

Paramètres de pollution	Rejets de temps sec avant traitement	Rejets de temps sec après traitement	Pluie de période de retour 6mois
MES	7	0,6 à 1	65
DCO	14	1,6 à 2,7	40
DBO5	<0,05	0,6 à 1	6,5
Hydrocarbures	<0,002	-	0,7
Plomb		-	0,04

L'impact immédiat le plus remarquable de la pollution des eaux pluviales est la mortalité piscicole (Valiron et Tabuchi, 1992). Les autres effets à plus ou moins long terme de ces rejets incluent l'augmentation de la turbidité (Matières en Suspension), et la toxicité des métaux lourds et des pesticides. Les polluants peuvent s'accumuler au sein de la chaîne alimentaire et entraînent une modification des populations observables à l'échelle saisonnière ou annuelle (Badard et al., 1994 ; Chebbo et al., 1995a). En général, l'évaluation des impacts des rejets urbains en temps de pluie se fait par une comparaison des indices biotiques de l'amont et de l'aval du point de rejet, aussi bien à l'échelle locale qu'à l'échelle régionale.

Par sa géographie particulière, cuvette entourée de plateaux, la Communauté Urbaine du Grand Nancy est particulièrement exposée aux problèmes générés par des eaux pluviales abondantes (Badard et al., 1994). Si les inondations de la partie basse de la ville ont été jugulées grâce à l'implantation de nombreux bassins de rétentions (Marchand et al., 1993), les débits excédentaires des réseaux unitaires sont encore fréquemment rejetés directement dans la Meurthe. Ceci correspond à un apport de 2000 tonnes par an de DCO (demande chimique en oxygène), soit le 1/5 de la pollution annuelle véhiculée par les eaux usées.

Pour réduire les rejets polluants de temps de pluie, la plupart des bassins de rétention sont maintenant utilisés comme bassin de décantation. Des études réalisées sur le bassin de Gentilly ont montré qu'un stockage de 5 heures permet de décanter 70 à 75 % des matières en suspension (Pillooy et al., 1998 ; Faure et al., 1998). L'étape suivante consiste à mettre en place une dépollution directe de ces eaux pluviales par un traitement physico-chimique sur le site "Charles Keller". Les objectifs principaux de cette thèse sont d'optimiser le traitement de coagulation-floculation des eaux pluviales alimentant cette station, et d'effectuer une spéciation des polluants minéraux contenus dans les boues issues du traitement.

I.2 NATURE DE LA POLLUTION DES EAUX PLUVIALES

I.2-1 Pollution et toxicité

On peut définir les polluants comme des substances chimiques dont la présence au sein d'un écosystème peut être nuisible sur le plan biologique à plus ou moins long terme. Ils sont classés en deux familles principales : les polluants organiques et les polluants minéraux. La toxicologie étudie les modalités et les mécanismes de la contamination des écosystèmes par l'ensemble de ces polluants. Elle définit également la toxicité d'un polluant donné. La toxicité se manifeste par les effets qu'elle induit sur l'écosystème récepteur. Dans le cas du rejet des eaux pluviales dans le milieu naturel, cette toxicité se traduit en termes de mortalité de certaines espèces, inhibition ou perturbation de fonctions physiologiques, etc... (Badard et al., 1994 ; Chebbo et al., 1995a).

Très souvent utilisé dans la littérature, le terme « biodisponibilité » est en fait rarement défini (Thornton, 1999). La biodisponibilité d'un composé peut se comprendre comme la proportion d'un élément susceptible d'être prélevée dans un milieu par un organisme vivant. Une substance biodisponible peut être ou non biodégradable. Ainsi, certains composés qui interviennent dans des réactions métaboliques et/ou biochimiques (cofacteurs enzymatiques, oxydoréduction, hydrolyse, hydratation, condensation...), sont dits biodégradables. D'autres substances, biodisponibles mais difficilement biodégradables, s'accumulent à l'intérieur des organismes et deviennent toxiques. En conséquence, la toxicité sera fonction de la concentration en composé polluant biodisponible peu ou pas biodégradable. Certains éléments (Fe, Mg, Ca, Cu, Co, Mn, Ni, Zn...) indispensables au fonctionnement des systèmes biologiques à faible concentration, deviennent toxiques en excès par inhibition de certaines réactions biochimiques et ou dénaturation d'enzymes.

Un polluant peut se présenter sous différentes formes physico-chimiques qui ne sont pas toutes nuisibles pour l'écosystème (Allen et al., 1980 ; Perin et al., 1997 ; Florence et al., 1992 ; Tuner, 1984). Ainsi, le zinc (Zn) se rencontre selon des formes chimiques particulièrement variables (tableau I-2). Il peut être adsorbé à la surface de particules, précipité avec des hydroxydes et/ou des carbonates, ou encore donner des complexes relativement stables et peu labiles avec la matière organique. Il est le seul métal détecté dans les organismes vivants après des rejets urbains de temps de pluie dans la Seine (Chocat, 1997).

Tableau I-2. Diverses formes chimiques du zinc dans l'environnement (d'après Fourest, 1993).

Forme Chimique	Exemples	Diamètre (nm)
Ions hydratés	$Zn(H_2O)_6^{2+}$	0,8
Complexes inorganiques simples	$Zn(H_2O)_5Cl^+$, $Zn(H_2O)_5OH^+$	1
Complexes inorganiques stables	ZnS, $ZnCO_3$, Zn_2SiO_4	1-2
Complexes organiques simples	Zn citrate, Zn glycinate	1-2
Complexes organiques stables	Zn acide humique	2-4
Adsorption sur colloïdes inorganiques	Zn^{2+} - Fe_2O_3 , Zn^{2+} - SiO_2 , Zn^{2+} -argile	10-500
Adsorption sur colloïdes organiques	Zn^{2+} - Matière organique	10-500

Le transport et la biodisponibilité d'une substance polluante dépendent à la fois de sa concentration et de sa spéciation (Paulson et Amy, 1993 ; Hamilton et al., 1984). Lorsqu'un changement des conditions physico-chimiques ou biologiques se produit au cours du temps, un composé non biodisponible peut devenir mobilisable et donc toxique. Appréhender la toxicité d'un rejet nécessite par conséquent de déterminer et de quantifier les différentes formes physico-chimiques des espèces potentiellement polluantes.

D'une façon générale, plus un métal est dans une complexation faible, et plus sa biodisponibilité est élevée et les indices de toxicité associés importants. Par exemple, dans les eaux de ruissellement en milieu urbain, le cadmium appartient généralement à la fraction échangeable des éléments et montre donc une biodisponibilité significative (Morrison et Revitt., 1987 ; Garnaud, 1999). En revanche, le cuivre est présent sous forme de complexes avec la matière organique et associé en grande partie à la fraction alumino-silicatée ; celle-ci reste stable lors de son trajet dans les eaux de ruissellement et n'est pas biodisponible (Morrison et Revitt., 1987; Garnaud, 1999).

I.2-2 Nature et spéciation des polluants

I.2-2-1 La pollution organique

Les matières organiques interviennent en tant que polluants à deux niveaux différents. Outre la toxicité apportée directement par certaines substances spécifiques (pesticides,

herbicides, composés aromatiques polycycliques, etc...), la dégradation des matières organiques entraîne la désoxygénation du milieu aquatique ainsi que la libération des micropolluants associés (Buffle, 1984 ; Buffle et al., 1984 ; Engebredson et Von Wandruszka, 1999 ; Chebbo et al., 1995a).

Plusieurs schémas de spéciation et de classification ont été établis en s'appuyant essentiellement sur des méthodes chromatographiques (Mansuy et al., 2001 ; Thomas et al., 2001). Dans la plupart des cas, la spéciation s'occupe d'identifier certaines molécules organiques et à suivre les éventuelles modifications de ces molécules dans le milieu récepteur. La spéciation de matière organique n'est pas encore très développée dans le domaine des eaux pluviales. En raison du mélange des eaux usées et des eaux de ruissellement, les eaux pluviales contiennent des polymères exocellulaires, des débris de biofilms, des graisses, des savons, des protéines et des glucides ainsi que leurs produits de décomposition, des acides humiques et des acides fulviques, etc... (Gomella et Guerré, 1978 ; Vollersten et Hvitved-Jacobsen, 2000 ; Jahn et Nielsen, 1998). On y trouve également des détergents dont la plupart sont des tensioactifs anioniques (alkylsulfates, alkylarylsulfonates et alkylsulfonates) qui favorisent l'apparition de mousses. Certains de ces produits ne sont pas biodégradables en raison de la présence d'un groupement alkyl substitué par des chaînes ramifiées (Gomella et Guerré, 1978). En revanche, les détergents non ioniques comme les amide-glucoses sont biodégradés à 47 % dans les réseaux unitaires (Matthijs et al., 1995).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), provenant pour la plupart des véhicules à moteur, se rencontrent en particulier dans les eaux pluviales sous forme de benzo(a)anthracènes, de benzo(a) pyrènes et de benzo(a)fluoranthènes (Dickhut et al., 2000). Les HAPs semblent se fixer préférentiellement sur les particules organiques et se concentrer dans les dépôts atmosphériques secs (Herrmann, 1981 ; Bris et al., 1999). Généralement, les HAPs sont piégés dans les micro-environnements hydrophobes des substances humiques (Engebredson et Von Wandruszka, 1999). Des concentrations en pyrène de 1,6 µg/l et 1,8 µg/l en benzo-(a)-pyrène ont été mesurées dans les eaux pluviales (Alloway et Ayres, 1993).

En ce qui concerne les composés organochlorés, les plus connus sont le lindane (insecticide puissant), le chlorure de polyvinyle (PVC) (utilisé dans les fabrications de plastiques), les polychlorobiphényles, les dioxines, etc... Granier et al. (1990) ont détecté le lindane dans les réseaux séparatifs de Créteil au Sud-Est de Paris avec comme source principale

l'atmosphère (tableau I-3). Les valeurs détectées pour cet insecticide subissent des variations saisonnières importantes et dépendent également de la zone d'activité (Granier et al., 1990).

Tableau I-3. Concentrations en lindane détectées dans les eaux de ruissellement (d'après Granier et al., 1990, et Charizopoulos et Papadapoulou –Mourkidou, 1999).

Secteur de l'étude	Lindane (ng/l)
Créteil (France)	25-45
États-Unis	52-100
Axios (Grèce)	130
Canada (Great Lakes)	6

Quoique que leur utilisation soit suspendue depuis 1986 en France, les polychlorobiphényles (PCBs) continuent d'être détectés dans les eaux pluviales. Granier et al., (1990) ont montré à partir de trois événements pluvieux étudiés à Créteil, que la concentration en PCBs varie avec le débit des eaux pluviales. La concentration maximale est acquise juste avant le pic de l'hydrogramme. La source des PCBs dans l'eau pluviale correspond essentiellement au lessivage des huiles dans les zones commerciales et industrielles (Garnier et al., 1990). Atasi et al. (2000) ont également signalé une contribution atmosphérique comprise entre 1,5 et 8 % des PCBs totaux au cours d'un événement pluvieux. Dans les sédiments d'un bassin d'orage, la concentration des PCBs peut atteindre 2 mg/kg pour une zone résidentielle (Parket et al., 2000).

I.2-2-2 La pollution inorganique

La pollution inorganique concerne essentiellement les phosphates, l'ammoniaque, les nitrates, les nitrites, les sulfates, les sulfures et les métaux lourds sous toutes leurs formes physico-chimiques dissoutes ou particulières. Dans cette partie, on s'occupera seulement des métaux lourds comme polluants inorganiques principaux.

La définition du terme « métaux lourds » est un peu floue et varie selon les disciplines scientifiques dans lesquelles ces éléments sont étudiés. D'un point de vue physique, ce terme se rapporte aux éléments de masse volumique supérieure à 5 g/cm³ et correspond aux éléments de transition, aux lanthanides et actinides à l'exception du Ti, Sc, et Y. Selon les géologues, les métaux lourds correspondent aux éléments traces dans l'environnement (< 0,1 % de la lithosphère) (Fourest, 1993) ; ils deviennent toxiques quand ils s'accumulent dans les tissus et

les organismes vivants. Les plus cités dans la littérature sont : le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le mercure, le manganèse, le nickel, le plomb, l'étain, le vanadium, et le zinc (Fourest, 1993).

Les métaux lourds représentent une quantité non négligeable de pollution dans les eaux pluviales et constituent une source importante de toxicité pour le milieu naturel. Ils sont partagés entre « phases » dissoute, colloïdale et particulaire. Dans les eaux pluviales, deux paramètres principaux, le pH et la quantité de MES, contrôlent la répartition des métaux entre compartiments dissous et particulaire (Garnaud, 1999). En effet, lorsqu'elles se dirigent vers l'exutoire, les eaux pluviales deviennent de plus en plus chargées en MES, ce qui facilite la rétention des métaux à leur surface. Le pH faiblement acide ou basique des eaux pluviales favorise le transport des métaux sous forme particulaire.

Comme la littérature sur les métaux lourds dans les eaux pluviales reste peu abondante, on s'est également servi des études effectuées sur les sols et sédiments pour présenter la spéciation de ces éléments. D'une manière générale, le devenir d'un métal sous forme dissoute ou particulaire dépend en premier lieu de sa spéciation (Florence et al., 1992). Dans les eaux pluviales, le phénomène d'adsorption d'un métal à l'interface solide-solution a été rapporté dans des eaux chargées en particules (Paulson et Amy, 1993). La complexation inorganique s'effectue entre les cations métalliques et certains anions comme l'hydroxyde (OH^-), le carbonate (CO_3^{2-}), le sulfate (SO_4^{2-}), le chlorure (Cl^-). Elle dépend du pH, de la concentration en espèces complexantes, et de la compétition entre anions pour les métaux libres (Paulson et Amy, 1993).

La complexation organique dépend de la concentration en carbone organique dissout (COD), du pH, de la concentration ionique du métal et de sa nature, et de la présence d'autres cations tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} (Paulson et Amy, 1993 ; Lu et Jaffe, 2001). Ainsi, à pH=5, le plomb et le cuivre forment des complexes bien plus stables vis-à-vis de la matière organique que le zinc (Hatira et al., 1990). Les groupements carboxyliques, phénoliques, (S-) et (N-) sont connus pour donner des complexants plus ou moins stables (Buffle, 1984 ; Buffle et al., 1984). En conditions d'oxydation, la matière organique se dégrade en provoquant la solubilisation des métaux qui lui sont associés (Tessier et al. 1979).

La précipitation des métaux lourds ne semble pas très courante dans les eaux pluviales. Au cours des événements pluvieux, qui durent normalement quelques heures au plus, ce

phénomène n'a pas été identifié comme significatif (Paulson et Amy, 1993). Cependant, Warren et Ferris ont montré que les métaux lourds co-précipitent avec les oxyhydroxydes de fer et les ferrihydrites dans les biofilms et ce dans une large gamme de pH (Warren et Ferris, 1998). De même, la précipitation de sulfures de métaux lourds a été largement rapportée dans les eaux naturelles anoxiques en présence des bactéries réductrices des sulfates (Large et al. 2001 ; Schippers et Jorgensen, 2002).

La figure I-1 résume les éventuels mécanismes susceptibles de se produire entre un métal en solution et l'interface solide-solution.

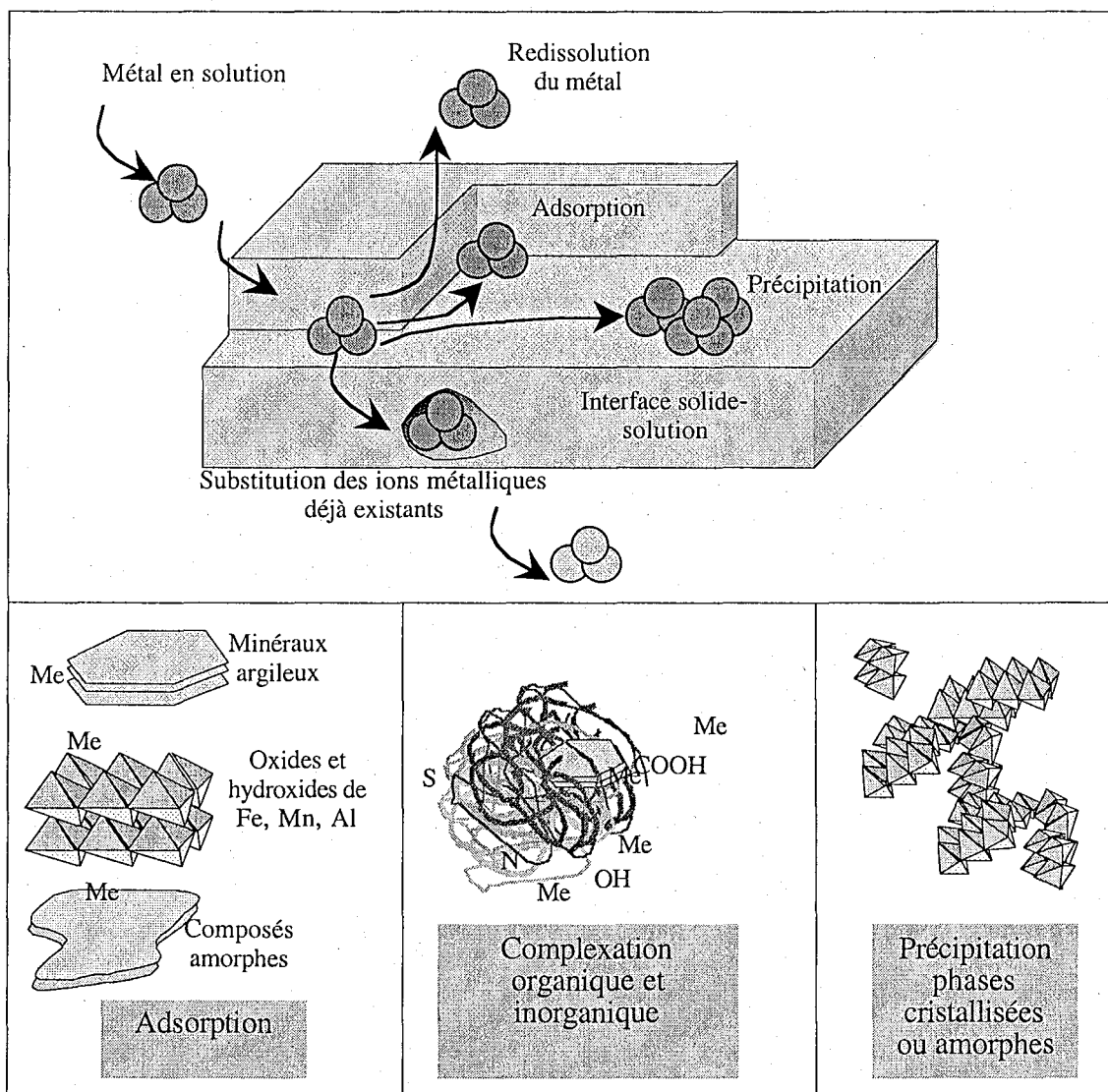


Figure I-1. Illustration schématique des différents modes de fixation des ions métalliques à l'interface solide-solution.

I.2-3 Évaluation de la pollution

I.2-3-1 Paramètres globaux

Au cours d'un événement pluvieux, les charges polluantes des eaux pluviales sont très variables tant en quantité qu'en qualité. Le flux de pollution est quelquefois corrélé au débit des eaux pluviales. En particulier, pour les orages de courte durée et après une longue période de temps sec, on constate très souvent que la pollution la plus forte correspond au débit le plus important (Valiron et Tabuchi, 1992 ; Bertrand-Krajewski et al., 1998). Cette observation définit la notion du « premier flot » appelée aussi « first flush ».

Compte tenu de la complexité des rejets d'eaux pluviales et de la difficulté à définir un indice de toxicité pour chacun des polluants présents dans le rejet, la charge polluante est généralement évaluée par un ensemble de paramètres globaux qui renseignent sur le niveau de contamination prévisible du milieu. Les plus fréquemment utilisés sont :

- Les matières en suspension (MES), quantité totale de matières présentes dans le rejet (décantables et en suspension).
- Le carbone organique total (COT), qui mesure l'ensemble du carbone organique du rejet.
- La demande biochimique en oxygène (DBO_5), quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes vivants pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organiques présentes dans l'eau. Par convention, la DBO_5 est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation à 20 °C.
- La matière volatile (MV) est la différence de masse de la matière séchée à 105°C et de la même matière calcinée à 550°C. C'est un paramètre d'estimation de la matière organique non dissoute.
- La demande chimique en oxygène (DCO), qui représente une mesure du carbone organique total, à l'exception de certains composés aromatiques (le benzène, la pyridine, le toluène) qui ne sont pas oxydés dans les conditions de l'essai. Les sulfures, les sulfites, et les ions ferreux et autres composés réduits, peuvent être oxydés et comptés comme DCO.
- L'azote et le phosphore : L'azote se trouve dans les effluents des réseaux séparatifs et unitaires sous deux formes différentes : La forme réduite comprend l'azote organique (protéines, polypeptides, urée, hydrazine, etc...) ainsi que l'azote ammoniacal et la forme oxydée est la somme de l'azote nitreux et nitrique. Quant au phosphore, il se trouve dans les eaux pluviales sous forme d'orthophosphate, de phylophosphates, et sous forme de phosphore lié à des molécules organiques.

I.2-3-2 Fractionnement granulométrique de la charge polluante

La description de la charge polluante peut être affinée en déterminant les paramètres ci-dessus au sein des différents compartiments dissous, colloïdal, et particulaire (figure I-2). D'une manière générale, la définition de ces différentes fractions est opérationnelle. Ainsi, pour les eaux pluviales, la séparation entre fractions dissoute et particulaire peut être effectuée par filtration à travers une membrane de coupure 0,22 μm ou 0,45 μm (Flores-Rodriguez, 1992 ; Gromaire et al., 2001 ; Morrison et al., 1984 ; Laurensot, 1998 ; O'Day et al., 2000). La fraction colloïdale n'est que rarement individualisée en tant que fraction indépendante dans les eaux pluviales. Elle est le plus souvent partagée entre compartiment dissous et compartiment particulaire.

La fraction colloïdale désigne les particules non décantables dont la taille est comprise entre 1 μm et 10^{-3} μm avec une surface spécifique de $6 \cdot 10^6$ à $6 \cdot 10^9$ m^2/m^3 (Mills et al., 1991). Les colloïdes sont les agents de la turbidité et de la couleur des effluents. Les acides humiques, les acides fulviques, les protéines de haute masse moléculaire, les polysaccharides, certains minéraux argileux, les oxyhydroxides de fer, et les virus sont classés dans cette fraction. Dans certaines études, une fraction colloïdale est obtenue par ultracentrifugation de la fraction $< 0,45 \mu\text{m}$ (Grout et al., 1999). D'autres classifications signalent la présence d'une fraction intermédiaire entre la fraction particulaire et la fraction colloïdale dont la taille varie entre 1 et 100 μm , ce qui définit la fraction supra-colloïdale (Levine et al., 1991 ; Rickert et Hunter, 1971 ; Boller 1993).

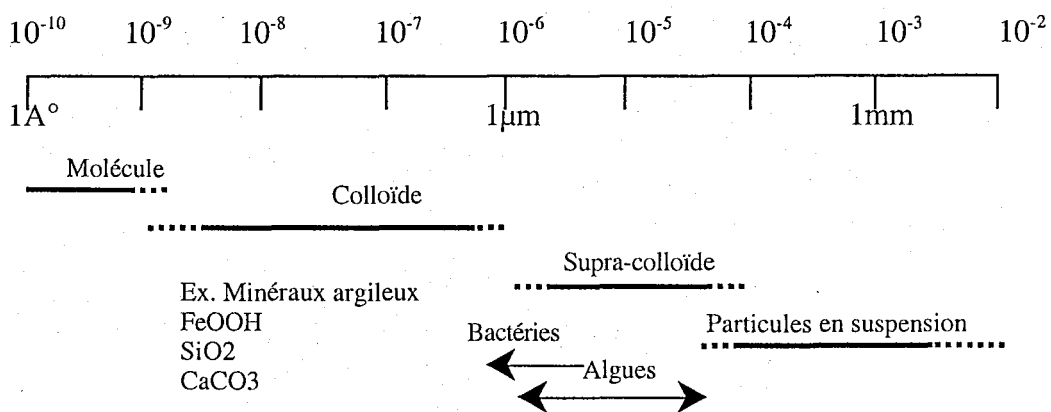


Figure I-2. Classification en taille des particules et des substances dissoutes dans une eau naturelle.

Dans les rejets urbains par temps de pluie, les particules de taille inférieures à 10 μm représentent la part la plus importante de la charge polluante transportée (Chebbo, 1992) (figure I-3). En revanche, une étude réalisée sur les eaux strictement pluviales d'une zone résidentielle moyennement dense, a montré que le zinc, le cadmium et le cuivre sont préférentiellement contenus dans la phase inférieure à 0,45 μm alors que le plomb est associé aux particules en suspension (Morrison et al., 1984). Par ailleurs, le Cd et le Pb sont essentiellement répartis dans la fraction comprise entre 100 et 500 μm dans les dépôts échantillonnés sur une autoroute à trafic dense (Ellis et Revitt, 1982).

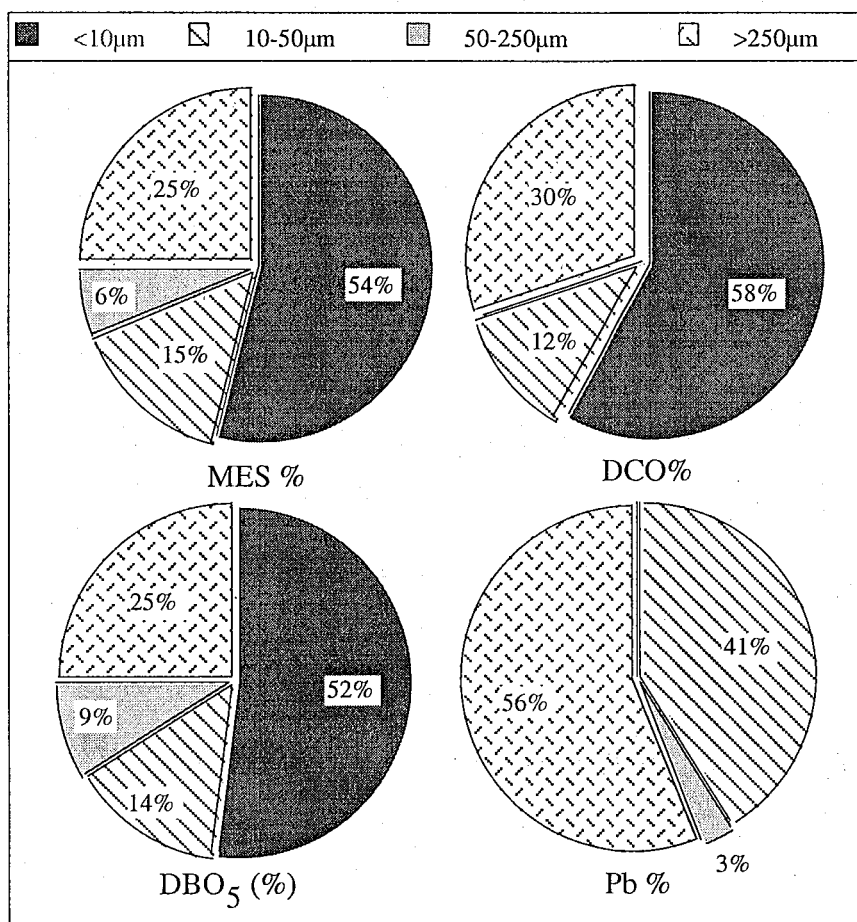


Figure I-3. Répartition de quelques paramètres caractéristiques de la charge polluante des eaux pluviales entre différentes fractions granulométriques (Chebbo, 1992).

Les particules véhiculées par temps sec et par temps de pluie ont une granulométrie très proche les unes des autres, mais les vitesses de chute des particules des eaux pluviales sont plus élevées du fait de leur masse volumique plus importante (Particules grossières et particules minérales). Ces vitesses sont du même ordre de grandeur pour les effluents strictement pluviaux (5,5 à 9 m/h) et pour les effluents des réseaux unitaires en temps de pluie (3,7 à 11 m/h)

(Chocat et al., 1997). La masse volumique des particules des eaux de ruissellement est supérieure à $2,2 \text{ g/cm}^3$ dans les réseaux complètement séparatifs, et comprise entre 1,7 et $2,2 \text{ g/cm}^3$ dans les réseaux unitaires (Chebbo, 1992).

I.2-3-2-1 Suivi de la pollution organique dans différentes fractions granulométriques

Une évaluation des contributions respectives des eaux de ruissellement, des eaux usées, et des dépôts du réseau, à la pollution organique particulaire en termes de DCO et DBO_5 , est donnée dans le tableau I-4 pour un réseau unitaire du bassin versant du Marais (Paris) (Gromaire-Mertz, 1998). Ce tableau montre qu'à l'échelle des rejets totaux à l'exutoire du bassin versant étudié, les dépôts du réseau unitaire constituent la principale contribution à la matière organique particulaire des eaux pluviales (Rejets de 407 kg en DCO et 157 kg en DBO_5).

Tableau I-4. Contribution moyenne des eaux usées, des eaux de ruissellement et des dépôts du réseau aux masses du DCO et DBO_5 particulières mesurées pendant 31 événements pluvieux (Gromaire-Mertz, 1998).

Type d'échantillon		DCO particulaire	DBO_5 particulaire
Eaux usées	mg/L	232	107
	%	27	31
	kg de rejet moyen/événement	160	73
Sédiment du réseau	-	-	-
	%	60	64
	kg de rejet moyen/événement	407	157
Ruissellement	mg/L	40	7
	%	13	5
	kg de rejet	79	13
	*moyen/événement		

En ce qui concerne la fraction colloïdale, le tableau I-5 compile les résultats de différentes études et montre que les colloïdes et les supra-colloïdes représentent ensemble 28 à 70 % de la matière organique totale des eaux usées. Etant donné que les protocoles de séparation entre pollution dissoute, colloïdale, et particulaire, diffèrent souvent d'une étude à l'autre, il est difficile de faire une comparaison précise entre les différents résultats rapportés dans la littérature.

Dans les eaux strictement pluviales, peu d'informations sont disponibles sur la quantité de la matière organique dans la fraction colloïdale. Dans une étude récente, Grout et al. (1999)

ont montré que la contribution de matière organique à la fraction colloïdale varie au cours de l'événement pluvieux. Ainsi, dans les eaux pluviales d'un secteur résidentiel et commercial de Houston (Etats-Unis), la masse de matière organique colloïdale est prépondérante au début et à la fin de l'événement pluvieux (Grout et al., 1999).

Tableau I-5. % de matière organique sous forme colloïdale et supracolloïdale dans les effluents domestiques.

Fraction colloïdale	Fraction supracolloïdale	Référence
16 %	28 %	<i>Balmat, 1957</i>
13 %	19 %	<i>Painter et Vinet, 1959</i>
20-35 %	25-35 %	<i>Boller, 1993</i>
9 %	18 %	<i>Rickert et Hunter, 1967</i>

La partie soluble de la matière organique dans les eaux usées est de l'ordre de 170 mg/L en terme de DCO et correspond à environ 40 % de la matière organique totale (Rickert et Hunter, 1971 ; Boller 1993). Dans les eaux en temps de pluie, Gromaire-Mertz, (1998) a trouvé que les masses de DCO et DBO₅ dissoutes véhiculées à l'exutoire du bassin versant du Marais sont relativement peu importantes (51 mg/l en DCO et 23 mg/L en DBO₅). La matière oxydable soluble trouvée dans l'eau pluviale est attribuable dans sa plus grande partie aux eaux usées de temps sec (tableau I-6). Les eaux de ruissellement constituent alors une faible source de pollution organique dissoute (28 % de la DCO et 16 % de la DBO₅).

Tableau I-6. Contribution moyenne des eaux usées, des eaux de ruissellement et des échanges avec les dépôts du réseau aux masses du DCO et DBO₅ dissoutes dans 31 événements pluvieux (Gromaire-Mertz 1998).

Type d'échantillon		DCO Dissoute	DBO ₅ Dissoute
Eaux usées	mg/L	116	60
	(%)	65	72
	kg de rejet moyen/événement	77	41
Ruissellement	mg/L	18	4
	(%)	28	16
	kg de rejet moyen/événement	35	8
Eaux à l'exutoire	mg/L	51	23
	kg de rejet moyen/événement	114	53
	%	1	15
Réseaux	kg de rejet	1	7
	moyen/événement		

Cependant, le pourcentage de contribution des dépôts des réseaux à la matière oxydable dissoute est sans doute faussé, puisque c'est une valeur déduite indirectement des bilans mesurés à l'exutoire et à l'amont des réseaux unitaires. Il est vraisemblable que la contribution des réseaux à la fraction soluble de la matière oxydable des eaux pluviales est négligeable.

Si l'on se réfère aux définitions de la DCO et de la DBO₅, une même quantité de matière organique de nature différente peut donner des concentrations en DCO et en DBO₅ différentes. En conséquence, la comparaison de ces paramètres sur différents sites d'étude ne reflète pas nécessairement la quantité de matière organique en elle-même, mais plutôt la quantité de demande chimique et biochimique en oxygène pour cette matière. Ainsi, la DCO dans les eaux de ruissellement d'un complexe pétrochimique dépasse 800mg/L (Eckenfelder, 1982) alors qu'elle est en moyenne de 65 mg/L dans une zone résidentielle et commerciale (Valiron et Tabuchi, 1992). Cependant, la comparaison de ces paramètres demeure significative quand elle est effectuée sur un même site.

I.2-3-2-2 Suivi des métaux dans les fractions dissoutes et particulaires

Tout comme pour la matière organique, les métaux lourds dans les eaux pluviales sont le plus souvent simplement distribués entre fractions dissoute et particulaire. Les exemples cités ci-dessous illustrent l'évaluation globale de la quantité de certains métaux lourds dans ces deux compartiments.

-Le plomb est essentiellement sous forme particulaire dans les eaux de ruissellement (Harrison et Wilson, 1985 ; Morrison et al, 1984 ; Mason et al. 1999). Il est majoritairement particulaire dans les eaux issues des toitures (Laurenson, 1998). Barnes et Davis, 1996 ont montré que le plomb peut être solubilisé sous l'action d'une pluie acide ou bien en présence d'agents chélateurs.

-Le cadmium et le zinc sont tous deux à l'état dissous dans les eaux de toitures (Förster, 1996 ; Mason et al. 1999). Ils deviennent de plus en plus associés aux MES quand le ruissellement parcourt les chaussées et les voiries (Garnaud, 1999). Gromaire et al. (2001) ont observé un déficit en Zn et Cd entre l'amont et l'aval des réseaux unitaires, ce qui suggère une complexation et/ou adsorption de ces métaux sur les

particules en suspension. Cette prédominance des formes métalliques particulières est liée au pH qui varie entre 7 et 8 et aux concentrations de MES dans les eaux.

-Le cuivre est partagé entre les deux phases dissoute et particulaire. Selon Ellis et Revitt (1982), la forme soluble est prédominante dans les eaux de ruissellement des toitures (Förster, 1996 ; Mason et al., 1999). En revanche, dans les eaux strictement pluviales, sa forme particulaire augmente du fait de la grande affinité du cuivre pour la matière organique (70 % du cuivre associé à de la matière organique) (Hamilton et al. 1984).

À l'exutoire du bassin versant de Boudonville, la fraction particulaire des métaux lourds est majoritaire dans les eaux usées (65 % pour le cuivre, 71 % pour le plomb et 60 % pour le zinc) (Laurensot, 1998), ce qui est en accord avec les observations de Gromaire et al., (2001) sur la fixation des métaux lourds sur les MES des réseaux d'assainissement.

I.2-3-3 Spéciation des métaux lourds

I.2-3-3-1 Métaux stables et labiles dans la phase dissoute

Une quantification globale des métaux est insuffisante pour évaluer la toxicité des métaux lourds. Cependant, la spéciation des éléments traces n'est que rarement effectuée dans la littérature, en particulier dans la phase dissoute. Le premier schéma de spéciation des métaux lourds dissous a été établi par Batley et Florence en 1976 sur des eaux peu polluées (Batley et Florence, 1976). Trois fractions avaient alors été séparées : (F1) Métaux libres et complexes très labiles, (F2) Complexes peu labiles, et (F3) Complexes très peu labiles et très stables. Le schéma de Batley et Florence est basé sur un traitement de l'échantillon par irradiation UV, passage sur résines complexantes et digestion par un mélange nitroperchlorique. Il est important de souligner que les analyses électrochimiques ont lieu dans un tampon d'acétate à pH=4,8 ce qui peut modifier la répartition initiale des métaux. En effet, la labilité d'une espèce est définie de façon opérationnelle et correspond à une concentration extraite pour une durée et un réactif donnés.

Cependant, les études effectuées dans les eaux pluviales ne distinguent généralement qu'une fraction stable et une fraction labile à partir d'une séparation par résine. Le tableau I-7 récapitule ces proportions de métaux lourds labiles et stables dans plusieurs études réalisées sur différents types d'eaux pluviales. Il est important de signaler que tous ces travaux ont été

réalisés à l'échelle d'un seul événement pluvieux, et que la labilité et la stabilité d'un métal dépendent des variations de pH et des quantités de MES contenues dans les eaux étudiées (Lara-Cazenave, 1992).

Tableau I-7. Pourcentage des métaux stables et labiles dans différents types d'eaux pluviales.

	Type d'échantillon	Labile	Stable	Références
		%	%	
Cd	Entrée d'un bassin de rétention (séparatif)	80	20	<i>Flores-Rodriguès, 1992</i>
	Ruissellement sur des surfaces urbaines	53-68	47-32	<i>Lara-Cazenave, 1992</i>
	Ruissellement dans les caniveaux	57	43	<i>Morrison et Revitt, 1987</i>
Zn	Entrée d'un bassin de rétention (séparatif)	80	20	<i>Flores-Rodriguès, 1992</i>
	Ruissellement sur des surfaces urbaines	57	43	<i>Lara-Cazenave, 1992</i>
	Ruissellement dans les caniveaux	48	52	<i>Morrison et Revitt, 1987</i>
Pb	Entrée d'un bassin de rétention (séparatif)	37	63	<i>Flores-Rodriguès, 1992</i>
	Ruissellement sur des surfaces urbaines	23	77	<i>Lara-Cazenave, 1992</i>
	Ruissellement dans les caniveaux	18	82	<i>Morrison et Revitt, 1987</i>

I.2-3-3-2 Les différentes formes physico-chimiques des métaux en phase particulaire

En général, la spéciation des métaux lourds contenus dans la phase particulaire, consiste à réaliser une attaque sélective pour chacune des formes physico-chimiques éventuelles d'un métal donné. Cette méthode remonte aux années 1970 et a été appliquée sur des sols, des sédiments, ainsi que sur la phase particulaire des eaux pluviales (Tessier et al., 1979 ; Lake et al., 1984 ; Fanfani et al., 1997 ; Garnaud, 1999 ; Lara-Cazenave, 1992). Cette spéciation est effectuée soit par extraction séquentielle (le même échantillon est soumis successivement à différents réactifs), soit par extraction parallèle (plusieurs échantillons sont soumis à un réactif donné). Cinq fractions sont généralement distinguées (Tessier et al. 1979 ; O'Day et al., 2000) :

- Les métaux échangeables, adsorbés ou faiblement fixés sur les argiles, la matière organique humique, et les oxydes ou oxyhydroxides de Fe et Mn (Tessier et al., 1979 ; Welté et al., 1983).
- Les métaux associés aux composées acido-solubles tels que les carbonates, ou les phosphates, une partie de la matière organique et les oxydes de fer et de manganèse (Tessier et al., 1979).

- Les métaux associés aux composées réductibles, ce qui correspond essentiellement aux oxydes et oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Ceux-ci sont des pièges excellents pour les métaux lourds soit par adsorption soit par co-précipitation (Spadini et al., 1994 ; Martinez et Mcbride, 1998).
- Les métaux associés aux composées oxydables tels que la matière organique et les sulfures (Welté et al., 1984).
- Les métaux incorporés dans les réseaux cristallins des silicates et des aluminates. (Tessier et al., 1979)

Cette méthode n'est toutefois pas complètement sélective et devrait être complétée par des méthodes spectroscopiques et/ou microscopiques (Isaure et al., 2002 ; Patrick et al., 1997 ; Taillefert et al., 2000). Un schéma d'extraction parallèle a été utilisé par Lara-Cazenave (1992) sur les eaux de ruissellement d'un secteur résidentiel, afin de séparer les métaux lourds en trois fractions (figure I-4).

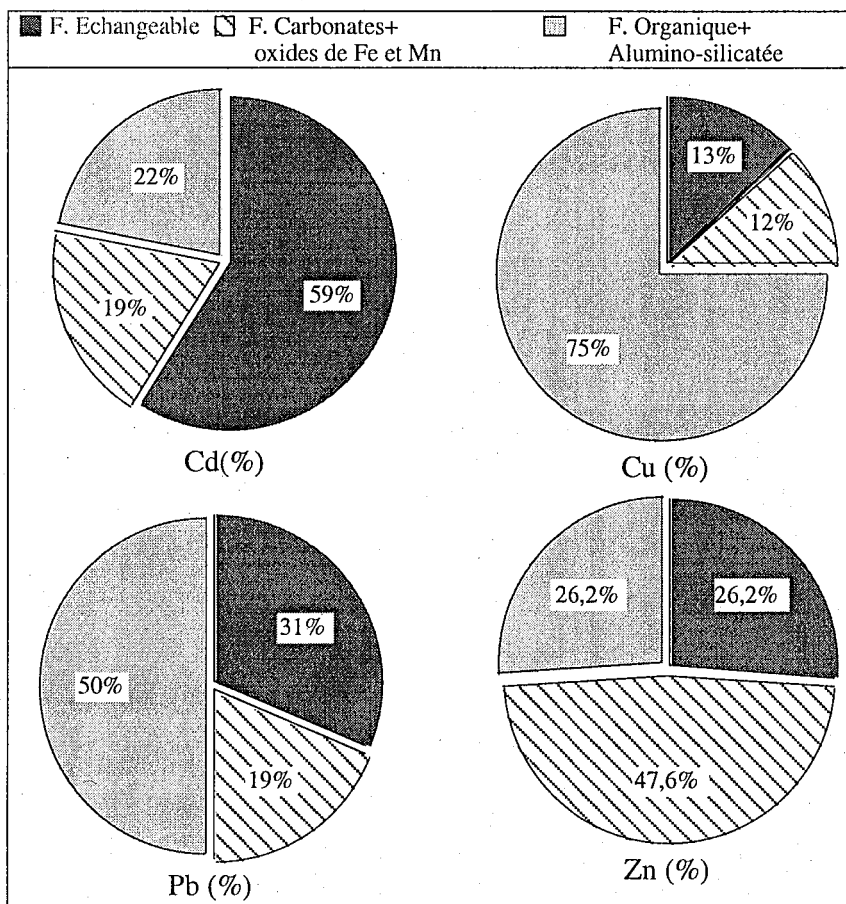


Figure I-4. Moyennes des % des trois fractions des métaux pour trois événements pluvieux (d'après Lara -Cazenave, 1992).

Le cuivre et le plomb semblent préférentiellement associés à la matière organique et à la fraction alumino-silicatée, alors que le cadmium est majoritairement en position échangeable et par conséquent plus biodisponible. Ce dernier résultat est en accord avec les travaux de Pagotto (2001) et Hamilton (1984), qui ont trouvé que le cadmium est en majeure partie échangeable dans les sédiments et les aérosols prélevés au bord d'une autoroute (Pagotto et al. 2001 ; Hamilton et al., 1984).

Dans les études réalisées sur le bassin versant du Marais à Paris, Garnaud a montré que les fractions échangeables de Cd, Cu, Pb, et Zn diminuent progressivement au fur et à mesure du ruissellement. Alors que la majorité du cadmium est échangeable dans les aérosols prélevés sur les sols urbains, cet élément se répartit principalement entre fraction réductible et fraction oxydable des particules au sein du réseau unitaire en temps de pluie (Garnaud et al., 1999). Des observations équivalentes ont été effectuées par Flores-Rodrigues (1992) sur un bassin versant situé à Créteil.

I.2-4 Origine de la pollution

Les polluants véhiculés par les eaux pluviales sont très variés et dépendent des activités effectuées au sein des différentes zones urbaines (résidentielle, commerciale, industrielle) drainées par les eaux de ruissellement (Marsalek, 1984). Cette pollution a pour origine d'une part le lessivage de l'atmosphère, des sols et des surfaces urbaines (Badard et al., 1994 ; Garnaud, 1999) et d'autre part la resuspension des dépôts dans les réseaux d'assainissement (Gromaire-Mertz, 1998 ; Bachoc et Chebbo, 1993).

I.2-4-1 Lessivage de l'atmosphère

La dégradation de la qualité des eaux de pluie commence dans l'atmosphère. Les produits chimiques contenus dans les gaz d'échappement des véhicules à moteur (Ellis et al., 1987), les fumées provenant des activités industrielles et des chauffages domestiques, et les émanations en provenance de sites naturels (incendies, aérosols marins) (Lara-Cazenave, 1992), sont repris par les gouttes de pluie. Un tiers de la pollution atmosphérique totale provient de l'activité de transport (Valiron et Tabuchi, 1992).

Ces polluants se présentent sous forme de gaz (oxydes de carbone, de soufre, et d'azote), ou bien sous forme d'aérosols (Thévenot, 1992). L'oxydation et la solubilisation de certains gaz (CO_x , NO_x , SO_x) sont à l'origine des pluies acides. Quant aux aérosols, ils sont classés selon Whitby en particule inférieures à $0,1\mu\text{m}$, particules comprises entre $0,1$ et $2\mu\text{m}$ et particules supérieures à $2\mu\text{m}$ (Whitby, 1977). Cette pollution se retrouve sur les surfaces urbaines soit par simple dépôt avec ou sans condensation de vapeur d'eau autour des aérosols (dépôts secs et humides), soit par capture de ces aérosols lors de la chute des gouttes de pluie (Galloway et al., 1982 ; Golomb et al., 1997).

Dans une étude réalisée sur un bassin versant résidentiel et faiblement occupé par des centres commerciaux, Granier et al. (1990) ont montré que 27 % des polychlorobiphényles, 44 % de Pb, et 52 % de Cr, présents dans les eaux de ruissellement résultent de cette pollution atmosphérique (Granier et al., 1990). Plus généralement, environ 20 à 25 % de la pollution des eaux de ruissellement provient de l'eau de pluie (Valiron et Tabuchi, 1992). Ces polluants atmosphériques peuvent être endogènes, c'est-à-dire émis par la ville elle-même, ou bien exogènes, parcourant alors de grandes distances avant de se déposer sur les sols urbains. Les composés phosphatés et azotés (engrais) et des composés organochlorés (pesticides et herbicides) utilisés dans les activités agricoles, peuvent ainsi atteindre les surfaces urbaines par temps de pluie (Buchelli et al., 1998a,b). Les pesticides comme la triazine (Buchelli et al., 1998b), l'acétamide (Charizopoulos et Papadapoulou-Mourkidou, 1999), le lindane et l'acide phénoxyque (Zobrist et al., 2000) sont également lessivés en grande partie de l'atmosphère au cours des événements pluvieux et leurs concentrations subissent des variations saisonnières importantes (Granier et al., 1990). Selon Alegria et Shaw (1999), même les faibles pluies sont capables de lessiver les pesticides de l'atmosphère en une courte durée (Alegria et Shaw, 1999).

I.2-4-2 Lessivages des dépôts urbains

Le lessivage des surfaces urbaines suit le lessivage atmosphérique, la charge polluante provenant pour l'essentiel des retombées atmosphériques sèches et de l'érosion des matériaux des surfaces urbaines. La quantité de dépôts secs représente jusqu'à $1\text{ g/m}^2/\text{j}$ et dépend de la topographie, du vent, et de la fréquence de la pluie (Morrison et Revitt, 1987). Ce type de pollution est très variable dans le temps et l'espace, du fait de l'activité anthropique. Ainsi, les aérosols riches en Pb, Cu, Ni, Cr, sont plus répandus dans les zones de grand trafic routier (Fernandez et al., 2000).

En effet, les véhicules à moteur constituent une source importante de pollution en hydrocarbures, en Pb (combustion d'essence jusque récemment), en Zn et Cd (usure des pneus), en Cu, Pb, Cr, et Mn (usure des plaquettes des freins) en Al, Cu, Ni, et Cr (usure des moteurs), en Fe, Al, Cr, et Zn (corrosion des véhicules) (Granier et al., 1990 ; Sansalone et al., 1996 ; Davis et al., 2001). Dans cette même catégorie peuvent être inclus le déverglaçage des chaussées et des routes par NaCl, CaCl₂, KCl, les sels utilisés contenant divers additifs comme le chromate, les cyanures et des fondants (Éthylèneglycol) (Gromaire-Mertz, 1998).

L'activité industrielle contribue également à la libération de métaux lourds, de résidus pétroliers et de nombreux micropolluants organiques (les solvants organiques en particuliers). Généralement, la dispersion de ces polluants se fait soit par rejet direct dans l'atmosphère soit par rejet indirect du fait de stockages extérieurs mal protégés.

L'érosion des surfaces urbaines et des chantiers constitue une part importante des matières en suspensions (ciment, sable, silt, goudron et argile). En revanche, l'érosion et le lessivage des toitures, des façades, et de certains types de revêtements des murs contribuent à la libération de Fe, Ni, Cr, Zn (façades, revêtement) (Wallinder et al., 2002), de Pb (peinture) (Davis et Burns, 1999), de Zn, de Cu, et de bitumes pour certains types de toitures (Granier et al., 1990 ; Förster, 1996 ; Zobrist et al., 2000 ; Gromaire et al., 2001). Les dépôts accumulés sur les chaussées rassemblent une partie de ces produits d'érosion et de corrosion sous forme des dépôts secs (Gromaire-Mertz, 1998).

I.2-4-3 Remise en suspension des dépôts des réseaux d'assainissement

Par temps sec et de faible pluie, le débit dans le réseau d'assainissement est insuffisant pour transporter les particules denses qui décantent au fond des collecteurs (Chebbo et al., 1995b ; Milne et al., 1996). En général, ces particules sont de taille supérieure au millimètre (Verbanck, 1995 ; Milne et al., 1996). Le dépôt des sédiments s'effectue dans les extrémités amonts du réseau, au niveau des bouches d'égout (durant certains événements pluvieux), des ruptures de pente, des points de confluence, et dans les canalisations de faible pente (Chebbo et al., 1995b).

Les sédiments ainsi constitués peuvent être soumis à diverses transformations biologiques et physico-chimiques plus ou moins importantes au cours du temps (Vollertsen et Hvitved-Jacobsen, 2000 ; Ristenpart, 1995). Les transformations mettent en jeu des

mécanismes et des réactions chimiques (acido-basique, oxydoréduction, complexation, etc...) ou biochimiques (activité des micro-organismes). En particulier, une production de sulfure d'hydrogène (H_2S) et de méthane (CH_4) peut être facilement détectée, et indique des réactions de réduction et de fermentation (Vollertsen et Hvitved-Jacobsen, 2000).

En fonction de leurs caractéristiques biophysico-chimiques, Crabtree (1989) a classé les dépôts en types A et B (sédiments plus ou moins cohésifs et riches en minéraux), en type C (sédiments riches en matières organiques, isolés ou déposés au dessus des type A et B) et en type D (vases organiques dans les tuyaux de canalisation). Les solides volatils et la demande chimique en oxygène (DCO) sont plus importants dans les strates les plus profondes des sédiments probablement à cause des conditions anaérobiques (Ristenpart, 1995). Dans les réseaux unitaires, le volume des dépôts couverts par les biofilms augmente de 20 à 40 % au cours de leur vieillissement en raison de la formation de cavités de méthane au sein de ceux-ci (Vollertsen et Hvitved-Jacobsen, 2000 ; Schmitt et al., 1995).

Au cours des orages, ces dépôts sont drainés et remis en suspension par les eaux de ruissellement (Michelbach et Whorle, 1993a,b). Le « First flush » est défini comme étant le phénomène d'augmentation rapide de la DCO et de la quantité de particules en suspension dans les réseaux unitaires, qui accompagne le début de l'orage (Ashley et al., 1992). La remise en suspension maximale dépend de la taille des particules, de l'âge des dépôts, du stock des dépôts et donc de la durée du temps sec, de la période de retour, de la vitesse des flux, de l'énergie de transport, et de la durée et de l'intensité des pluies (Ashley et al., 1992 ; Michelbach and Weib, 1996 ; Vollertsen et Hvitved-Jacobsen, 2000). Le « first flush » représente en général la pollution maximale que peut former un orage (Arther et Ashley, 1998). Lors de cet événement, ce sont les matières organiques qui sont mises en suspension les premières (Michelbach and Weib, 1996).

Les sources de la pollution des eaux de ruissellement sont récapitulées dans la figure I-5.

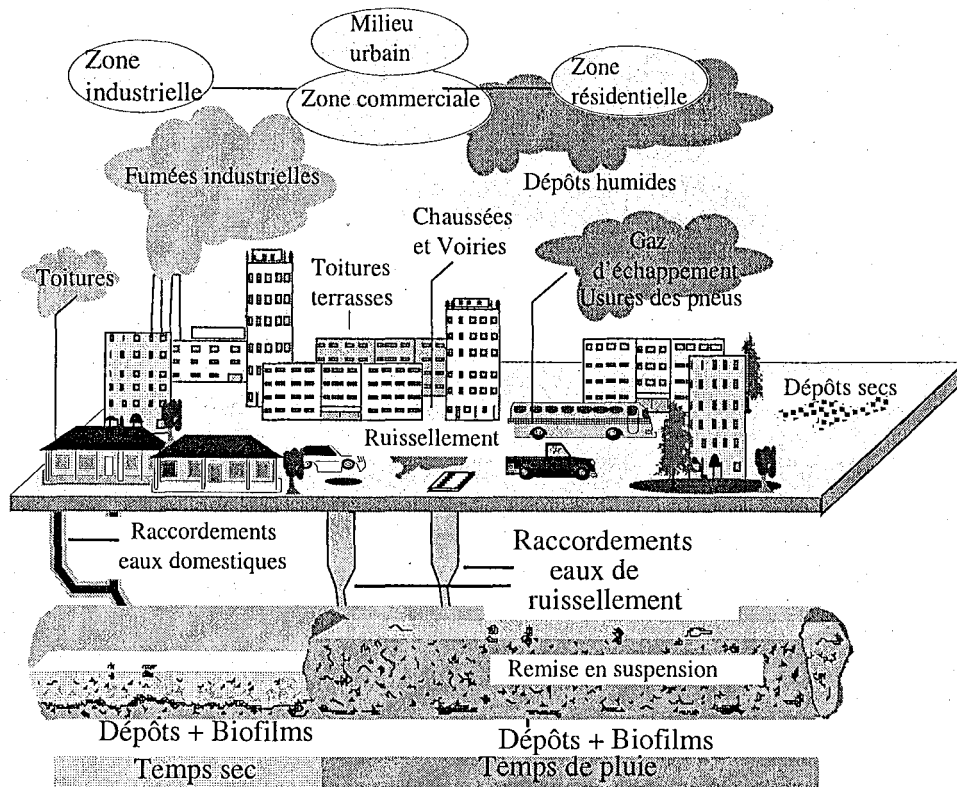


Figure I-5. Sources de pollution dans les eaux pluviales

I.2-5 Répartition des polluants entre les différentes sources

On trouve relativement peu d'études dans la littérature permettant d'évaluer les contributions respectives des différentes sources de pollution dans les eaux pluviales. Krejci et al. ont évalué les contributions relatives des eaux usées, des eaux de ruissellement et des sédiments des réseaux unitaires à la charge polluante. Ces travaux ont été réalisés à Zurich à partir de quatre événements pluvieux dans un bassin versant unitaire d'environ 12 Hectares (Krejci et al., 1987). La pollution des eaux usées a été déterminée à l'exutoire du réseau unitaire en temps sec, celle des eaux de ruissellement à partir des concentrations moyennes annuelles mesurées 10 ans plus tôt sur un site séparatif proche du site de l'étude, et la contribution des sédiments a été estimée à partir d'une érosion artificielle des dépôts. D'après cette étude, les dépôts des réseaux unitaires produisent 59 % de la masse de MES et 58 % de la quantité de DCO dont approximativement 20 % proviennent de l'arrachement des biofilms. Cependant, ce travail peut être critiqué sur trois points : (a) la simulation artificielle de l'érosion des sédiments ne reflète pas les conditions réelles de remise en suspension par temps de pluie, (b) l'imperméabilisation du bassin versant peut évoluer fortement en 10 ans, (c) même si les sites séparatifs et unitaires sont proches géographiquement l'un de l'autre, les concentrations annuelles en polluant ne sont pas nécessairement les mêmes.

Une simulation réalisée sur un bassin versant théorique a permis à Chebbo d'évaluer les diverses contributions à la charge polluante des eaux pluviales (figure I-6) (Chebbo, 1992). D'après cette étude, la contribution des eaux de ruissellement en MES, DCO, Hydrocarbures et plomb, est majoritaire. Ce bilan suggère également que les dépôts dans les réseaux d'assainissement sont loin d'être négligeables.

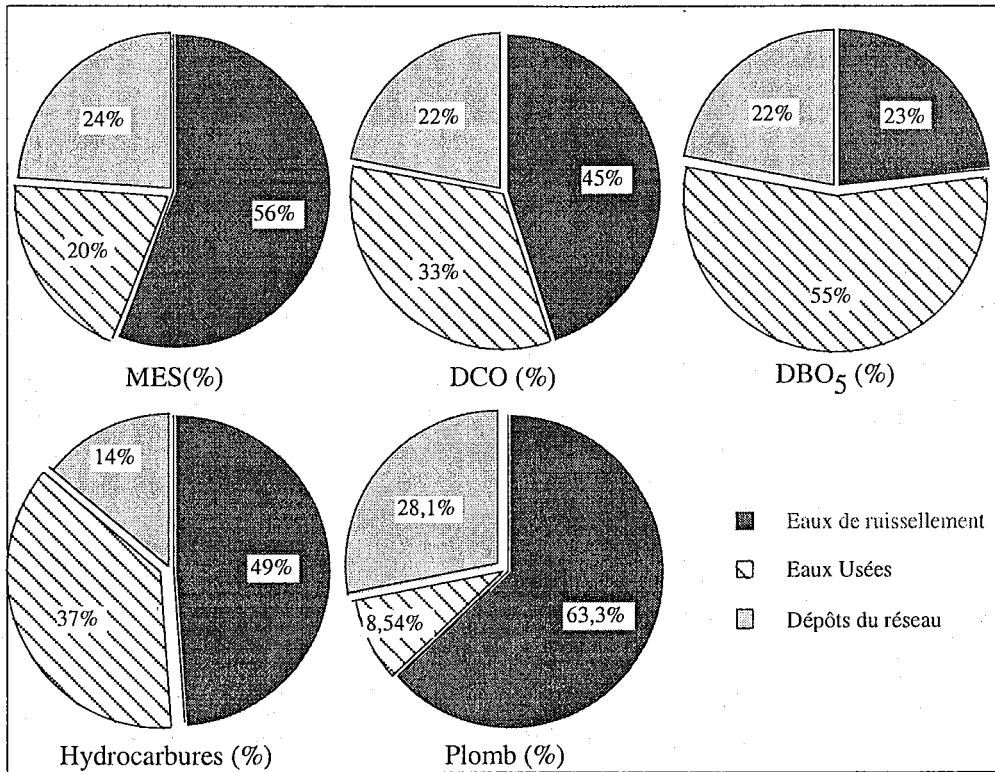


Figure I-6. Évaluation des contributions relatives du ruissellement, des eaux usées, et des dépôts du réseau unitaire, à la pollution des eaux pluviales (Chebbo, 1992).

Ce travail a été basé sur plusieurs hypothèses dont les plus importantes sont : (a) la pollution totale en temps de pluie correspond aux concentrations moyennes annuelles des rejets de temps d'orage sur quatre sites unitaires, (b) La charge polluante transportée par les eaux de ruissellement a été déterminée à partir du volume total évacué par temps de pluie à l'exutoire du réseau unitaire, ensuite ce volume a été affecté par les concentrations moyennes annuelles de ces paramètres mesurés à l'aval de 7 réseaux séparatifs. La masse de pollution des sédiments du réseau est estimée à partir de la différence entre la masse totale moyenne amenée aux exutoires des 4 réseaux unitaires et la masse totale moyenne déterminée dans 7 réseaux séparatifs. Ce travail représente un premier outil pour évaluer les différentes contributions à la charge polluante, notamment celle liée à la resuspension des sédiments dans le réseau unitaire.

Une autre étude conséquente réalisée plus récemment a permis de mesurer directement ces différentes contributions (Gromaire-Mertz 1998). Cette étude réalisée sur 31 événements pluvieux dans le bassin versant « Le Marais » à Paris, a montré qu'entre 40 et 80 % de la masse de MES provient des dépôts dans les réseaux unitaires, cette fourchette étant fonction de la durée et de l'intensité de pluie, et de la période au cours de laquelle un événement pluvieux se déclenche. Les MES des dépôts remobilisés par les eaux pluviales ont été calculées à partir de la différence entre MES de l'amont et de l'aval du réseau unitaire. Les masses polluantes apportées par les eaux de ruissellement représentent moins de 32 % de la masse totale de MES et de DCO et moins de 20 % de la masse totale de DBO₅. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec les pourcentages calculés par Bachoc et Chebbo (1993).

En revanche, l'estimation proposée par Laurensot (1998) pour la contribution des dépôts en MES des réseaux unitaires à Boudonville (Nancy), est plus élevée et atteint 75 à 91 %. Dans cette étude, Laurensot (1998) a trouvé que les voiries et les toitures sont les principaux facteurs de pollution en métaux lourds, et que Pb et Ba proviennent essentiellement des eaux de ruissellement, alors que les sources de B et Sr correspondent aux eaux usées et aux dépôts du réseau (Tableau I-8).

Tableau I-8. Contribution des différentes sources à la charge polluante métallique de temps de pluie (d'après Laurensot, 1988).

	Toitures	Voiries	Eaux usées	Dépôts
Pb	40-65%	28-38%	1%	1-22%
B	1-2%	7-12%	24-39%	53-67%
Mn	4-7%	31-58%	0,4-3%	32-64%
Ba	3-10%	27-61	4-11%	18-63%
Sr	1-3%	9-29%	9-20%	49-80%

Dans cette étude, les prélèvements des eaux de ruissellement ont été effectués lors de cinq événements pluvieux dans trois avaloirs drainant trois chaussées de densité de trafic respectives < 500, 6500 et 12 000 véhicules par jour. Les eaux usées ont été prélevées en temps sec à raison d'un prélèvement toutes les demie heures et cela pendant deux jours. La contribution des dépôts a été évaluée indirectement en calculant la différence entre la contribution des effluents résiduaux par temps de pluie et celle des eaux de ruissellement du même événement pluvieux.

I.3 DÉPOLLUTION DES EAUX PLUVIALES

La description de la charge polluante des eaux pluviales des réseaux séparatifs et des effluents unitaires en temps de pluie a révélé qu'une partie importante de la pollution est véhiculée sous forme dissoute et de particules non décantables (Ellis et Revitt, 1982 ; Hamilton et al., 1984 ; Grout et al., 1999). Cette constatation a orienté les stratégies de dépollution vers des techniques dont l'objectif principal est de retirer la fraction la plus fine des effluents.

La dépollution avant collecte et/ou après collecte des eaux pluviales sont deux stratégies complémentaires de gestion de la pollution de ces eaux en milieu urbain, la deuxième solution devenant nécessaire quand la première se révèle insuffisante dans la lutte contre la pollution.

I.3-1 Dépollution avant collecte

Les techniques de dépollution avant collecte ont pour objectif de limiter la pollution à la source. Les plus utilisées sont le nettoyage des chaussées, le ramassage des feuilles dans les caniveaux, les ouvrages de décantation dans les bouches d'égout, le curage des bassins de rétention, etc...

L'efficacité des techniques de nettoyage des chaussées dépend surtout des caractéristiques locales des surfaces (état des chaussées, masse des dépôts), de la fréquence de nettoyage et de la granulométrie des particules déposées (Grottker, 1987). Le nettoyage par balayage ne touche que 15 % des particules inférieures à 40 μm (Valiron et Tabuchi, 1992). D'une manière générale, on observe que ce type de nettoyage n'est pas très efficace pour l'abattement des teneurs en métaux lourds et en hydrocarbure dans les eaux pluviales (Bris et al., 1999 ; Gromaire et al., 2000).

Les bouches d'égout permettent la collecte des eaux de ruissellement dans les réseaux unitaires et/ou séparatifs (figure I-7). Souvent équipées de grilles permettant de limiter la collecte de feuilles et débris, les bouches d'égout à décantation sont intéressantes lorsque l'on souhaite se débarrasser des particules grossières (> 200 μm) de nature essentiellement minérale (Valiron et Tabuchi, 1992). Bien qu'efficace sur les particules grossières, cette technique demande des travaux d'entretien fréquents et des curages réguliers.

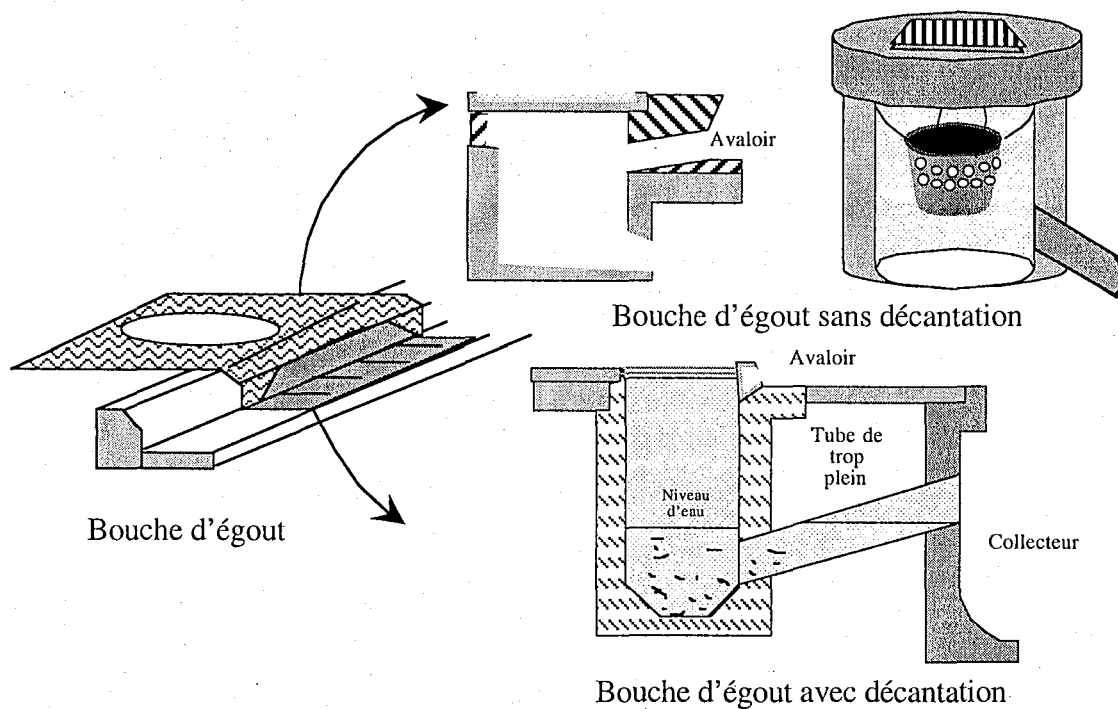


Figure I-7. Différents types des bouches d'égout (d'après Valiron et Tabuchi, 1992)

Comme la pollution est surtout véhiculée dans les fractions fines et dissoutes, ces techniques sont notoirement insuffisantes pour lutter contre la pollution des eaux pluviales (Förster, 1996, Bris et al., 1999, Gromaire et al., 2000).

I.3-2 Dépollution après collecte

Contrairement à la dépollution avant collecte, les techniques suivantes cherchent à éliminer la pollution déjà captée par les eaux pluviales. Pour les réseaux unitaires, le dispositif principal de dépollution est la station de traitement des eaux usées. Pour optimiser son fonctionnement, une série d'ouvrages de dépollution peut être mise en place le long du réseau d'assainissement (bassin d'infiltration, bassin de décantation, séparateur à effet vortex, etc...).

I.3-2-1 Infiltration

La création de surfaces pour l'infiltration des eaux pluviales permet en premier lieu d'éviter la surcharge des réseaux (Capdeville et al. 1998). Les techniques d'infiltration sont nombreuses et sont appliquées soit au niveau de la surface de réception des eaux de pluie (tranchées filtrantes, fossés absorbants, chaussées poreuses, et puits d'infiltration), soit après

collecte des eaux dans des bassins d'infiltration (figure I-8) (Herrmann et al., 1999). La réalisation des ouvrages correspondants prend en considération la nature et la perméabilité des sols, la topographie, la vitesse et la profondeur de l'écoulement, ainsi que la surface de drainage (Young et al., 1996 ; Walsh et al., 1997 ; Alfakih et al., 1998).

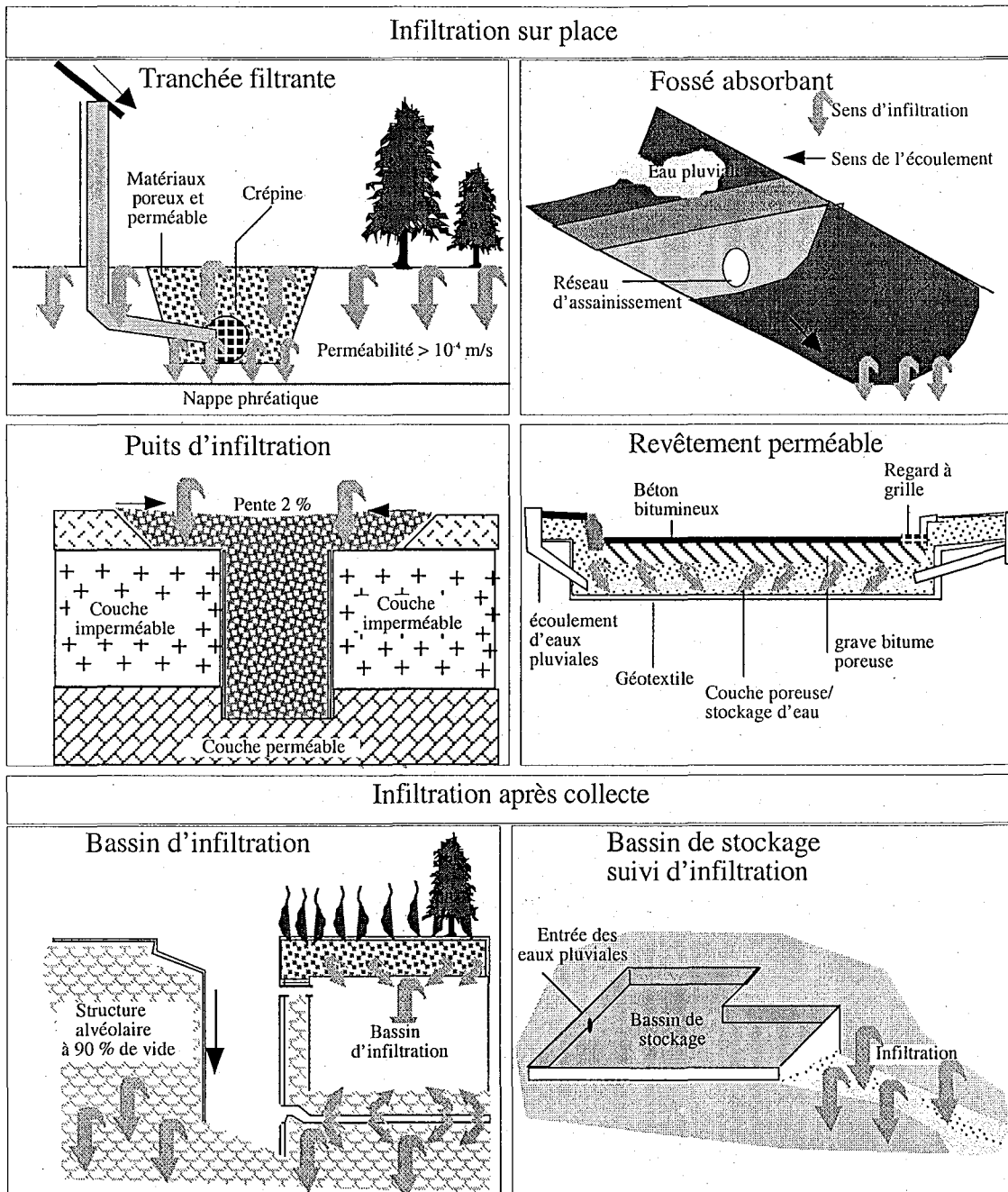


Figure I-8. Différents types d'ouvrages d'infiltration des eaux de ruissellement

L'infiltration sur des surfaces couvertes de pelouses semble la technique la plus efficace pour la rétention des polluants (Barrett et al., 1995 ; Walsh et al., 1997). Cependant, cette

technique augmente les risques de pollution des nappes souterraines particulièrement dans les zones commerciales et industrielles (Pitt et al., 1999). En conséquence, l'infiltration ne représente certainement pas un choix très judicieux pour la dépollution des eaux pluviales au vu des problèmes qu'elle est susceptible de générer.

I.3-2-2 Séparateurs solide-liquide

Les séparateurs à effet vortex, appelés également séparateurs statiques tourbillonnaires (SST), permettent de sédimenter une partie de la fraction particulaire. Le principe d'un SST est basé sur l'obtention d'un écoulement hélicoïdal à l'intérieur d'un cylindre recevant les eaux pluviales. L'écoulement ainsi obtenu a pour effet d'allonger le chemin parcouru par les particules ce qui facilite alors leur décantation (figure I-9).

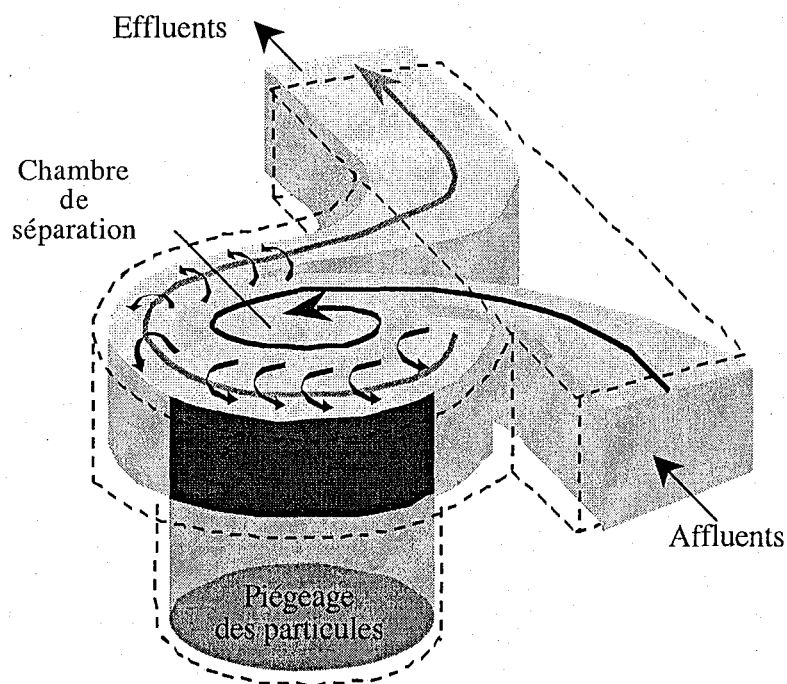


Figure I-9. Principe de fonctionnement d'un séparateur à effet vortex.

La séparation est d'autant plus efficace que les débits sont plus faibles et que les vitesses de sédimentation des particules sont plus grandes (Hübner et al., 1995 ; Weib et al., 1998 ; Luyckx et al., 1998). Le rendement de cette technique est très variable en fonction du débit des effluents et de la capacité du dispositif (Hübner et al., 1995), mais peut atteindre un abattement maximum de 50 % des matières en suspension pendant un événement pluvieux (Adler, 1992). Toutefois, l'élimination des polluants azotés et phosphorés est beaucoup plus faible et ne dépasse pas le seuil de 36 % (Allison, 1999).

Le dégrillage est utilisé pour l'élimination des matières en suspension de dimensions supérieures à 6 mm (plastiques, papiers, feuilles, branches...) (Milne et al., 1996). Il n'a aucune action sur la pollution associée à des particules inférieures à la maille des grilles. Le dessablage est obtenu par la diminution de la vitesse d'écoulement de l'eau dans des fosses à sable. Durant les fortes pluies, la vitesse d'écoulement augmente considérablement et l'efficacité du dessableur se limite aux grosses particules (Badard et al., 1994). La granulométrie des sables piégés comprend principalement des particules entre 200 et 2000 μm (64-77 % des particules) (Yayia, 1989). Souvent utilisés pour la protection et le bon fonctionnement des ouvrages, les dispositifs de dégrillage et de dessablage sont généralement installés à l'amont des stations d'épuration et des bassins de stockage des eaux pluviales (Valiron et Tabuchi, 1992 ; Badard et al., 1994).

I.3-2-3 Bassins de stockage et de dépollution

Les bassins de rétention ont été initialement conçus pour protéger les villes des inondations et éviter le disfonctionnement des stations d'épuration. Dorénavant, ils servent également à la décantation des eaux pluviales (figure I-10) (Adler, 1992 ; Nascimento et al., 1999). La capacité de rétention d'un bassin de stockage est déterminée à partir de l'estimation des pluies cumulées et des volumes d'eau de ruissellement en fonction du temps (Eckenfelder, 1982).

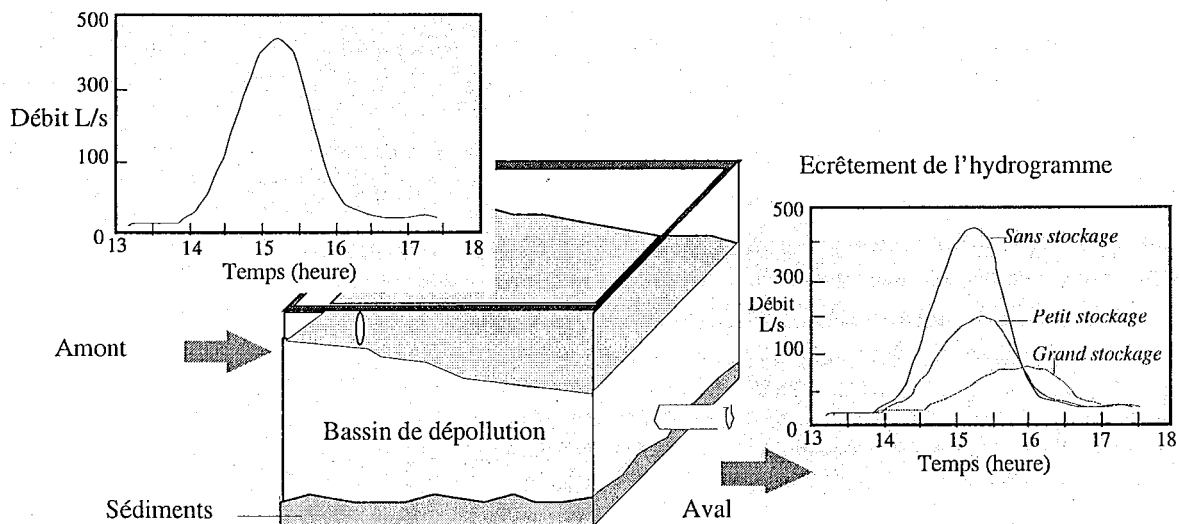


Figure I-10. Fonctionnement hydraulique des bassins de rétention

Ces bassins sont le plus souvent rectangulaires et quelquefois circulaires afin de faciliter la décantation et le curage des sédiments (Bourgogne et al., 1995). En effet, la quantité des sédiments déposés et leur distribution au fond d'un bassin, varient en fonction des forces de

cisaillement imposées par le débit des effluents qui entrent dans le bassin (Stoven et Saul., 1994). La décantation est d'autant plus importante que le temps de séjour de l'eau est long et/ou le ralentissement du débit plus grand (Valiron et Tabuchi, 1992). En général, les bassins de stockage sont inefficaces pour la décantation des particules de taille inférieures à 50 μm (Badard et al., 1994). L'abattement de ces particules dépend du temps de décantation, du volume d'eau à décanter (Michelbach et Wöhrle, 1993 ; Marchand et al., 1993 ; Saget et al., 1995 ; Somes et al., 2000), de la géométrie des bassins et des services de maintenance et de curage des bassins (Nascimento et al., 1999).

I.3-2-4 Décantation améliorée par traitement physico-chimique

Dans certains bassins de stockage, on a récemment cherché à améliorer le rendement de décantation par ajout de produits coagulants qui agrègent les particules et les rendent ainsi plus facilement décantables (Cock et al., 1998). Ce traitement physico-chimique, appliqué traditionnellement aux eaux domestiques, industrielles et potables, comprend trois étapes principales : la coagulation, la floculation et la décantation. Le traitement débute par l'ajout d'un sel métallique hydrolysable de façon à permettre la déstabilisation des particules colloïdales en suspension, et se poursuit par l'addition d'un polymère organique sous agitation lente afin d'obtenir des agrégats facilement décantables (figure I-11). La dernière étape est la décantation des agrégats pendant un temps déterminé en fonction des conditions de traitement. Actuellement, ce type de traitement est progressivement mis en place sous forme de petites stations construites à l'aval des réseaux unitaires ou séparatifs pour la dépollution des eaux pluviales.

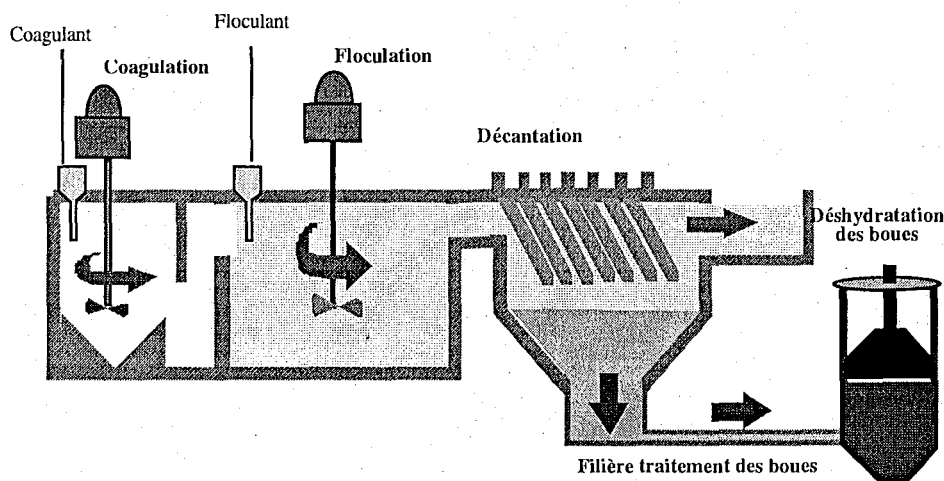


Figure I-11. Schéma de la clarification de l'eau par coagulation-floculation-décantation.

Jusqu'à présent, seules quelques stations pilotes prototypes utilisant le traitement physico-chimique ont été construites pour la dépollution des eaux pluviales. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau I-9.

Tableau I-9.Caractéristiques des prototypes de dépollution des eaux pluviales

Prototype	Fabriquant	Procédé	Caractéristiques et abattements	Référence
DELERB® <i>Noisy le grand (France)</i>	STEREAU	-Cuve de coagulation -Cuve de floculation -Décanteur lamellaire -Épaississeur des boues	-MES (70 %) -DCO (60 %) -C. des boues (>40 g/L) -Vitesse de chute (150 m/h)	<i>Bridoux, 1998</i>
ECOSTAR <i>Banlieue Est de Paris (France)</i>	Anjou Recherche et Sogea	-Cuve de coagulation- floculation -Unité d'aérofloculation -Filtre à sable -Unité de désinfection UV	-Bassin versant 284 Hectares -Surfaces imperméabilisées (26 %) -Zone industrielle et résidentielle Débit : 4 m ³ /h MES (90 % au moins) DCO (80 % au moins)	<i>Lainé et al. (1998)</i>
DENSADEG <i>(Metz, Colombes) France Etats-Unis Australie</i>	Degrémont	-Zone de forte agitation -Zone de floculation -Décanteur lamellaire -Épaississeur des boues	-Débit : 3,6 et 43 m ³ /h -MES (80-90 %) -DCO (35-75 %) -C.des boues (> 50g/L) -Vitesse de chute (110 m/h)	<i>Delporte, 1995</i>

Dans certains pilotes, des étapes supplémentaires telles que la filtration, la flottation, la désinfection UV, viennent s'ajouter ou remplacer certaines opérations classiques afin d'améliorer le rendement de dépollution (Lainé et al. 1998 ; Bernard et al., 1995). En combinant aérofloculation, filtration à sable, et désinfection UV à la suite de la coagulation-floculation, le rendement d'élimination de MES peut atteindre 90 % avec une concentration en

MES en sortie de pilote inférieure à 35 mg/L. Le traitement de désinfection UV permet de diminuer le nombre des microorganismes à un niveau inférieur à la limite de détection (Lainé et al., 1998).

Certains schémas de traitement (pilote ACTIFLO-OTV et Densadeg-Degrémont) utilisent une troisième cuve, intercalée entre le flocculateur et un décanteur lamellaire, et dans laquelle sont ajoutés 2 à 4 g/L de micro-sable pour lester les floccs formés (Badard et al., 1994). Bien que pratiquée depuis les années 1970 dans la clarification des eaux de surfaces et des eaux industrielles (Richard et Dauthuille, 1989), La décantation lamellaire couplée au traitement physico-chimique n'a été adaptée que récemment comme processus de décantation pour dépolluer les eaux pluviales (Michelbach et Wöhrle, 1993 ; Delporte et al., 1995). Les décanteurs lamellaires sont soit des tubes settlers à contre courant avec un angle d'inclinaison de 45° à 60°, soit des séparateurs lamellaires co-courant avec un angle d'inclinaison de 30° à 40° et des espacements entre lamelles compris entre 3 et 4 cm.

I.3-3 Traitement physico-chimique des eaux pluviales

I.3-3-1 Petit bilan des acquis

L'application du traitement physico-chimique de coagulation-floculation aux eaux pluviales se révèle être la technique la plus intéressante pour la dépollution puisqu'elle élimine la fraction colloïdale des effluents. Cette technique se trouve cependant confrontée à deux problèmes importants. Tout d'abord, les concentrations en polluants et les débits des effluents sont très variables au cours des événements pluvieux, et il est donc nécessaire d'ajuster les conditions de traitement en continu (Lainé et al., 1998). Le deuxième problème est la durée de mise en route de la station-pilote après le déclenchement de l'événement pluvieux (Delporte et al., 1995).

L'ajustement du traitement physico-chimique des eaux pluviales s'appuie en premier lieu sur la méthode traditionnelle du jar-test utilisée dans le traitement des eaux de surfaces pour définir des quantités optimales de coagulant et flocculant. Les procédures de jar-test sont des manipulations longues et dépassent parfois le temps d'un orage complet. En conséquence, l'ajustement des dosages ne peut être effectué au cours de l'événement pluvieux. Lainé a ainsi défini à partir d'expériences de flottatest, des concentrations constantes de coagulant (Sulfate d'aluminium 100 mg/L) et de flocculant anionique (AN934 2 mg/L) pour assurer le

fonctionnement automatique d'un pilote de flottation ECOSTAR (ECOLOGICAL reuse of STormwAtER) de capacité de 4 m³/h (Lainé et al., 1998). Les opérations de dépollution ont été effectuées sur les effluents unitaires en temps de pluie collectée sur 284 hectares d'une zone essentiellement industrielle de coefficient d'imperméabilisation de 0,26. Dans ce cas, la dépollution opérée par le pilote, qui comprend également des étapes de filtration et désinfection UV, atteint les normes de rejets des stations d'épurations. Cependant, la coagulation-floculation a été effectuée indépendamment de la nature, du débit, et des charges polluantes des effluents.

Bernard (1995) a également utilisé les mêmes concentrations des coagulants et floculants utilisés par Lainé. Dans son travail, un pilote de coagulation-floculation-flottation (13m³/h) a assuré le traitement d'eaux pluviales collectées dans un réseau séparatif d'un bassin versant de Seine et Marne de 284 hectares et de coefficient d'imperméabilisation égal à 0,28 (Zones industrielles et résidentielles) (Bernard et al., 1995). Le tableau I-10 récapitule les résultats obtenus par Lainé (1998) et Bernard (1995), et montre que les eaux les plus chargées en MES sont mieux traitées que les eaux moins chargées. Ceci signifie que la nature des effluents influence les concentrations en coagulant-floculant et qu'il n'est pas judicieux d'utiliser des dosages constants.

Tableau I-10. Comparaison entre les résultats de deux pilotes installés sur deux sites différents.

Référence	Bassin versant (hectare)	Type de réseau	Coagulant	Floculant	MES (mg/L)	Rendement (%)
Lainé (1998)	284 C.Imp. 26%	Unitaire	Sulfate d'aluminium 100 mg/L	Anionique AN 934 2 mg/L	767	95
Bernard (1995)	284 C.Imp. 28%	Séparatif			535	84,5

La coagulation-floculation vise en premier lieu à éliminer la matière en suspension (MES) ainsi qu'une partie de la matière organique dissoute, l'azote, les phosphates, et les métaux lourds. Par conséquent, l'ajustement des dosages utilisés en coagulation-floculation peut également être effectué en proportion d'un paramètre tel que les MES. Bridoux et al (1998) ont ainsi établi un rapport optimal « kg. coagulant/kg. MES » de l'ordre de 0,2 sur un pilote de type décanteur lamellaire à recirculation externe de boues (DELERB®) développé par Stereau.

Quant au floculant injecté, sa concentration a été déterminée en fonction du débit des effluents (0,8 g de polymères/m³ des effluents).

La quantification des MES dans une eau à traiter est également une opération relativement longue. Westrelin et Bourdelot (2001) ont donc réalisé leur ajustement de dosage sur la turbidité des effluents, préalablement corrélée à la teneur en MES. Ces travaux ont été réalisés sur un pilote Densadeg développé par Degrémont. Cette méthode semble plus pratique et plus adaptable pour les événements orageux au cours desquels l'optimisation peut être réalisée automatiquement suite à une mesure rapide de la turbidité des eaux pluviales. Cependant, la pollution n'est pas simplement reliée à la turbidité, d'autant que les mesures de turbidité sont relativement insensibles à la fraction colloïdale et relativement insensible à la pollution dissoute. Un des avantages du Densadeg est de pouvoir déclencher un traitement stable et efficace après un « start-up » de 15 ou 20 minutes. Ce start-up du Densadeg peut être réduit à 10 minutes par l'ajout de micro-sable lors du traitement.

Une étude plus complète des conditions de fonctionnement d'un pilote de coagulation-floculation a été réalisée par Weyand et al. (1993) en utilisant des effluents unitaires en temps sec et temps de pluie. L'influence de paramètres tels que l'intensité de la pluie, la composition et le pH des effluents, le type et la concentration des coagulants, ont été testés séparément, les autres paramètres étant maintenus constants. Ces travaux ont montré que les paramètres hydrauliques influencent fortement la coagulation-floculation. Le maintien du pH des effluents autour de 7 dans un bassin-tampon s'est révélé primordial pour assurer un bon rendement de dépollution par les agents coagulants.

I.3-3-2 Déstabilisation des suspensions colloïdales par coagulation-floculation

Aucune des études précédentes ne s'est penchée sur les mécanismes du traitement physico-chimique des eaux pluviales. Les travaux réalisés sont d'emblée à l'échelle du pilote et ne se préoccupent pas de la spécificité des eaux pluviales. Préciser la nature des espèces coagulantes formées ou la façon dont elles agissent sur la matière colloïdale, permettrait pourtant d'affiner la détermination en continu des concentrations de coagulant-floculant ou d'optimiser le démarrage du pilote en temps de pluie. Nous donnons ci-après quelques résultats tirés de la littérature sur la potabilisation des eaux de surface et sur le traitement des rejets, qui définissent le cadre conceptuel du traitement physico-chimique des eaux pluviales.

I.3-3-2-1 Coagulation

La coagulation-floculation d'une eau brute se compose de deux étapes. La terminologie en usage dans le domaine du traitement de l'eau associe la coagulation à un phénomène de déstabilisation des particules et celui de floculation à la formation des agrégats décantables, sans que l'emploi de ces deux termes ne préjuge des mécanismes physico-chimiques correspondants (Fiessenger et Bersillon., 1977). Ces deux étapes sont effectuées sous agitation contrôlée, l'intensité du mélange étant le plus souvent caractérisée par le gradient moyen de vitesse G (énergie moyenne dissipée par unité de volume) et le temps de mélange (t). Généralement, la coagulation est obtenue sous une agitation rapide ($G = 100$ à 1000 s^{-1}) pendant un temps relativement court ($t = 2 \text{ min}$) et la floculation sous une agitation lente ($G = 10$ à 100 s^{-1}) pendant une durée plus longue (5 à 20 minutes). La coagulation des suspensions colloïdales débute par l'ajout d'un sel métallique hydrolysable.

La stabilité des colloïdes provient, d'une part des forces de répulsion résultant de l'interpénétration des doubles couches ioniques entourant les particules, et d'autre part de l'agitation moléculaire maintenant les particules en mouvement dans la suspension. En milieu aquatique naturel, les colloïdes sont le plus souvent recouverts de matière organique qui peut également induire une stabilisation d'origine stérique (Wilkinson et al., 2001). Les particules colloïdales présentes dans les effluents domestiques et les eaux de surfaces sont chargées négativement avec un potentiel Zêta compris entre -15 et -20 mV (Eckenfelder, 1982 ; Grutsch, 1978).

Comme son nom l'indique, le sel métallique hydrolysable interagit avec l'eau pour donner des produits d'hydrolyse chargés positivement, qui représentent les espèces coagulantes. L'utilisation de techniques telles que la Résonance Magnétique Nucléaire de l'Aluminium (RMN), l'EXAFS au seuil K du fer, ou encore la diffusion des rayons X aux petits angles (DPAX), ont permis récemment d'identifier la nature des espèces hydrolysées d'aluminium et de fer. Ainsi, en ce qui concerne le chlorure ferrique hydrolysé par une solution de NaOH (figure I-12), l'hydrolyse démarre au stade des octaèdres individuels de fer, et donne successivement avec l'augmentation du rapport d'hydrolyse, des dimères, des trimères doubles sommets, un polycation à 24 atomes de Fe, et finalement des agrégats de ces polycations (Dousma et De Bruyn., 1976 ; Tchoubar et al., 1991; Drits et al., 1993 ; Bottero et al., 1994).

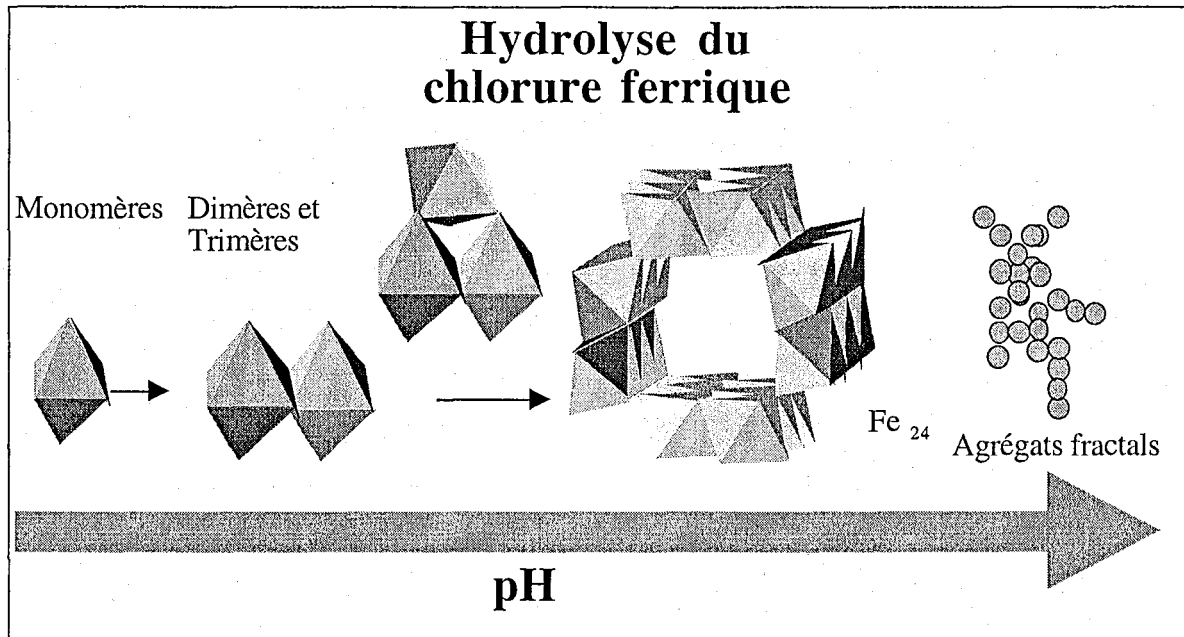


Figure I-12. Schéma de l'hydrolyse du chlorure ferrique en fonction du pH

En présence de ligands complexants, le schéma d'hydrolyse peut être fortement modifié. Ainsi des anions phosphates en quantité suffisante bloquent l'hydrolyse au stade dimère pour des rapports Fe/P inférieurs à 0,5 (Rose et al., 1996 ; Rose et al. 1997). La matière organique naturelle inhibe également l'hydrolyse du chlorure ferrique, les espèces identifiées les plus fréquentes qui interagissent avec cette matière organique étant des trimères (Vilgé-Ritter et al., 1999).

La spéciation de l'aluminium au cours de l'hydrolyse a été essentiellement étudiée par RMN et DPAX (Bottero et al., 1980; 1982). Les espèces en solution à pH acide sont les monomères $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; avec l'ajout de base, ces monomères s'associent pour former des dimères, puis le polycation « Al_{13} » ($\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{24}^{7+}$). L'existence de trimères est également soupçonnée, d'autant que ceux-ci ont été mis en évidence lors de l'étude par EXAFS de l'hydrolyse d'un système analogue, le chlorure de gallium (Michot et al., 2000). Lorsque le rapport d'hydrolyse $r = \text{Al}/\text{OH}$ dépasse 2,25, la diffusion des rayons aux petits angles révèle que les polycations d' Al_{13} s'agrègent sous forme d'agrégats fractals (Bottero et al., 1980 ; Axelos et al., 1985). L'hydrolyse du chlorure d'aluminium est illustrée dans la figure I-13. En présence de sulfate, le schéma d'hydrolyse est modifié puisque le polycation Al_{13} ne se forme pas.

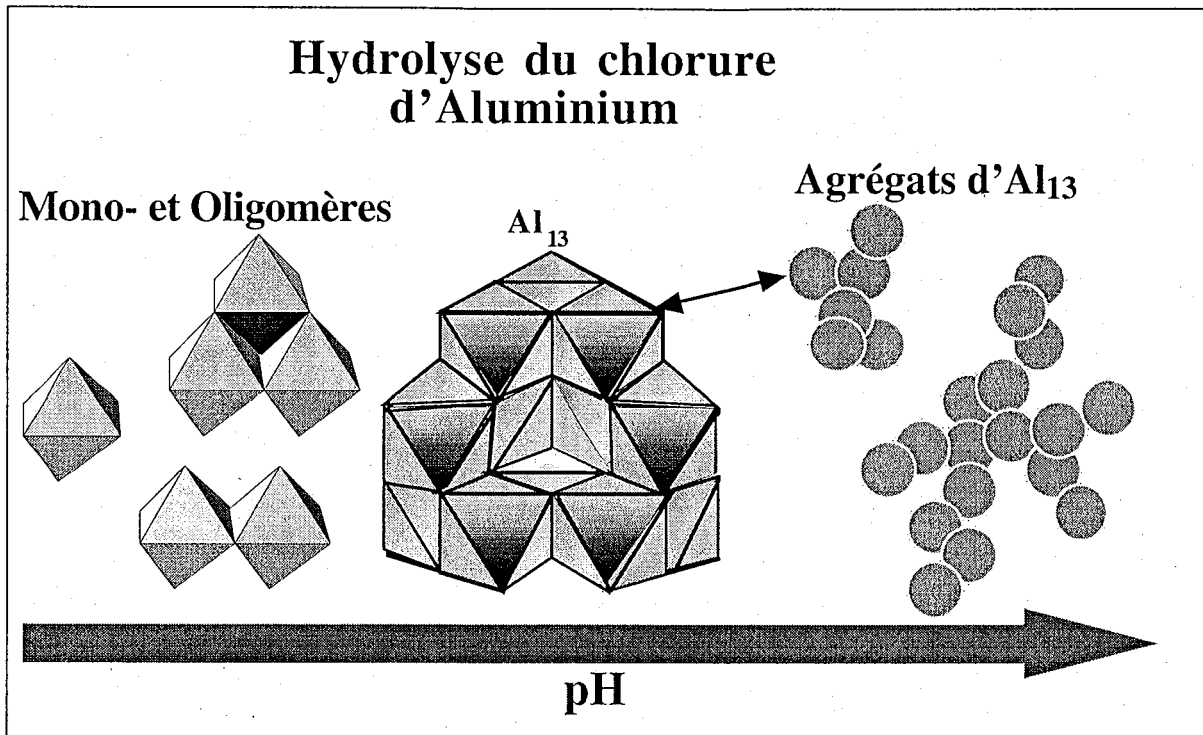


Figure I-13. Schéma de l'hydrolyse du chlorure d'aluminium en fonction du pH

Les coagulants les plus fréquemment employés en traitement des eaux pluviales sont le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique (Yonge et Price, 1997 ; Lainé et al., 1998 ; Bridoux et al., 1998; Weyand et al., 1993 ; De Cock et al., 1998 ; Pfister, 1996). Le choix de ces coagulants dépend surtout de leur coût, et leurs mécanismes d'interaction avec l'eau pluviale n'ont pour le moment pas été étudiés.

La détermination de la nature des espèces coagulantes permet de mieux comprendre leur mode d'action dans la déstabilisation des suspensions colloïdales. Plusieurs explications ont été proposées pour rendre compte de la déstabilisation des particules colloïdales en présence d'un sel de métal hydrolysable. Au début du 20^{ème} siècle, la coagulation était simplement expliquée par la présence des cations trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} suite à la dissociation des sels métalliques correspondants (Packham, 1960). L'action du coagulant était alors assimilée à une compression de la double couche ionique. Ce n'est qu'en 1928 que Mattson a démontré que ce sont les produits d'hydrolyse qui sont à l'origine de la déstabilisation des suspensions colloïdales (Mattson, 1928). Un des résultats principaux de cette étude est que la charge des espèces formées par hydrolyse, est supérieure à celle de l'ion monomérique du métal.

Comme dans les systèmes naturels la charge des colloïdes est négative et que les espèces coagulantes sont chargées positivement à $\text{pH} < 7$, un mécanisme de déstabilisation par neutralisation des charges des particules semble immédiat (Narkis et Rebhum, 1977). La mise en évidence d'une relation stœchiométrique entre la concentration optimale en coagulant et la quantité de colloïdes à déstabiliser, est souvent utilisée comme argument pour prouver la neutralisation des charges (Black, 1963 ; Dempsey et al., 1984 ; Hundt et O'Melia, 1988).

Ce mécanisme de déstabilisation est toutefois plus délicat à démontrer si l'on considère l'élimination de la matière organique naturelle, car une reconformation des macromolécules peut se produire autour des espèces coagulantes (Kazpard et al., 2001). Néanmoins, dans le cas d'une déstabilisation par neutralisation des charges, l'utilisation d'une mesure de turbidité des effluents ou de MES, semble adéquate pour effectuer un ajustement en continu du dosage en coagulant pour le traitement des eaux pluviales.

À pH supérieur à 6, la formation des hydroxydes du sel métallique peut être envisagée, et un mécanisme de piégeage des colloïdes au sein du précipité insoluble est souvent invoqué (Packham, 1962a,b ; 1965). L'élimination de matière organique par adsorption sur le précipité d'hydroxyde métallique formé a également été proposée (Johnson et Amirtharajah, 1983 ; Moffett, 1968 ; Gregor et al., 1997). Cependant, ce mécanisme d'ennoisement reste sujet à caution : on a par exemple montré que le volume total d'une suspension de silice floculée est toujours supérieur au volume de précipité d'hydroxyde d'aluminium obtenu avec une même concentration en coagulant et en l'absence de particules de silice (Ham et Christman, 1969). Pour expliquer ce résultat, Stumm et O'Melia (1968) ont proposé la présence de ponts d'hydroxyde métallique entre les colloïdes (Stumm et O'Melia, 1968). Ces ponts ont d'ailleurs été mis en évidence par observation en microscopie électronique des sédiments lyophilisés (Bersillon, 1977).

Ces deux mécanismes principaux semblent s'exprimer dans des domaines de pH et de concentration en coagulant différents (Hundt et O'Melia, 1988 ; Leprince et al., 1984). L'utilisation d'un sel métallique hydrolysable est donc souvent décrite dans des diagrammes de stabilité concentration- pH (figure I-14). Il semble cependant qu'une représentation plus générale de la déstabilisation par un sel métallique hydrolysable puisse être obtenue en considérant une hétéroagrégation des particules par des espèces coagulantes de taille et charge variables en fonction du pH (Lartiges et al., 1997).

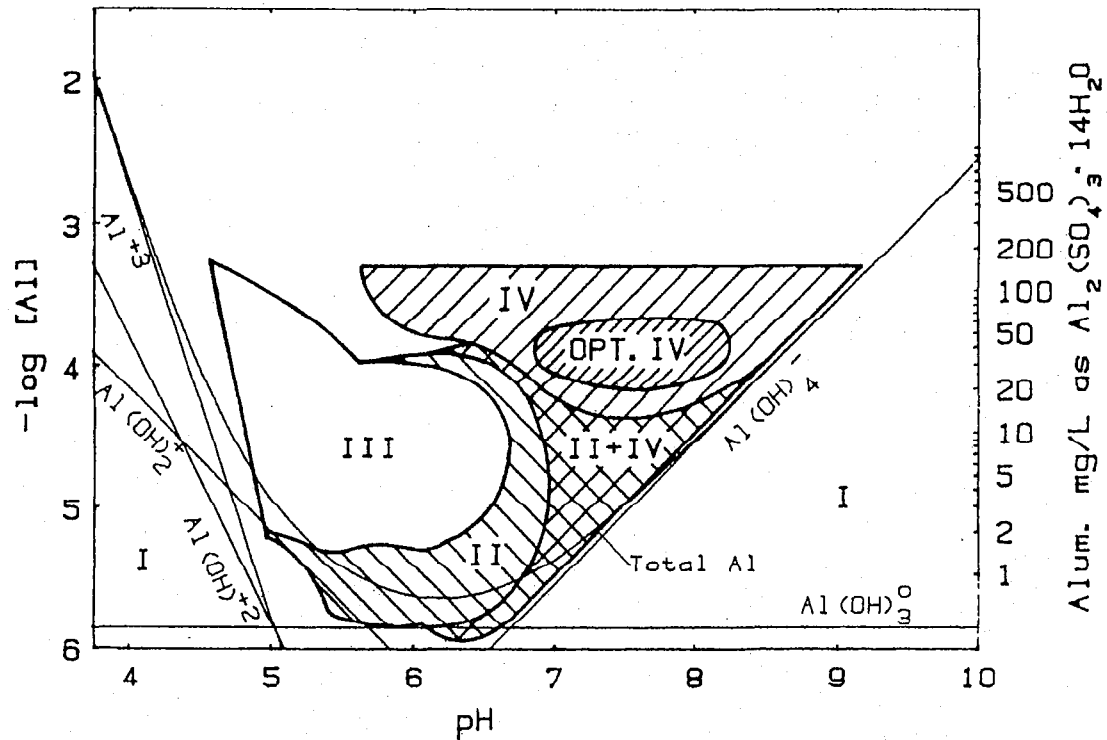


Figure I-14. Diagramme de stabilité d'une suspension colloïdale quelconque en présence de sulfate d'aluminium. I-Suspension stable, II- Déstabilisation par adsorption, III-Restabilisation, IV- Ennoiement des particules (Dentel, 1988).

I.3-3-2-3 Floculation

La floculation consiste à ajouter des macromolécules de poids moléculaire élevé facilitant le phénomène d'agrégation (Linke et Booth, 1960). Deux mécanismes principaux d'action sont proposés suivant la charge des polymères considérés. Lorsque la macromolécule est neutre ou faiblement chargée, l'agrégation s'effectue par adsorption du polymère sur différents colloïdes établissant ainsi des ponts entre ces particules. L'adsorption de ce type de polymère conduit à mettre en contact avec la surface un nombre limité de monomères, les trains d'adsorption. Ceux-ci déterminent des points d'ancrage entre lesquels la fraction non adsorbée de la chaîne de la macromolécule forme des boucles ou des queues qui s'étendent dans la solution, et permettent de relier les particules entre elles. La formation d'un pont de polymère dépend principalement du taux de reconformation du polymère à la surface de la particule (tendance à se mettre à plat sur la surface), du taux de collision entre particules, et de la quantité de polymère ajoutée (figure I-15).

Lorsque l'agrégation est effectuée par la mise en présence de particules et de polymères de charges opposées, la neutralisation des charges des surfaces par adsorption des polyélectrolytes devient le phénomène prépondérant (Gregory 1973). Dans ce cas, l'adsorption des chaînes macromoléculaires se fait essentiellement sous forme de trains ce qui permet d'éviter les répulsions électrostatiques entre segments d'une même boucle (Cosgrove et al. 1986). Dans ce cas, l'augmentation de la masse moléculaire des chaînes ne modifie pas la concentration optimale en flocculant (Lindquist et Stratton., 1976) alors que dans le cas de pontage interparticulaire, la masse molaire joue un rôle déterminant sur la concentration optimale de floculation (Lafuma et al., 1988).

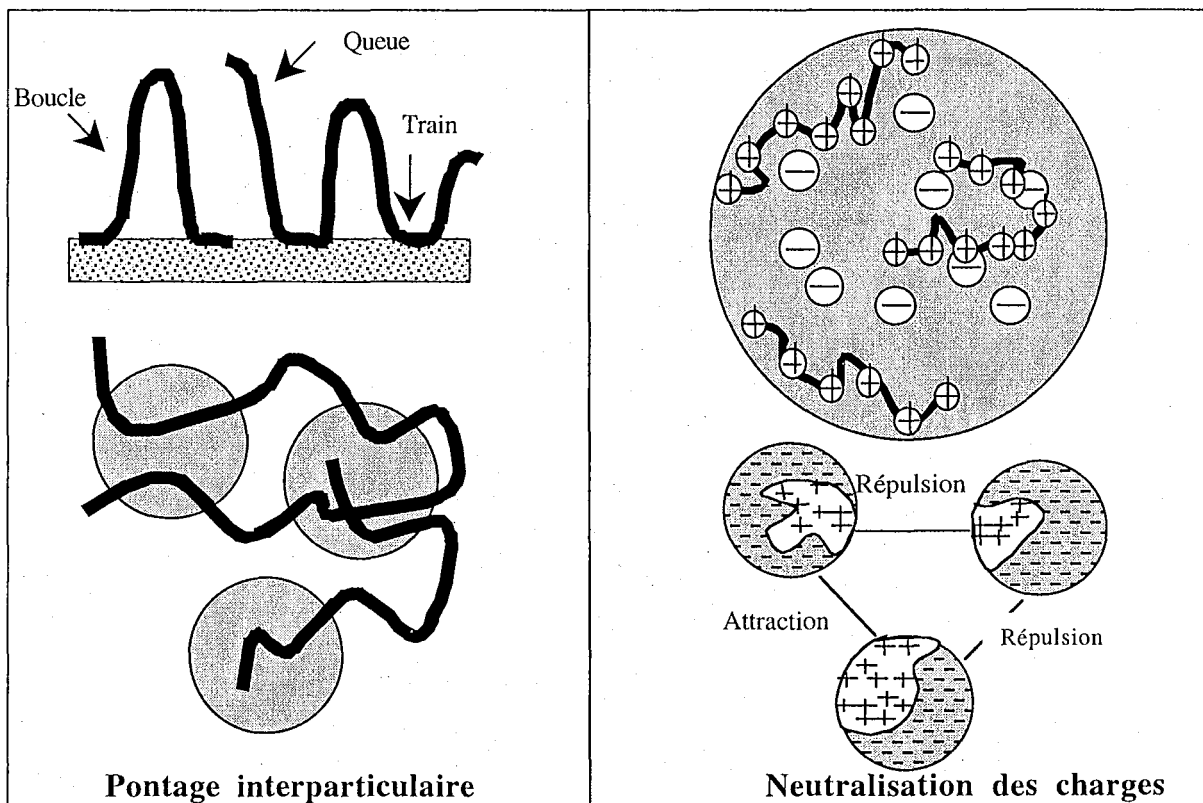


Figure I-15. Illustration des mécanismes de floculation.

La distinction entre pontage et neutralisation des charges suffit généralement pour analyser la plupart des cas rencontrés dans la pratique. Elle peut être facilement établie en considérant le comportement d'une suspension floculée vis-à-vis d'un cycle de réagitation (Gregory, 1988) : un floc formé par pontage ne se reconstitue que partiellement s'il est soumis à un gradient de vitesse supérieur à celui qui a présidé à sa formation (Tomi et Bagster, 1978), alors qu'un floc résultant d'une neutralisation de charges se reforme réversiblement après avoir subi le même type de rupture (Reich et Vold, 1959). Les flocculants les plus utilisés dans le traitement des eaux pluviales sont de natures cationiques ou anioniques (Lainé et al., 1998 ; Yonge et Price, 1997).

I.4 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Les objectifs de cette thèse sont triples. La caractérisation de la pollution des eaux pluviales a reposé jusque-là sur la détermination de paramètres globaux. Si une telle approche semble suffire pour évaluer les contributions relatives des différentes sources de pollution, elle ne permet ni d'évaluer l'impact à plus ou moins long terme des rejets d'eaux pluviales dans le milieu naturel, ni de définir une stratégie d'élimination des sédiments retenus dans les bassins de stockage lors des événements pluvieux. Pour cela, la forme physico-chimique du contaminant doit être connue. On a donc cherché à établir cette spéciation en mettant en œuvre d'une part, les techniques de microscopies électroniques à balayage et à transmission couplées à la spectrométrie d'énergie dispersive des rayons X, et d'autre part en utilisant une méthode d'extraction parallèle des métaux lourds par ajout de réactifs appropriés. On doit ainsi obtenir une identification directe des principales phases porteuses des polluants minéraux, ainsi qu'une quantification de l'abondance relative de ceux-ci dans chacun des compartiments ciblés par les réactifs de l'extraction chimique.

Une deuxième partie de l'étude est consacrée au traitement physico-chimique des effluents unitaires par temps sec et pluvieux. La bibliographie a montré que les contaminants sont principalement associés à la fraction fine non décantable des eaux pluviales. Cette pollution ne peut donc être éliminée par simple décantation. Cependant, la mise en œuvre d'un traitement physico-chimique semble délicate compte tenu de la complexité de l'effluent et de la variabilité des caractéristiques de l'eau brute au cours d'un événement pluvieux. On s'est donc intéressé à l'optimisation du traitement de coagulation-floculation des eaux pluviales en s'efforçant de relier le résultat de simples jar-tests aux paramètres physico-chimiques de l'effluent, tout en s'assurant de l'adéquation d'un tel traitement pour l'élimination des métaux lourds. La coagulation-floculation des eaux usées a été étudiée à titre de comparaison dans un premier temps. Cependant, comme les mécanismes de déstabilisation à l'aide de sels de métaux hydrolysables restent peu connus, nous avons cherché à préciser la nature des espèces coagulantes formées lors du traitement des eaux usées à partir de techniques comme la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, le TEM-EDX, et l'EXAFS au seuil K du fer.

Un troisième volet s'est mis en place au cours de la thèse. L'opération de coagulation-floculation génère un volume important de déchets liquides qui ne contiennent que 1 à 2% de matières solides. Dans le cas des eaux pluviales, l'étude de la spéciation des polluants minéraux oriente la gestion de ces boues de traitement vers une mise en décharge après les procédures de

déshydratation et de filtration de ces boues. La teneur en eau des gâteaux de filtration reste généralement inférieure à 30 %. Plutôt que de se limiter à étudier la rétention en eau sur les boues issues du traitement des eaux pluviales ou usées, nous avons préféré définir un système modèle (suspension de silice colloïdale coagulée avec du chlorure ferrique en présence d'anions phosphate) de façon à préciser d'une part la nature des espèces coagulantes pour ce système particulier, et à expliciter d'autre part le phénomène de rétention en eau dans les gâteaux de filtration à partir des caractéristiques de taille, structure, et charge, des agrégats formés.

CHAPITRE (II)

***SITE DE PRÉLÈVEMENT
ET
MÉTHODES
EXPÉRIMENTALES***

II.1 SITE DE PRÉLÈVEMENT

II.1-1 Localisation et environnement du site

Les échantillons d'eaux pluviales et d'eaux usées ont été prélevés dans le collecteur « Libération », au niveau de l'entrée du bassin de rétention de Boudonville. Ce collecteur draine la partie haute du bassin versant de Boudonville (BVB), et permet ainsi d'obtenir des eaux pluviales représentatives de celles qui alimenteront la station « Charles Keller » construite à l'exutoire du BVB (figure II-1).

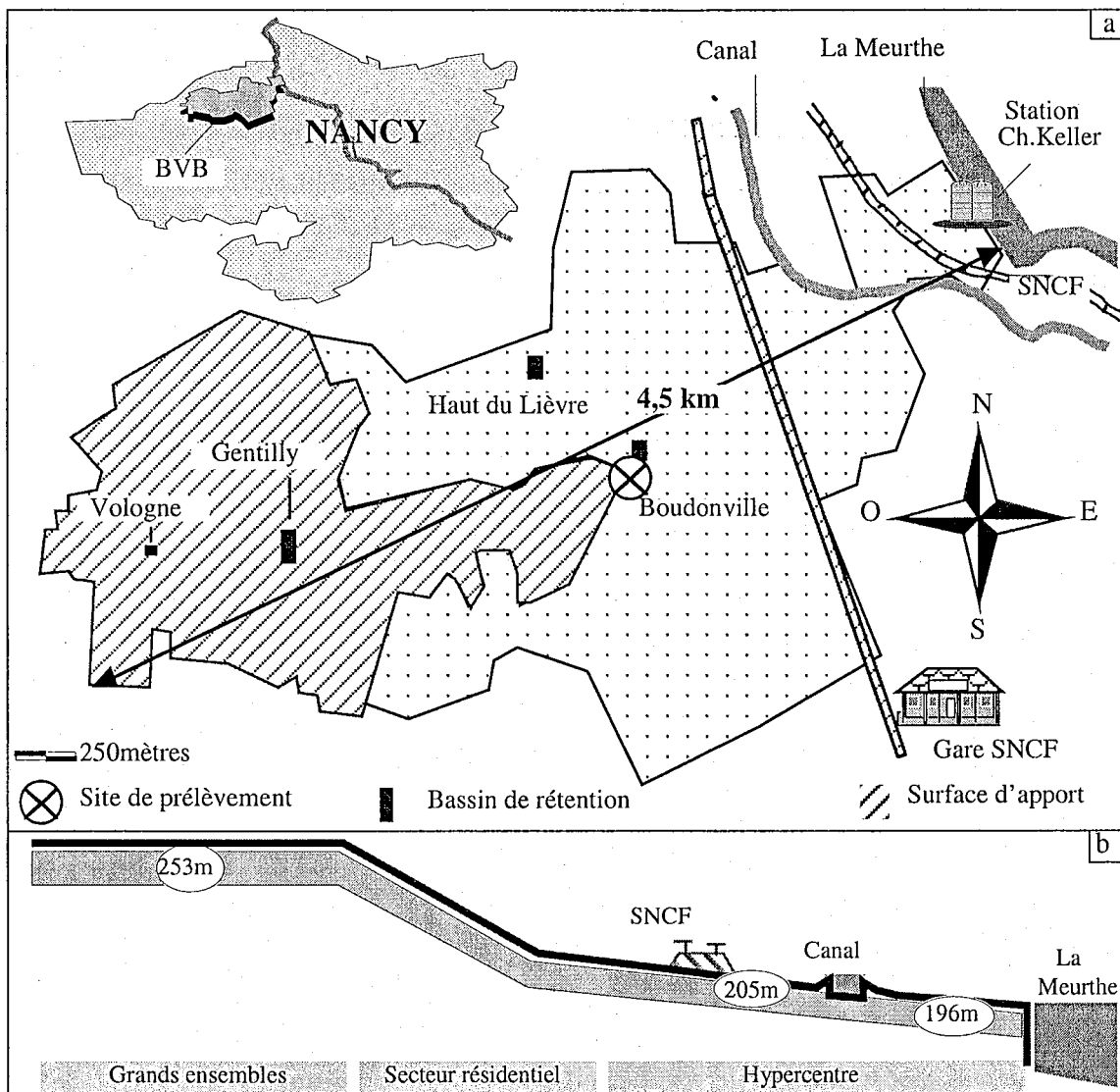


Figure II-1. (a) Localisation du BVB au sein de la Communauté Urbaine du Grand Nancy et visualisation de la surface d'apport au site de prélèvement. (b) Profil en long du BVB selon la coupe SW-NE.

Les caractéristiques générales du BVB sont présentées dans le tableau II-1. Situé au nord-ouest de l'agglomération nancéienne, ce bassin versant draine sur 660 hectares les eaux usées et pluviales d'une partie des territoires des communes de Nancy, de Laxou et de Maxéville.

Le BVB est entièrement urbanisé et présente trois zones distinctes (figure II-1) (Marchand et al., 1993) :

- le plateau nord-ouest situé à l'amont de la voie SNCF, est constitué de grands ensembles et de grandes surfaces commerciales. Cette zone est caractérisée par une faible pente (1,2 % en moyenne). Ce plateau a un coefficient d'imperméabilisation d'environ 45 %.
- la zone d'urbanisation sud-ouest correspond essentiellement à un habitat individuel dispersé dans sa partie amont et à des immeubles collectifs résidentiels dans sa partie aval. La pente générale est environ de 4 % et le coefficient d'imperméabilisation est de l'ordre de 42 %.
- à l'aval de la voie SNCF se trouve la zone d'urbanisation la plus dense du BVB qui recoupe une partie de l'hypercentre de Nancy. Les pentes sont assez faibles (0.8 % en moyenne), et le coefficient d'imperméabilisation est voisin de 51 %.

Les deux premières zones recouvrent environ 37 % des surfaces actives de la surface du BVB et alimentent notre point de collecte.

Tableau II-1. Caractéristiques générales du bassin versant de Boudonville (Marchand et al., 1993).

Superficie : 660 ha.	Coefficient d'imperméabilisation moyen : 42 %
Population : 40 000 habitants soit 61 habitants/ha.	Surfaces imperméabilisées : Chaussées 20.5 %, Toitures 21.9 %
Pente moyenne : 3.4 %	47 sous-bassins Le plus petit : 2 ha., Le plus grand : 41,7 ha.

Le BVB a déjà fait l'objet de nombreuses études en raison des débordements fréquents qui se produisaient au début des années 80 à son aval lors d'évènements pluvieux significatifs (Marchand et al. 1993) (Cf. Annexe A). Pour remédier à ces débordements, le réseau d'assainissement a ainsi été pourvu de quatre bassins de rétention de capacité hydraulique allant de 1700 m³ pour le plus petit (Vologne) jusqu'à 12000 m³ pour le plus grand (Gentilly). Il est

important de signaler que pendant certains orages, les eaux collectées dans les sous-bassins versants de Vologne et de Gentilly sont stockées temporairement dans les bassins de rétention correspondants avant d'être évacuées progressivement vers le réseau aval et le bassin de rétention de Boudonville.

Un certain nombre d'équipements métrologiques complète le dispositif de régulation des eaux pluviales (figure II-2):

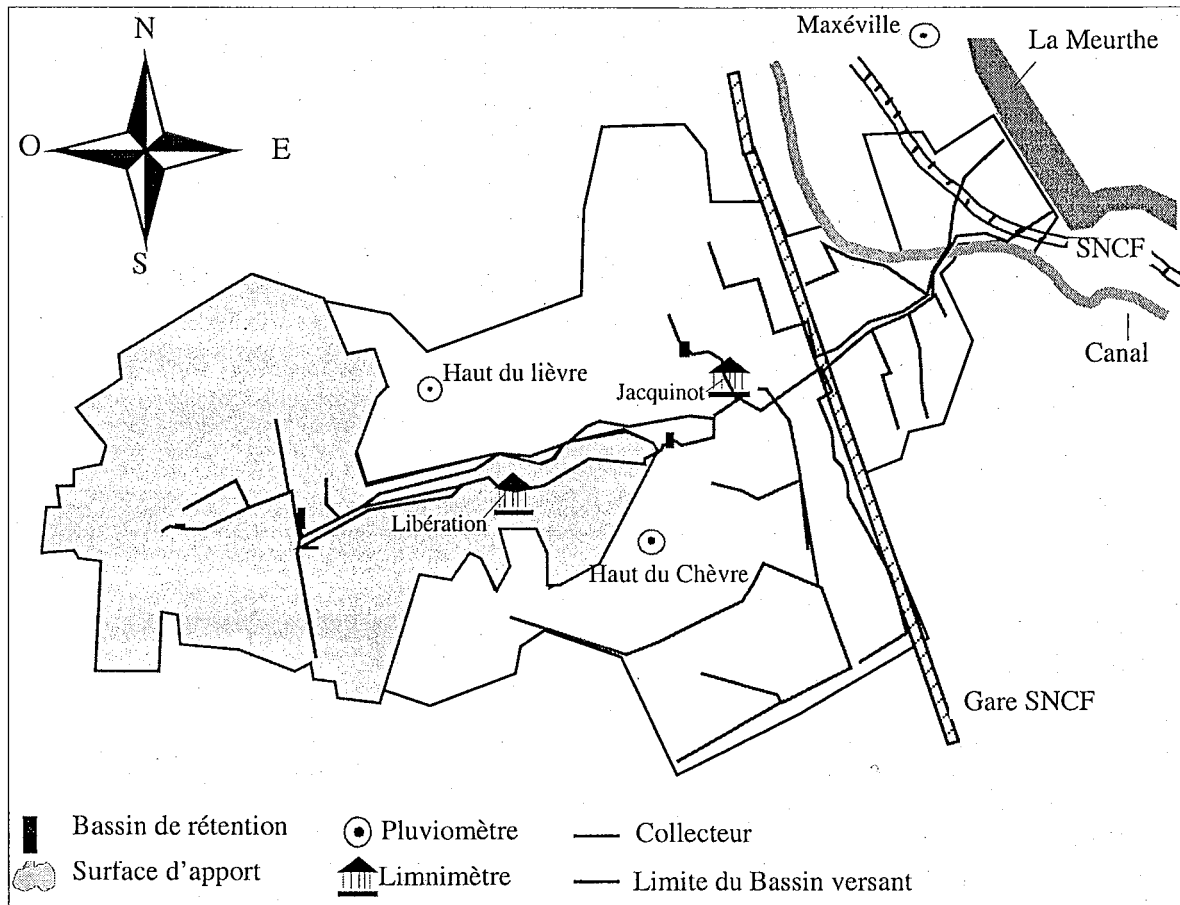


Figure II-2. Équipements métrologiques et hydrauliques du bassin versant de Boudonville

- 8 pluviomètres sont implantés sur le BVB et les données fournies par les pluviomètres « Maxéville », « Haut du lièvre », et « Haut de chèvre » ont été utilisées dans notre étude.
- 20 limnimètres permettent d'obtenir les débits dans le réseau d'assainissement du BVB. Les limnimètres « Libération » et « Jacquinot » situés respectivement à l'amont et à l'aval du bassin de rétention de Boudonville, ont permis de déterminer les débits lors des événements pluvieux étudiés. Le limnimètre donne la hauteur d'eau dans le collecteur en fonction du temps, le calage hydraulique ayant été

effectué au préalable à partir de traçage au chlorure de lithium (LiCl) (De Belly, 1995).

La figure II-3 montre un exemple de la pluviométrie enregistrée à la station Haut du Lièvre, ainsi que l'hydrogramme d'apport déterminé à partir du limnimètre L87 (collecteur-Libération), pour l'évènement pluvieux du 06 Juillet 2001. L'hydrogramme révèle une période de latence d'environ 25 minutes puis une augmentation rapide du débit qui atteint dans ce cas un maximum, environ 1 heure après le déclenchement des précipitations. Le débit diminue progressivement avec la diminution de l'intensité de la pluie et le stockage d'une partie du débit dans le bassin de rétention de Gentilly. De telles observations sont en accord avec celles reportées précédemment par Marchand (Marchand et al., 1993).

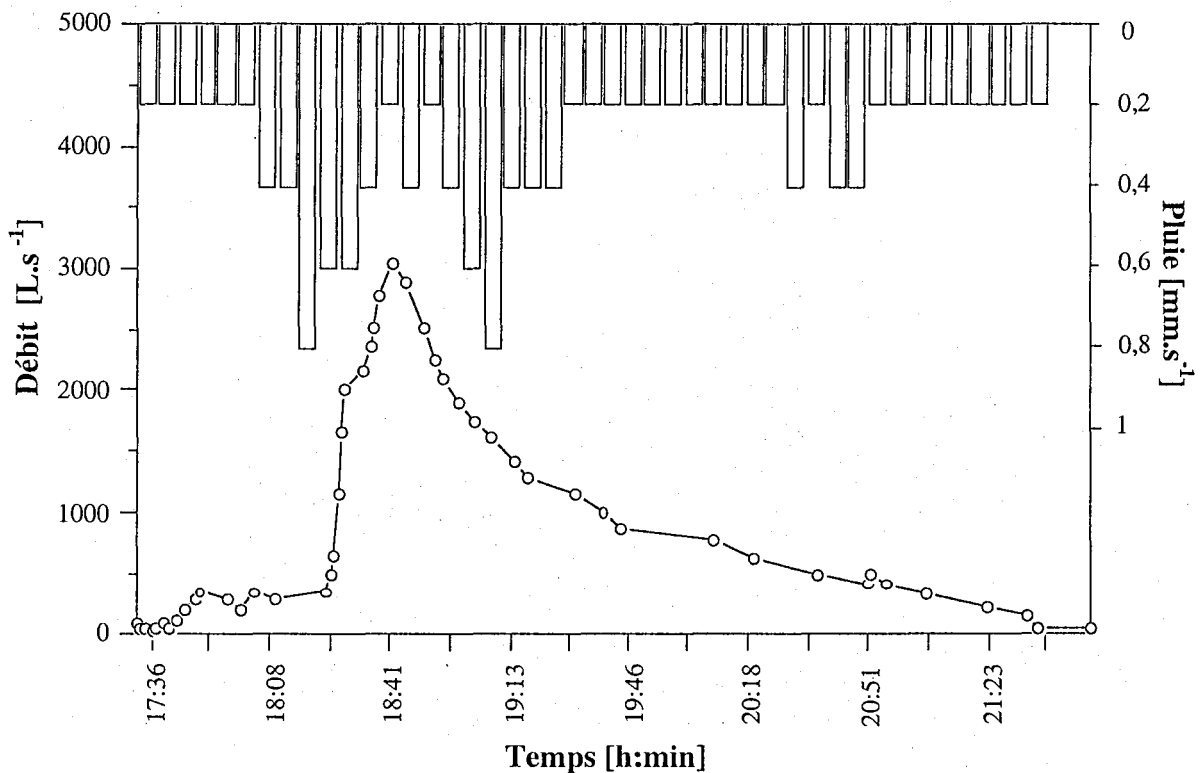


Figure II-3. Évolution du débit et de la pluviométrie lors de l'évènement pluvieux du 06-07-2001 (Enregistrement du limnimètre « Libération » et du pluviomètre « Haut du Lièvre »).

II.1-2 Modalités du prélèvement

Les campagnes d'échantillonnage se sont déroulées entre le mois de février 2001 et le mois de septembre 2002. L'accès au collecteur s'effectue par une bouche d'égout située à l'aplomb de la chambre déversoir qui s'ouvre sur le bassin de rétention de Boudonville.

Pendant les événements pluvieux d'intensité suffisante, le surplus d'eau qui déborde du collecteur est ainsi dévié vers le bassin de rétention (figure II-4).

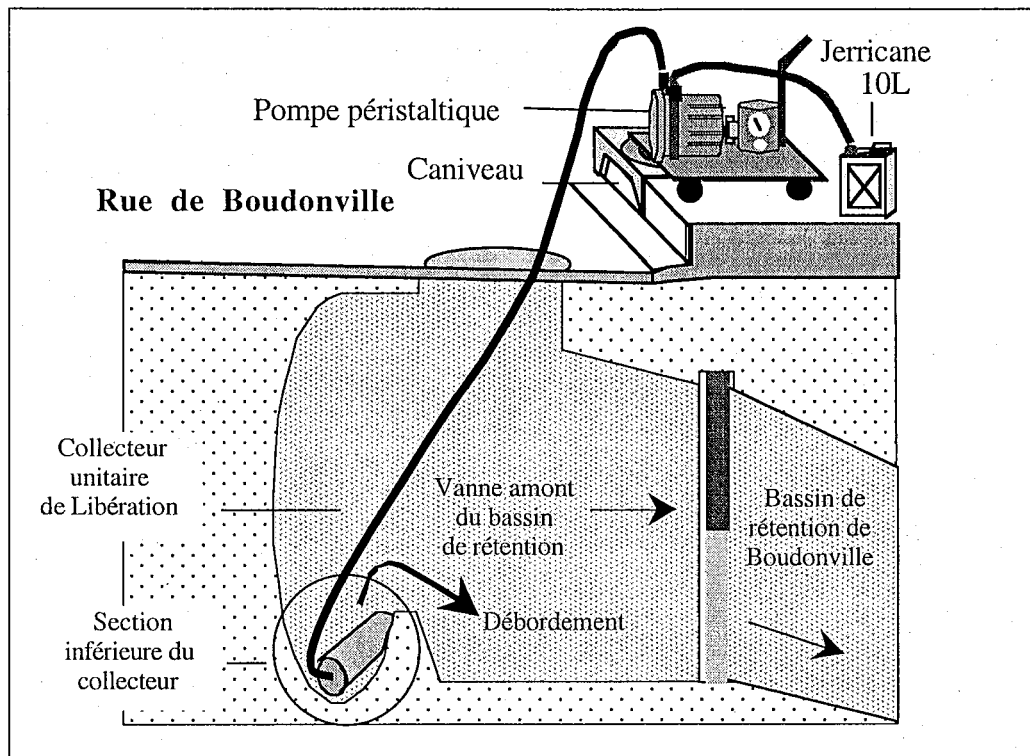


Figure II-4. Profil des installations sur le site de prélèvement à l'amont du bassin de rétention de Boudonville.

Les prélèvements ont été effectués selon deux méthodes différentes en fonction du régime d'écoulement de l'eau dans le collecteur (figure II-5) :

- par temps orageux, le prélèvement des eaux pluviales est réalisé par l'intermédiaire d'un tube fixé sur la banquette du collecteur (tuyau Tricocclair Al, $\phi = 25$ mm), et qui est relié à une pompe péristaltique (Delasco série Z). Le débit de prélèvement est de 5 L/min.
- en temps sec (prélèvement d'eaux usées) ou lorsque le collecteur déborde légèrement sans immerger le tube fixé (ce qui définit ainsi les pluies de faible intensité), le tuyau de prélèvement est raccordé à un lest formé d'un tube cylindrique en plexiglass dans lequel 20 kg de barres en acier sont insérées et ennoyées dans une résine polyester. Le lest est déposé au fond du collecteur et orienté en sens inverse de l'écoulement.

Dans la pratique, il est arrivé que le tube fixé dans le collecteur se bouche au cours de l'évènement pluvieux (le plus souvent à cause de sacs plastiques), sans que le débit ne permette

de le nettoyer. Le système de prélèvement précédent a alors été utilisé en remplacement. Il est également arrivé que le lest soit arraché au cours d'orages induisant des débits très importants ($\sim 3 \text{ m}^3/\text{s}$). Dans ce cas, la collecte d'eaux pluviales a été effectuée à l'aide d'une « gamelle », bécot en polyéthylène de 1 L fixé au bout d'un manche télescopique de 4 m de long. Les échantillons ainsi obtenus n'ont été utilisés que pour la spéciation des polluants.

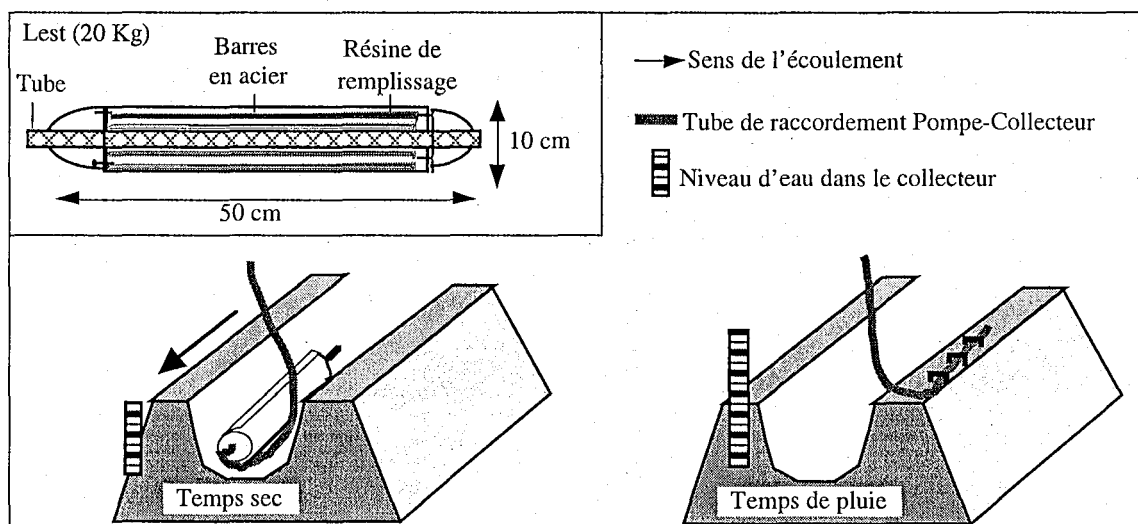


Figure II-5. Représentation schématique des modes de prélèvement des échantillons dans le collecteur de « Libération ».

II.1-3 Caractérisation globale des échantillons

Les échantillons sont stockés dans des jerricanes en polyéthylène de 10 L, et sont traités au laboratoire dans les trois heures qui suivent le prélèvement. Une caractérisation rapide est tout d'abord effectuée et les paramètres suivants sont déterminés (figure II-6):

- Matières en suspension (MS) et matières volatiles (MV): le jerricane est tout d'abord retourné manuellement trois fois de façon à homogénéiser la suspension. Environ 10 mL de l'échantillon brut sont alors prélevés et pesés dans un creuset en aluminium. Le creuset est mis à l'étuve ($105 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant 4h, et la MS, rapportée en mg/L, est alors obtenue par différence entre la masse initiale de matière et la masse restante après évaporation.

Le même creuset est ensuite placé dans un four à 550°C pendant 3 heures, et la différence de masse entre matière séchée à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ et matière calcinée détermine la quantité de matières volatiles rapportée en mg/L. La détermination de la MS et de la MV a été dupliquée deux fois pour chaque expérience.

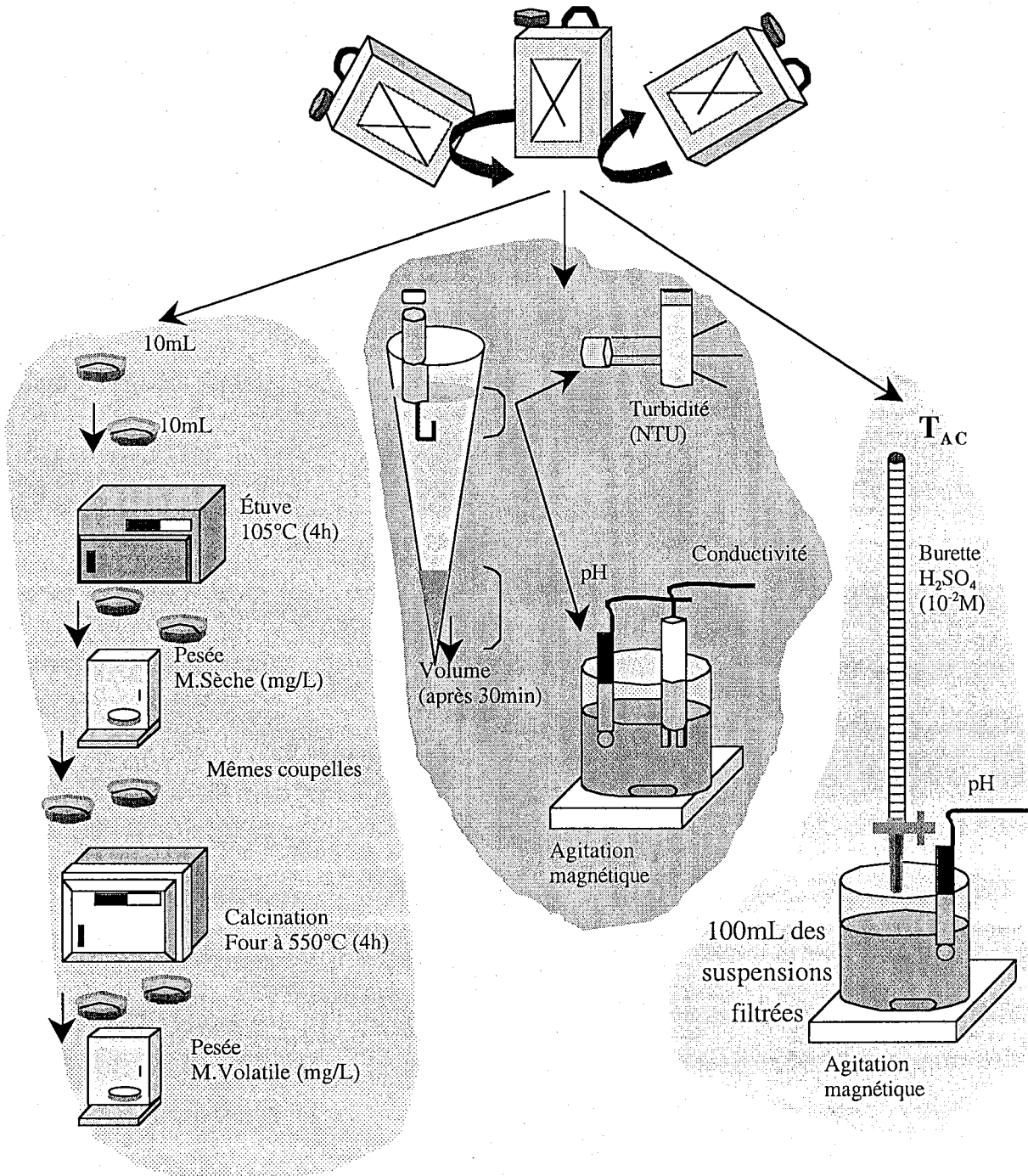


Figure II-6. Schéma récapitulatif des caractérisations physico-chimiques des échantillons étudiés (eaux usées et eaux pluviales)

- Potentiel d'hydrogène (pH) et conductivité : la mesure du pH est basée sur une méthode électrochimique et consiste à plonger l'électrode d'un pH-mètre (Tacussel Électronique-PHM210 étalonné à température ambiante) dans 50 mL de l'échantillon

brut homogénéisé sous faible agitation magnétique. La mesure de la conductivité s'effectue dans les mêmes conditions (conductimètre-type CD 810 étalonné avec une solution de KCl 10^{-2} M), les valeurs étant reportées en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

- Turbidité du surnageant et volume de sédiment : 1 L de l'échantillon brut est mis à décanter pendant 30 minutes dans un cône de Imhoff gradué en mL. Environ 30 mL de surnageant sont alors prélevés à 3 cm en dessous de la surface libre de la suspension en utilisant une seringue à bout recourbé. La turbidité est mesurée avec un turbidimètre Hach 2100A. Le volume des sédiments décantés est lu directement sur la graduation du cône de Imhoff.
- Titre alcalimétrique complet (T_{AC}) : l'alcalinité de l'eau est essentiellement liée à la présence des hydrogénocarbonates, des carbonates, et des hydroxydes. La détermination du T_{AC} a été faite suivant la méthode décrite par Rodier (Rodier, 1984). Elle consiste à filtrer 100 mL de l'échantillon brut sur un papier-filtre (Whatman, 1PS). La solution récupérée est alors titrée par une solution d'acide sulfurique (10^{-2} M) en abaissant le pH initial jusqu'à 4.3. Si V [mL] représente le volume de la solution de H_2SO_4 versée, le T_{AC} exprimé en milliéquivalents par litre correspond à $V/5$.

Les moyennes et écart-types des paramètres précédents obtenus au cours de l'étude sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Tableau II-2).

Tableau II-2. Caractéristiques moyennes des eaux usées et des eaux pluviales à Boudonville.

Paramètre	Temps sec <i>n</i> = 15	Temps de faible pluie <i>n</i> = 18	Orage <i>n</i> = 17
MS (mg/L \pm s)	864 \pm 87,6	182 \pm 51,8	869 \pm 287,5
MV (mg/L \pm s)	570 \pm 82,7	135,6 \pm 57,9	598 \pm 269,2
pH \pm s	7,82 \pm 0,3	6,53 \pm 0,56	6,92 \pm 0,48
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$ \pm s)	889 \pm 49,8	137,6 \pm 50,4	385 \pm 228
T_{AC} (még/L \pm s)	1,48 \pm 0,16	0,16 \pm 0,05	0,52 \pm 0,37
Volume décanté (mL \pm s)	21 \pm 4	3 \pm 0,6	27 \pm 15,6
Turbidité (NTU \pm s)	145 \pm 30,7	44,8 \pm 10	114 \pm 40,9

II.2 SPÉCIATION DES POLLUANTS

La spéciation d'un élément consiste à identifier l'ensemble de ses formes physico-chimiques (adsorbé sur une surface minérale, complexé à la matière organique, organisé sous la forme des petits clusters, ou substitué au sein d'une matrice minérale) dans un échantillon donné (Florence et al., 1992). La détermination de chacune des formes de l'élément nécessite en général une méthode différente et dépend de surcroît de la sensibilité de la technique utilisée. Dans cette étude, nous avons mis en œuvre d'une part, les microscopies électroniques à transmission et à balayage couplées à la spectrométrie EDS afin d'obtenir la nature des phases porteuses des éléments traces avec une sensibilité voisine de 0.5 %, et d'autre part un protocole d'extraction parallèle de façon à estimer les quantités des éléments associés à chacun des compartiments distingués (Tessier et al., 1979).

II.2-1 Identification des phases porteuses

II.2-1-1 Préparation des échantillons

La plupart des études environnementales de spéciation des éléments traces ont pour objectif d'appréhender la mobilité potentielle du contaminant (Florence et al., 1992). La spéciation est donc traditionnellement effectuée sur les fractions dites « dissoutes », « colloïdales », et « particulaires » (Turner, 1984 ; Morrison and Revitt, 1987). La définition de ces différentes fractions est opérationnelle et ne recouvre que partiellement les définitions physico-chimiques des termes précédents. Ainsi, la distinction dissoute-particulaire est souvent effectuée par filtration sur des membranes de 0,22 μm (Ellis et al., 1982; Davis et Barnes, 1999), ou sur des membranes de 0,45 μm (Morrison et al., 1984; Zobrist et al., 2000).

Dans notre cas, la séparation entre fractions « particulaire » et « colloïdale » est effectuée sur la base d'une décantation de deux heures. Le sédiment est ensuite lyophilisé, alors que la matière restant en suspension est concentrée par filtration à 0,45 μm (dispositif de pompage sous vide de 2,4 bars - Pompe KNF Laboport, filtre d'acétate de cellulose-Osmonics Inc) avant séchage à température ambiante.

Pour obtenir des quantités suffisantes de fraction « colloïdale » pour les extractions parallèles, le protocole de concentration a été modifié et la matière restant en suspension après deux heures de décantation a été séparée par centrifugation à ~15000 g pendant 20 minutes. La fraction dissoute est obtenue quant à elle après filtration de l'échantillon brut sur une membrane en acétate de cellulose de 0,22 μm , et le filtrat recueilli dans un flacon en polyéthylène est alors stocké à 4°C. La séparation de ces trois fractions est opérationnelle. Tenant compte de la

définition de la fraction colloïdale, il devient évident que la fraction désignée comme « dissoute » ($<0,22\mu\text{m}$) contient aussi bien des colloïdes que des composés dissous. La figure II-7 résume le schéma général de fractionnement.

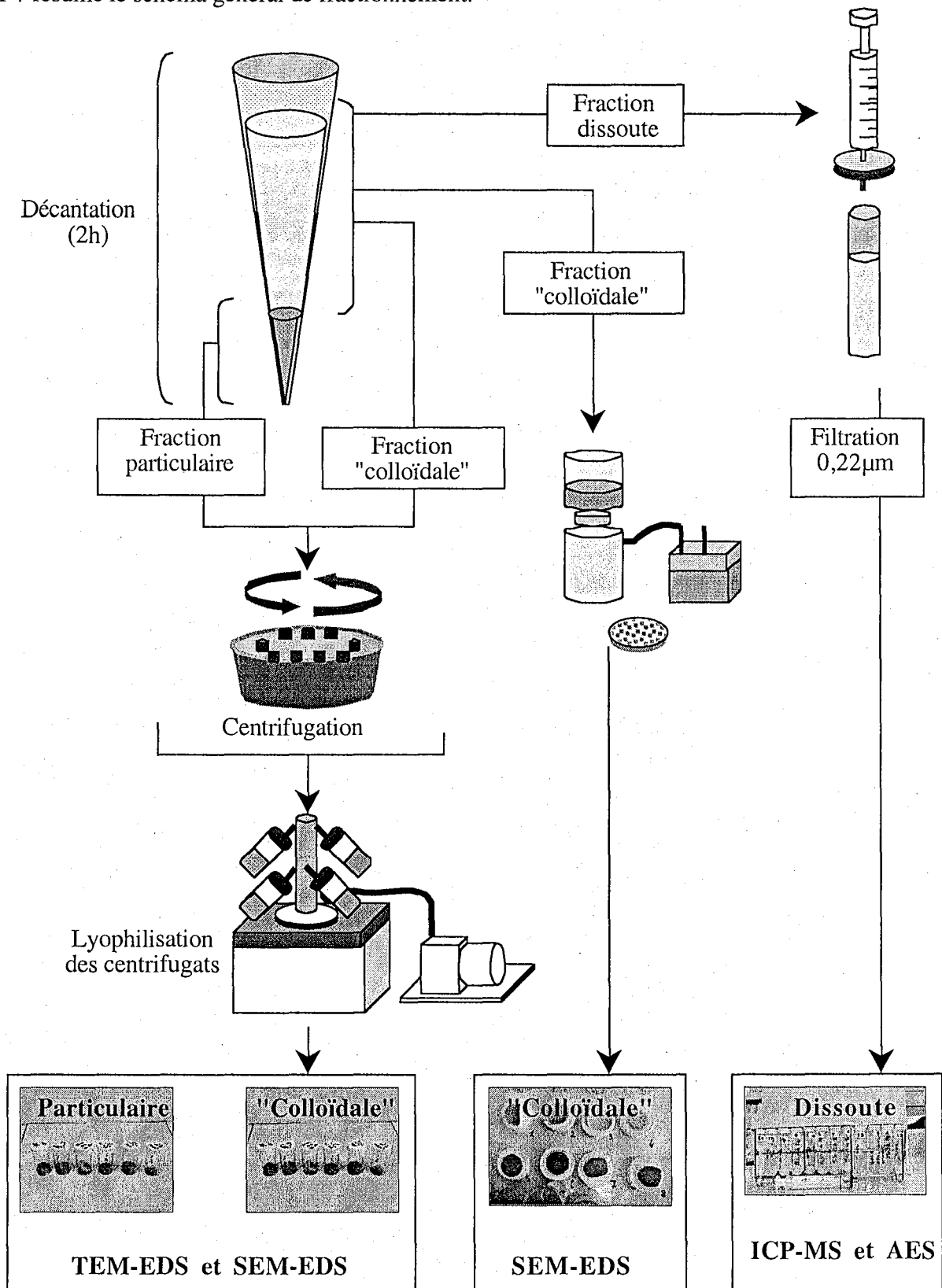


Figure II-7. Protocoles de séparation des trois phases : « particulaire », « colloïdale », et « dissoute », et méthodes de caractérisation associées.

II.2-1-2 Méthodes de spéciation des éléments traces

II.2-1-2-1 Microscopie électronique à transmission

Les observations ont été réalisées avec un microscope électronique à transmission (TEM) Philips CM20 avec une tension nominale de 200 keV (Source LaB₆, diamètre de faisceau minimum de 2nm, résolution ponctuelle de 0,27nm, résolution linéaire de 0,14nm, grandissement utile de 50 à 750 000X et diffraction sur plage de 30 et 5800mm) au service commun de microscopie électronique de la faculté des sciences-Nancy, sous la direction de Dr. Ganbaja. Ce microscope est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDS avec fenêtre STW) qui permet la détection des éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 6, l'étude de leur répartition grâce à l'accessoire STEM et d'obtenir une analyse élémentaire des particules avec une sensibilité voisine de 1 % (fraction de masse limite détectable entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2}).

Le microanalyseur EDS permet la détection des éléments de numéro atomique supérieur à 6 et l'étude de leur répartition dans l'échantillon. Lorsque les électrons de hautes énergies entrent en collision avec la matière étudiée, il se produit une émission X résultant de l'ionisation des électrons internes des éléments présents dans la matière. Le schéma des processus d'excitation et de désexcitation d'un atome est présenté sur la figure II-8. Au cours du choc de l'électron incident avec la matière, l'électron incident cède de l'énergie à l'atome et provoque l'arrachement d'un électron localisé sur une orbite donnée de l'atome. Ce dernier passe dans un état excité et pour qu'il revienne à son état d'énergie fondamentale, un électron d'une couche moins profonde va occuper la place libérée par l'électron arraché. Durant ce processus, l'électron qui vient compenser l'électron arraché perd de l'énergie et la libère sous forme de photons X caractéristique de l'atome bombardé.

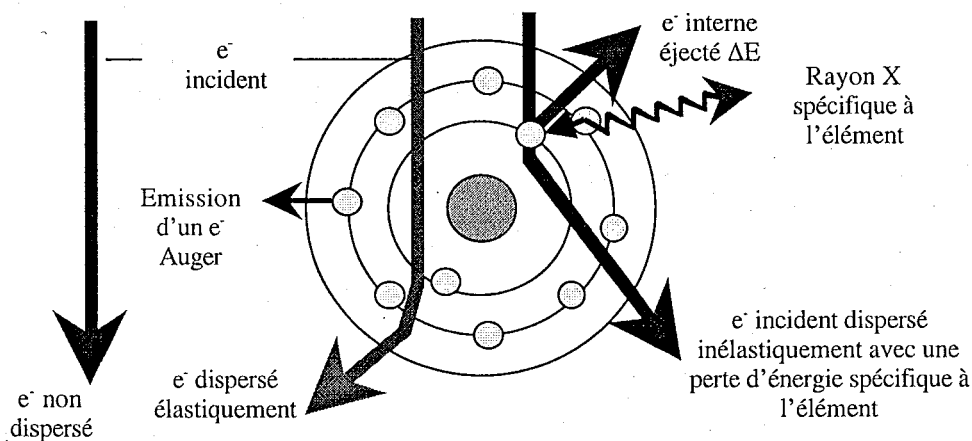


Figure II-8. Représentation schématique du processus d'excitation et de désexcitation d'un atome au cours d'un choc inélastique avec un électron.

L'analyse EDS tient compte du temps de bombardement appelé temps de comptage et du diamètre du faisceau des électrons. Durant l'analyse des particules, le temps de comptage était d'environ 40 secondes et le diamètre apparent du faisceau entre 40 et 60 nm. Il a été vérifié sur les minéraux mal cristallisés que le temps de comptage utilisé ne modifie pas la stoechiométrie sous le faisceau électronique (évaporation préférentielle d'un élément sous le faisceau comme le soufre et le chlore). Les spectres EDX ont été traités par le logiciel TS40 de façon à quantifier les pourcentages atomiques des éléments dans la particule analysée. L'analyse quantitative a été basée sur la détermination des facteurs de corrections de Cliff-Lorimer (k_{AB}) tel que $k_{AB} = [A]/[B] * I_B/I_A$, A et B étant les éléments à quantifier et I_A et I_B les intensités des pics de A et B. L'équation de Cliff-Lorimer ne s'applique que dans les mêmes conditions d'analyse (Tension E_0 du microscope, diamètre du faisceau, temps de comptage) où les standards et les échantillons sont de même nature (effets de matrice). Par ailleurs, k_{AB} ne fait pas explicitement intervenir la tension E_0 du TEM. Ces facteurs déterminent une bonne précision de la quantification élémentaire et ont été calculés soit à partir de standards soit à partir de calculs théoriques.

À partir de l'analyse élémentaire des particules, on calcule les rapports stoechiométriques des éléments majeurs de façon à identifier la nature de la phase porteuse. Lorsqu'il est de bonne qualité (particule bien cristallisée, bien orientée, et de faible épaisseur), le cliché de diffraction électronique permet de préciser la forme cristallographique du minéral étudié. La figure II-9 illustre la démarche d'identification des phases porteuses des éléments traces.

Pour la préparation des échantillons, quelques milligrammes de la poudre lyophilisée sont remis en suspension dans environ 2-3 mL d'éthanol et placés dans une cuve à ultrasons pendant 3 à 4 minutes. Une goutte de la préparation est ensuite évaporée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe (Grille E.M Sciences-Cat N°71150). Les quantités très faibles d'échantillon utilisés pour la microscopie électronique posent le problème de leur représentativité. Plusieurs grilles ont donc été préparées par échantillon (2 à 3 grilles par échantillon), et les observations ont été renouvelées (60 à 80 observations par grille).

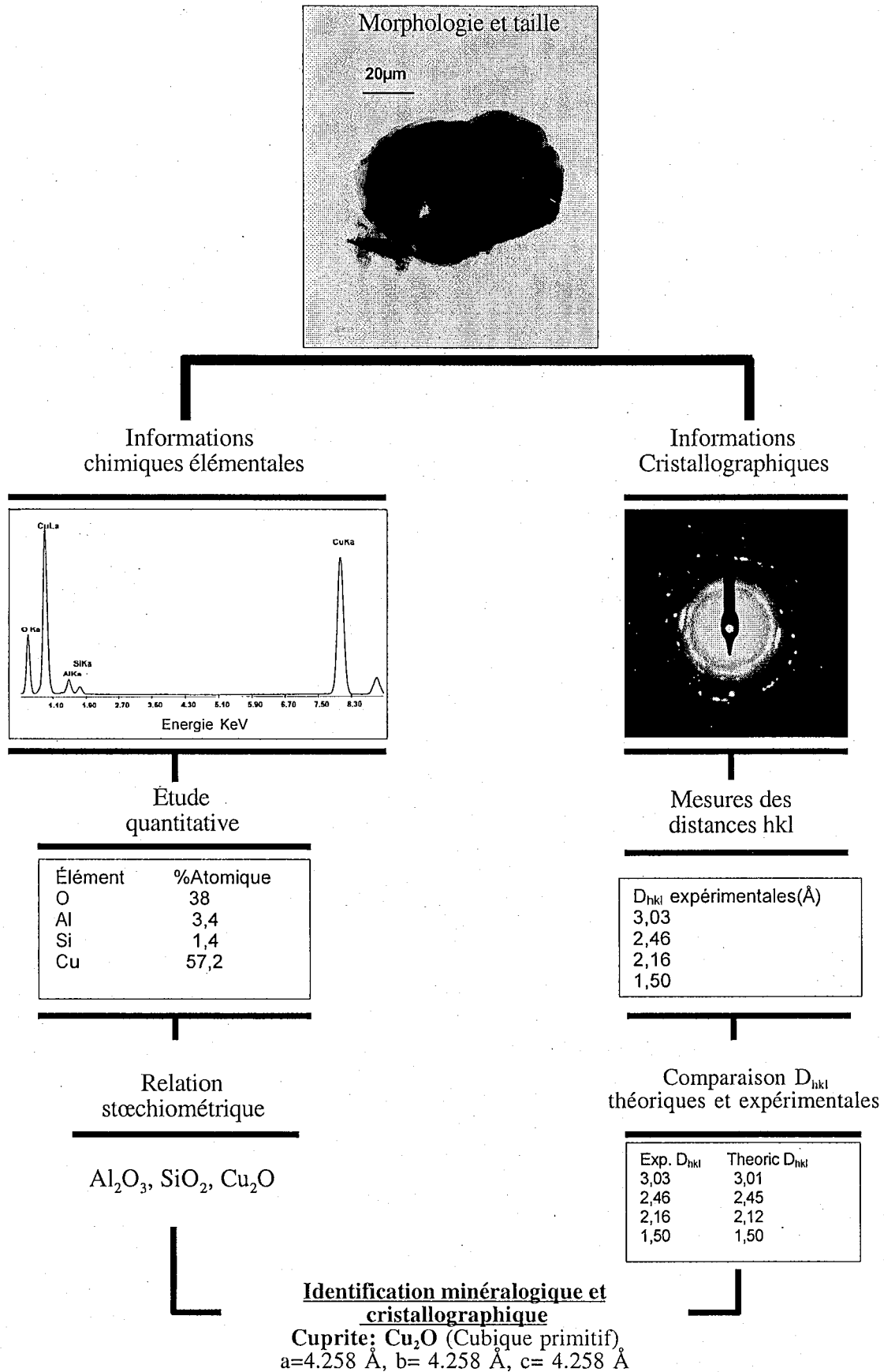


Figure II-9. Morphologie, identification et minéralogie des phases porteuses en microscopie électronique à transmission.

II.2-1-2-2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été effectuée avec l'aide précieuse de A. Kohler sur un appareil Hitachi 2500 LB équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés et d'un spectromètre EDS Kevex Delta (Service commun de microscopie électronique à balayage-Faculté des Sciences- Nancy). L'imagerie SEM utilise les électrons diffusés par la matière lors de l'interaction avec le faisceau incident (figure II-10). On distingue, les électrons secondaires de faible énergie qui proviennent des couches superficielles de l'échantillon (au maximum 10 nm d'épaisseur pour les isolants et 2 nm pour les métaux), et les électrons rétrodiffusés qui correspondent à des électrons incidents ressortant de l'échantillon sans perdre d'énergie. Les interactions inélastiques des électrons avec la matière peuvent également conduire à l'émission de photons X dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément chimique duquel ils sont émis. Une microanalyse des particules est donc ainsi obtenue.

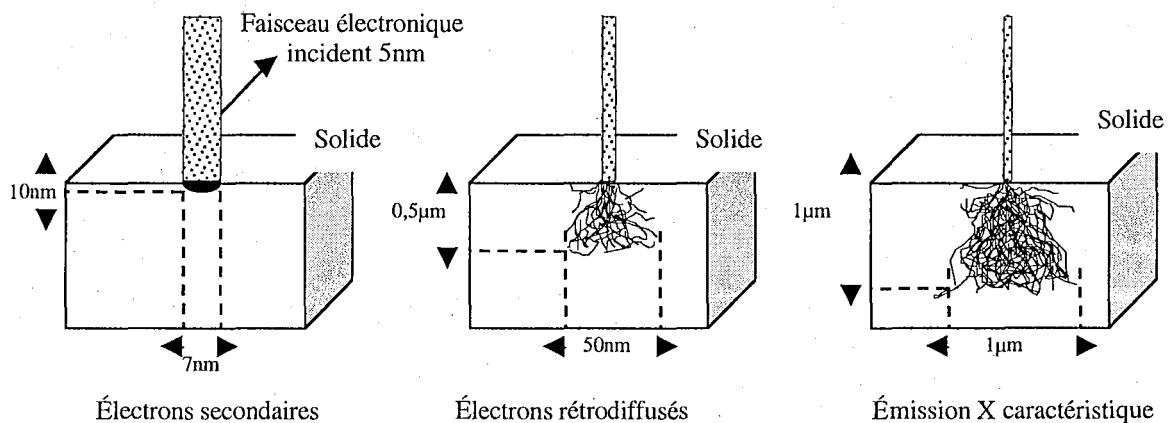


Figure II-10. Représentation schématique de la résolution spatiale et en profondeur pour les électrons secondaires, rétrodiffusés et les photons X.

La démarche d'identification des phases porteuses des éléments traces est similaire à celle effectuée en SEM. Cependant, comme l'émission d'électrons rétrodiffusés est plus importante lorsque les atomes qui interagissent ont un numéro atomique élevé, l'imagerie en électrons rétrodiffusés permet de faire ressortir de la matrice organique l'ensemble des particules denses contenant éventuellement des métaux lourds (figure II-11). Il est alors possible de faire un recensement systématique de l'ensemble des particules minérales et d'établir des histogrammes des phases porteuses. Cependant, cette méthode sous-estime les minéraux qui sont porteurs des métaux lourds répartis de manière diluée dans la particule correspondante.

L'obtention d'une image MEB nécessite que la surface du matériau observé soit conductrice. Pour cela, l'échantillon étudié est saupoudré sur un scotch double face placé sur

une plaque de carbone vitreux. Le contact entre carbone vitreux et scotch est assuré par une laque d'argent, et l'ensemble est recouvert de carbone par pulvérisation cathodique. Au cours de cette étude, environ 850 particules minérales ont été analysées au SEM-EDS.

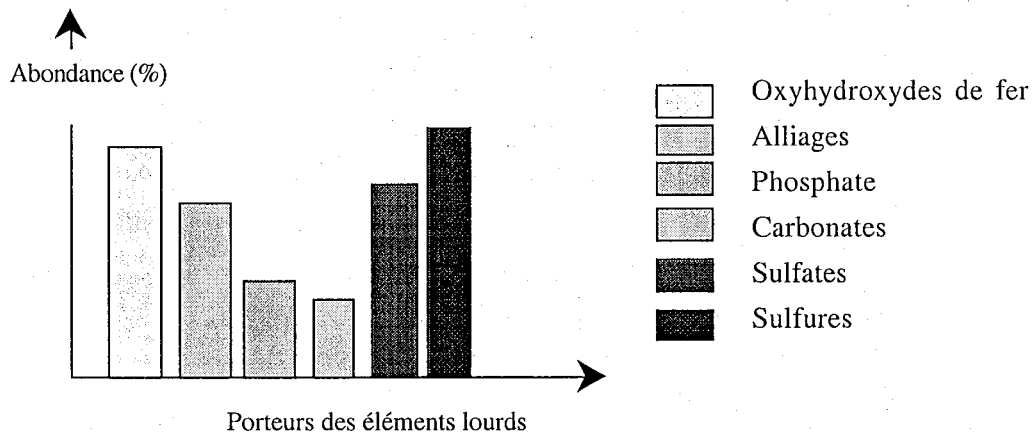
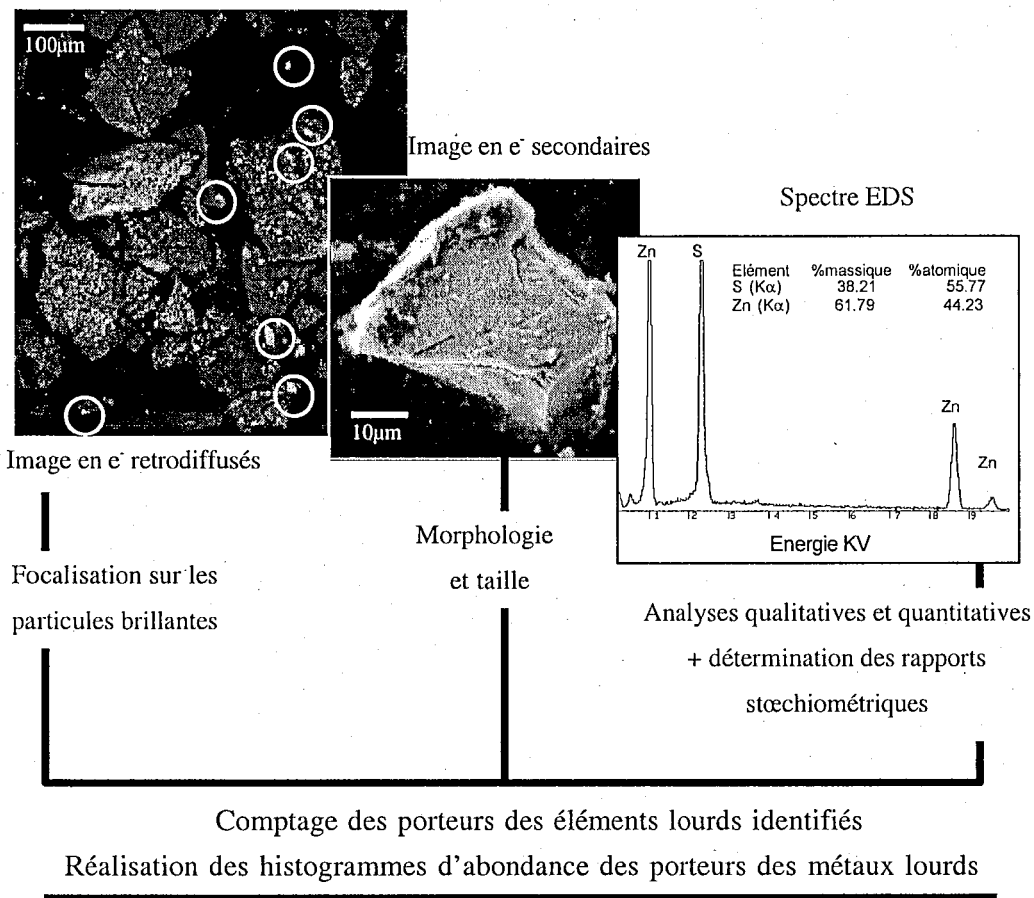


Figure II-11. Démarche suivie pour l'étude en microscopie électronique à balayage.

Ces histogrammes apportent seulement une information qualitative du fait qu'ils sont établis à partir d'analyses EDS effectuées sur la base d'observations en électrons rétrodiffusés des particules et ne fournissent pas les concentrations globales au sein des échantillons. Il est clair que les fractions « métaux lourds associés à la matière organique » et « métaux lourds associés aux argiles en faibles concentrations » sont ainsi sous-estimées.

L'utilisation des méthodes microscopiques a été adoptée dans le but d'identifier les principales phases porteuses des métaux lourds dans les eaux pluviales. En revanche, ces méthodes restent qualitatives et doivent être complétées par une quantification chimique globale des éléments lourds au sein des principales formes physico-chimiques distinguées.

II.2-2 Spéciation géochimique

La microscopie électronique donne le statut de la plupart des éléments traces sans permettre d'estimer les quantités de polluants associées à chacune des phases porteuses ainsi identifiées. Cette première phase de l'étude a donc été complétée par une spéciation géochimique qui consiste en la réalisation d'attaques chimiques sélectives ayant pour but de libérer les éléments traces associés à un compartiment donné de l'échantillon. En général, cinq compartiments sont individualisés (Tessier et al., 1979) :

- (1) la fraction échangeable,
- (2) la fraction acido-soluble (associée aux carbonates et aux phosphates),
- (3) la fraction réductible (associée aux oxydes et hydroxydes de fer-manganèse),
- (4) la fraction oxydable (associée aux matières organiques et sulfures),
- (5) la fraction résiduelle (associée aux alumino-silicates).

Ces différents compartiments peuvent être obtenus par :

- extraction séquentielle, au cours de laquelle plusieurs attaques chimiques se succèdent sur quelques grammes d'un même échantillon (Tessier et al., 1979; Morrison et Revitt, 1987; Welté et al., 1983 ; Dollar et al., 2001).
- extraction parallèle, pour laquelle les réactifs permettant d'atteindre les compartiments distingués sont appliqués à autant d'échantillons différents (Lara-Cazenave, 1994; Quantin, 2001).

Un des inconvénients majeurs de l'extraction séquentielle est que son résultat dépend fortement de différents paramètres tels que l'ordre d'extraction, la cinétique des attaques chimiques, et le rapport solide/réactifs (Tessier et Campbell, 1988 ; Martin et al., 1987). De plus, une ré-adsorption de certains éléments sur la matrice a pu être observée après extraction (Rendell et al., 1980). En revanche, l'extraction parallèle a l'avantage de minimiser ce type d'artéfact (Lara-Cazenave, 1994), même si elle nécessite une plus grande quantité de matière qui doit alors être subdivisée en sous-échantillons homogènes. Il faut également faire attention à la façon dont les échantillons sont préparés (opérations avec des sédiments humides, séchés à l'étuve, ou à l'air). La lyophilisation des échantillons permet d'éviter les écarts qui peuvent venir de telles opérations (Welté et al., 1983). La lyophilisation des échantillons et l'extraction parallèle ont donc été retenues dans notre étude.

II.2-2-1 Protocole de l'extraction parallèle

Les réactifs utilisés pour individualiser un compartiment donné diffèrent souvent d'un auteur à l'autre (Tableau II-3). Les schémas d'extraction sont également adaptés au type de l'échantillon et à sa composition chimique globale. Ainsi, le protocole décrit par Lake et al. (1984) est plus approprié pour des échantillons riches en matière organique, alors que Welté (1983) propose un schéma d'extraction qui semble mieux convenir à des sédiments contenant des phases sulfures et organiques. Ce dernier signale de plus l'impossibilité de trouver un réactif qui fait la différence entre ce qui est lié à la matière organique et aux sulfures.

Tableau II-3. Principaux réactifs utilisés pour l'extraction séquentielle ou parallèle des métaux particuliers.

Fraction	Réactifs	Auteur
Échangeable	MgCl ₂ (1M)	Tessier et al., 1979 ; Morrison et al., 1987 ; Fanfani et al., 1997 ; Dollar et al., 2001
	KNO ₃ (1M)	Lake et al., 1984
	NH ₄ OH (1M)	Perin et al., 1997
	NaCl	Fernandez et al., 2000
Acido-soluble (liée aux carbonates)	CH ₃ COONa (1M)+ CH ₃ COOH (pH 5)	Tessier et al., 1979 ; Fanfani et al., 1997 ; Perin et al., 1997 ; Dollar et al., 2001
	EDTA (0,1M)	Lake et al., 1984
Réductible (liée aux oxydes et hydroxydes de Fe, Mn)	Na ₂ S ₂ O ₄ (0,3M)+ Na-Citrate (0,175M)+ Acide citrique (0,025M)	Tessier et al., 1979 ;
	NH ₂ OH.HCl + CH ₃ COOH	Fanfani et al., 1997 ; Dollar et al., 2001
	NH ₂ OH.HCl + HNO ₃ (0,01M)	Perin et al., 1997
Oxydable (liée à la matière organique et aux sulfures)	HNO ₃ (0,02M)+H ₂ O ₂ (30%) (pH 2)+CH ₃ COONH ₄ (3,2M)	Tessier et al., 1979 ; Dollar et al., 2001 ; Perin et al., 1997 ; Fernandez et al., 2000
	HClO ₄ +HNO ₃ (pH2)	Morrison et al., 1987
	Na ₄ P ₂ O ₅ (0,1M)	Lake et al., 1984
	HNO ₃ (0,02M)+H ₂ O ₂ (30%)	Fanfani et al., 1997
Résiduelle	HF+HClO ₄	Tessier et al., 1979 ; Perin et al., 1997
	HCl, HF, HNO ₃	Dollar et al., 2001
	HCl, HNO ₃	Fernandez et al., 2000

Notre protocole s'inspire de celui proposé par Quantin (2001), les réactifs à base de nitrate ayant été substitués aux chlorures pour faciliter les analyses en ICP (figure II-12). Pour chaque fraction, 200 mg de l'échantillon sont placés dans un tube en téflon de 40 mL. Après chaque extraction, les tubes sont centrifugés à 12000 t/min (15000g) pendant 15 minutes et les surnageants sont filtrés à 0,22 µm.

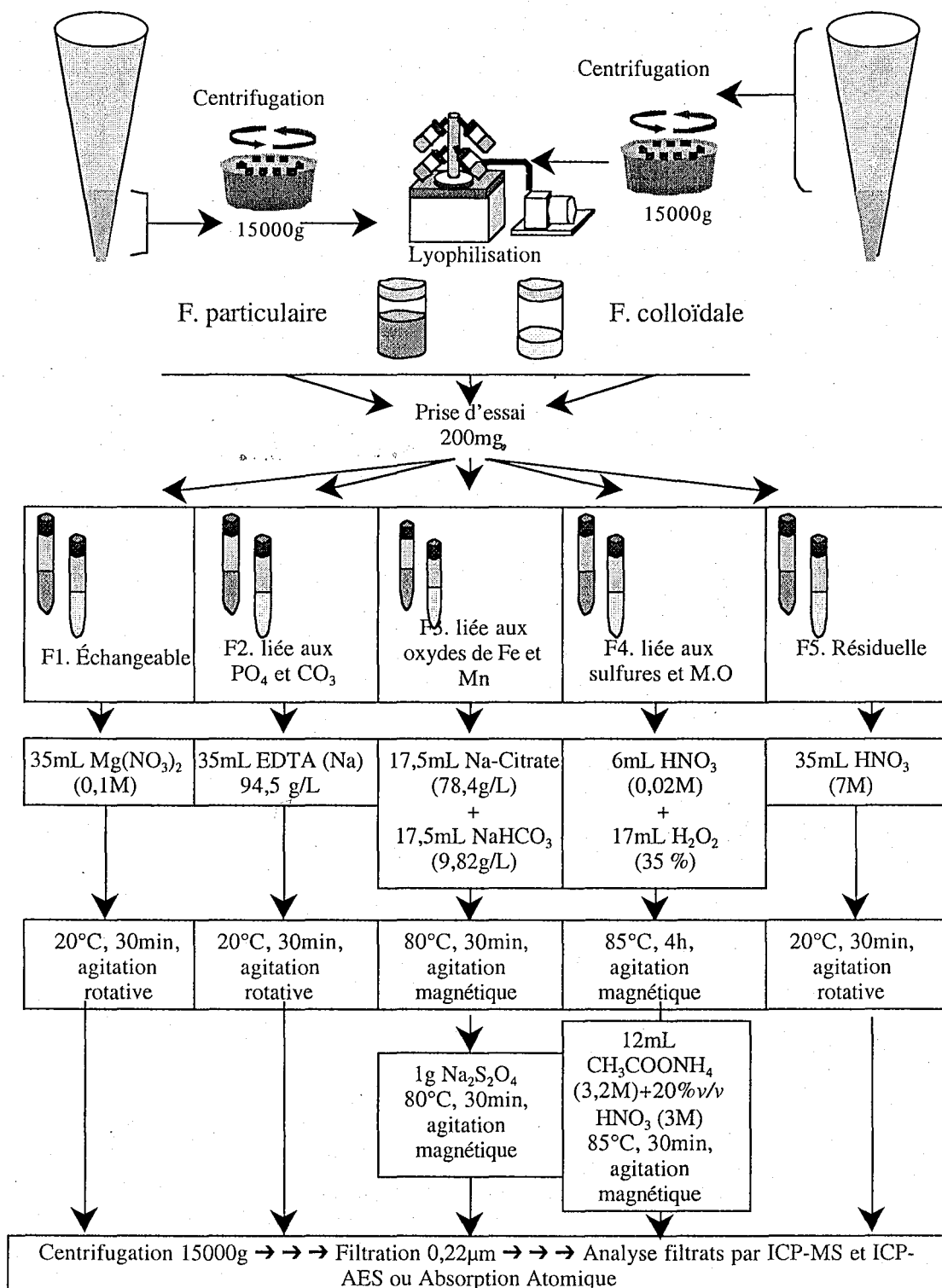


Figure II-12. Protocole d'extraction parallèle des éléments traces dans la phase particulaire et colloïdale

II.2-2-2 Techniques d'analyse

L'ensemble des dosages a été réalisé au Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques dans le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux. Les éléments sont dosés par ICP-MS et ICP-AES (éléments traces et majeurs) et par absorption atomique pour les échantillons qui sont très chargés en sels (figure II-13). La limite de détermination et les incertitudes pour chaque élément sont données dans l'annexe A. Pour l'ICP-MS (Spectromètre de Masse Perkin Elmer 5000), l'échantillon est nébulisé, désolvaté, gazeifié et ses molécules sont cassées en atomes qui sont ionisés par l'excès d'énergie du plasma d'Argon (8 000 à 10 000°C). Les ions excités émettent des radiations caractéristiques qui sont séparées et mesurées par un monochromateur et un photomultiplicateur.

H																			He	
Li	Be																			Ne
Na	Mg																			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt												
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm					
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md					

Figure II-13. Éléments traces analysés dans le cadre de cette étude par ICP-MS, ICP-AES et absorption atomique (SAA).

Pour l'ICP-AES, l'échantillon est introduit dans l'appareil (Spectromètre d'émission Jobin Yvon JY70) par un nébulisateur qui le réduit en un aérosol. Il subit alors une désolvatation, atomisation et ionisation dans un plasma d'argon. Le spectre d'émission résultant est séparé en ses différents composants grâce à un diffracteur. Chaque longueur d'onde est analysée par un capteur spécifique. L'amplification du signal se fait grâce à un photomultiplicateur et l'intensité du signal détermine l'abondance de l'élément mesuré dans l'échantillon.

Dans le cas des fractions (1), (2), et (3), un spectrophotomètre d'Absorption Atomique de flamme (Perkin Elmer 5000) a été utilisé pour doser certains éléments contenus dans des matrices très chargées en sels. Le principe de cette technique analytique est de déterminer l'absorption d'une radiation de longueur d'onde convenable par un gaz d'atomes de l'élément que l'on souhaite doser. Le spectromètre est composé d'un four ou flamme atomiseur

produisant un gaz d'atomes à partir de l'échantillon introduit sous forme liquide, d'une lampe à cathode creuse fournissant le spectre d'émission de l'élément à doser, d'un monochromateur isolant la raie dans le spectre émis par la lampe, d'un détecteur photométrique et d'un amplificateur électronique du signal. Quand l'échantillon est atomisé, désolvaté et gazeifié, ses molécules se cassent en atomes qui vont absorber les radiations caractéristiques émises par une lampe constituée de l'atome à doser. Selon la loi de Beer-Lambert, le photomultiplicateur mesure l'émission de la lampe en absence (I_0) et en présence de l'échantillon à analyser. La détermination de la concentration de l'élément est calculée d'après la relation de Beer-Lambert : $D = \xi l C = \log I_0 / I$, avec D , la densité optique, ξ , le coefficient d'extinction atomique, C , la concentration de l'élément et l est la longueur de la cellule d'absorption.

Pour l'analyse ICP-MS, ICP-AES et AAS, l'étalonnage est effectué dans les matrices utilisées comme extractants pour les cinq fractions.

II.3 TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX USÉES ET DES EAUX PLUVIALES

II.3-1 Traitabilité des eaux par Jar-Test

D'une manière générale, le traitement de clarification d'une eau quelconque consiste à lui ajouter un agent coagulant et ou un agent floculant de façon à obtenir des agrégats sédimentables à partir des matières en suspension. Le mélange est effectué dans un réacteur de géométrie donnée et pour des conditions d'agitation déterminées. À l'échelle du laboratoire, l'opération qui consiste à apprécier la qualité de l'agrégation après décantation, pour des variables telles que quantité de coagulant, pH de la suspension, vitesse d'agitation et temps de contact, s'appelle un jar-test.

II.3-1-1 Les agents coagulants

Deux sels métalliques hydrolysables ont été utilisés comme agent coagulant dans cette étude. Le Clarfer est une solution de chlorure ferrique à 38 % poids, alors que le WAC-HB est une solution préhydrolysée de polychlorosulfate d'aluminium à 8,5 % poids en Al_2O_3 (tableau II-4). Ces deux coagulants nous ont été fournis gracieusement par la société Atofina.

Tableau II-4. Caractéristiques générales du Clarfer et du WAC-HB.

Clarfer	WAC-HB
Formule : $FeCl_3$	Formule générale $Al_n(OH)_mCl_{3n-m-2k}(SO_4)_k$
Couleur : brun foncé	Couleur : jaune pâle
Densité : 1,4 à 20 °C	Densité : 1,17 à 25 °C
Teneur en $FeCl_3$: 38 % poids	Teneur en Al_2O_3 : 8,84 % poids
$[FeCl_3]$: 532 g/L	Ca^{2+} (1,33 %), Cl^- (7,14 %), SO_4^{2-} (1,5 %)

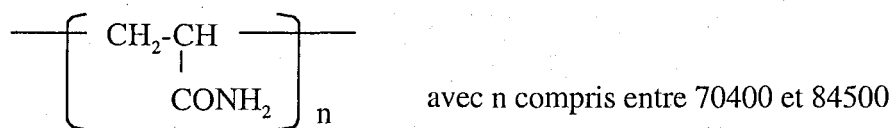
Le chlorure ferrique est très fréquemment mis en œuvre dans le traitement physico-chimique des eaux pluviales. Peu onéreux, il est employé seul (De Cock et al., 1998) ou couplé à un polymère organique (Bridoux et al., 1998). En revanche le WAC-HB se rencontre plus généralement dans le traitement de potabilisation en raison de son coût. Dans les deux cas, l'ajout du coagulant à l'eau induit une hydrolyse du cation métallique qui débouche sur la formation d'espèces polymériques coagulantes (Leprince et al., 1984).

II.3-1-2 Les agents flocculants

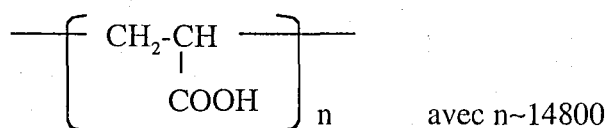
Les flocculants correspondent généralement à des polymères organiques de haut poids moléculaire ($>10^6$ g.mol⁻¹) possédant des groupements réactifs cationiques, anioniques ou neutres. Dans le traitement des eaux pluviales, ces macromolécules sont ajoutées pour accélérer la floculation et la séparation solide/liquide (Adler, 1992 ; Delporte et al., 1995). Dans certains cas, les polymères anioniques semblent les plus adaptés pour le traitement des eaux pluviales (Bernard et al., 1995 ; Lainé et al., 1998), alors que dans d'autres situations, ce sont les polymères cationiques (Yonge and Price, 1997 ; Ødegaard, 1998) (cf. ChI).

Après la coagulation par les sels de fer et d'aluminium, trois polymères ont été utilisés comme flocculant dans cette étude :

- Un polymère neutre, le poly(acrylamide) de poids moléculaire compris entre $5 \cdot 10^6$ et $6 \cdot 10^6$ g. mol⁻¹, fourni par Acros Organics. Le polyacrylamide, stable entre pH 1 et 12, résulte de la polymérisation de l'acrylamide. Sa formule générale est la suivante :



- Un polymère anionique, l'acide polyacrylique, fourni par Aldrich Chemical Company sous forme d'une poudre blanche. Ce polymère de masse molaire $1,08 \cdot 10^6$ g. mol⁻¹ a comme formule générale :



- Un polymère cationique, le FO4650 (commercialisé par SNF-Floerger) qualifié de cationicité très forte dans la notice accompagnant le polymère. Pour des raisons commerciales, sa formule ne nous a pas été communiquée.

Les polymères peuvent se dégrader au cours du temps. La préparation des solutions mères de polymère de concentration 1g/L a donc été effectuée 24 heures avant les expériences de jar-test, afin de préserver leur stabilité et leur efficacité.

II.3-1-3 Le réacteur de mélange

Un réacteur de type pale-bécher est utilisé pour mélanger coagulant et eaux usées/pluviales. Il est composé d'un bécher de 1L sur lequel ont été fixées quatre baffles en plexiglass afin d'éviter la formation d'un vortex à vitesse d'agitation élevée (figure II-14). Le réacteur est muni d'une pale d'agitation rectangulaire située au tiers inférieur du bécher. Cette pale est entraînée par un moteur (Janke & Kunkel RW20 DZM) avec une vitesse de rotation comprise entre 60 et 2000t/min.

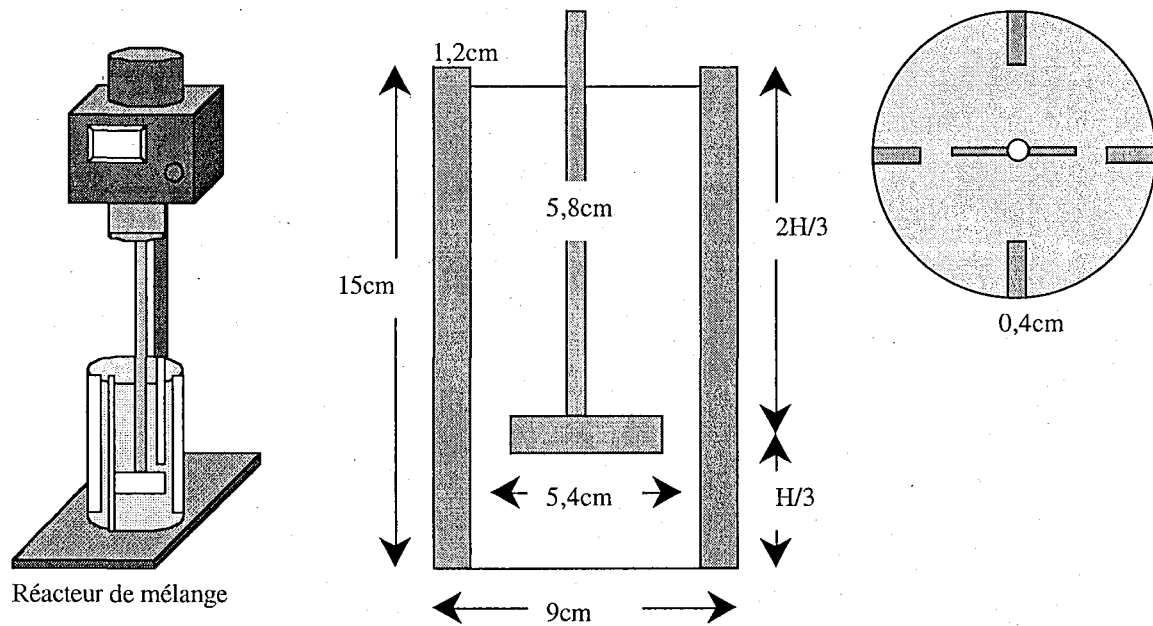


Figure II-14. Description du réacteur de mélange

L'intensité d'agitation dans le réacteur est caractérisée par le gradient moyen de vitesse G déterminé par la relation $G=(P/V\mu)^{1/2}$ (Camp et Stein, 1943), avec P =énergie totale dissipée par le fluide, V =volume du réacteur et μ =viscosité dynamique du fluide. En principe, cette équation n'est rigoureusement valable qu'en un point donné du réacteur ; G représente alors le mouvement relatif de « couches » de liquide parallèles, et donc la rapidité avec laquelle les agrégats qu'elles contiennent sont mis en contact.

Cependant, comme une description ponctuelle des mouvements du fluide est rarement disponible, Camp et Stein ont proposé d'étendre cette expression de G à l'ensemble du volume agité et de définir ainsi un gradient « moyen » de vitesse (Camp et Stein, 1943). Dans notre cas, la vitesse d'agitation a généralement été fixée à 100t/min, ce qui correspond à $G=140s^{-1}$.

II.3-2 Étude des suspensions coagulées

II.3-2-1 Description d'un essai

Dans la pratique, un essai se déroule de la façon suivante : un litre de l'eau à clarifier (eau usée ou eau pluviale) est placé dans le réacteur de mélange dont la vitesse de rotation est ajustée à 100t/min. Une quantité donnée de coagulant est alors ajoutée à l'aide d'une micropipette avec un temps d'injection inférieur à 2 secondes. Après 20 minutes d'agitation, la suspension coagulée est mise à décanter dans un cône de Imhoff pendant 30 minutes. Dans le cas où l'agrégation est complétée par l'ajout de polymères, cet ajout intervient 10 minutes après l'addition des coagulants et le mélange se poursuit pendant 10 autres minutes supplémentaires. La turbidité résiduelle, le pH, la conductivité du surnageant (prélèvement de 50mL à l'aide d'une seringue à bout recourbé à 3 cm sous la surface libre) et le volume de sédiment obtenu sont alors mesurés. La figure II-15 résume l'ensemble des opérations de caractérisation effectuées sur le surnageant, le flocs, et le sédiment obtenu après décantation.

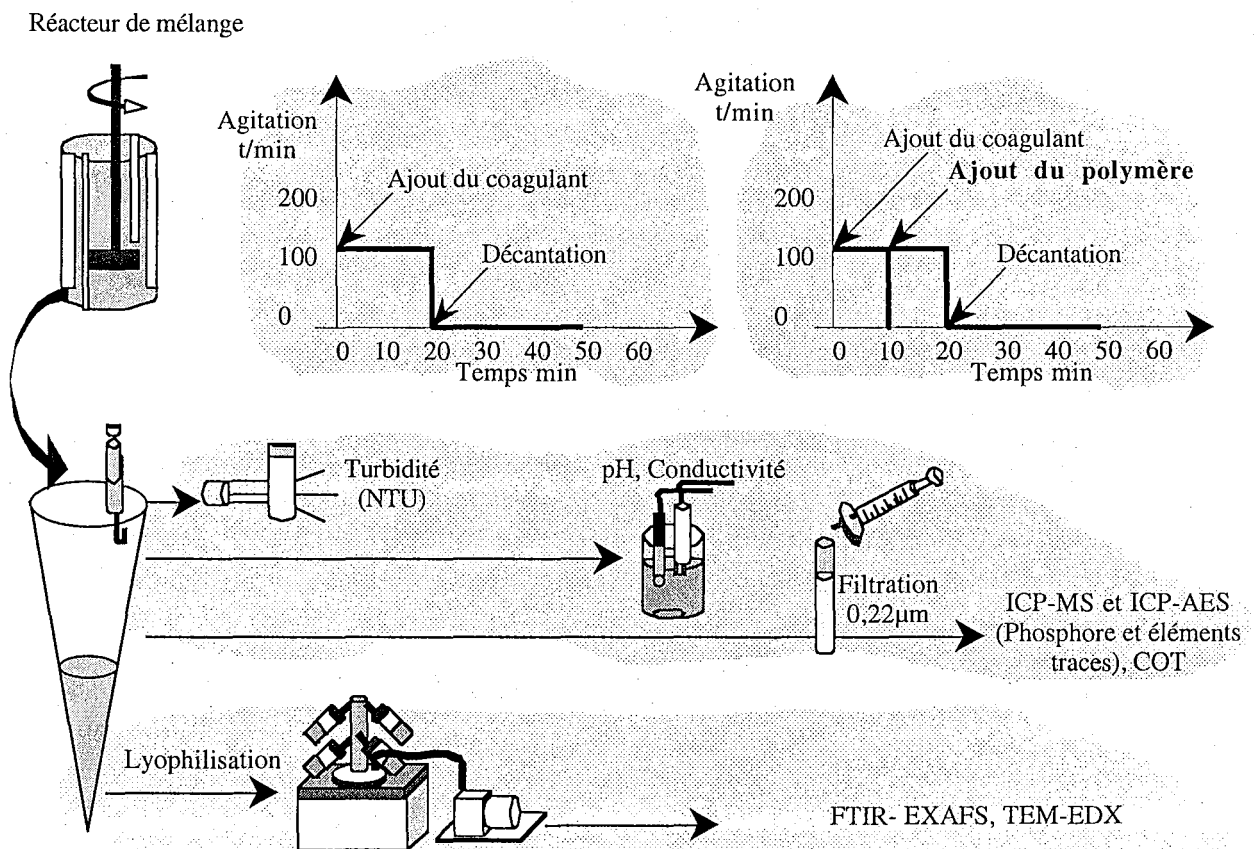


Figure II-15. Protocole de clarification des eaux usées et des pluviales.

Une partie du surnageant prélevée pour la mesure de la turbidité résiduelle est filtrée à 0,22µm pour la détermination du carbone organique dissous (COD). Le COD est obtenu par mesure en spectroscopie infrarouge du gaz carbonique dégagé après oxydation thermique à 900°C des particules carbonées de la suspension (Dohrmann190). La solution analysée est préalablement acidifiée pour éliminer les carbonates et l'appareil est étalonné par une solution de phtalate. Le surnageant filtré est également utilisé pour la détermination du phosphore et des éléments traces par ICP-MS et ICP-AES.

II.3-2-2 Caractérisation des floccs formés

II.3-2-2-1 Mobilité électrophorétique

L'étude de la mobilité électrophorétique des floccs permet d'apprécier l'importance de la neutralisation des charges des colloïdes de l'eau pluviale/eau usée par les espèces coagulantes. Les mesures ont été effectuées en utilisant le Zetaphorémètre III (SEPHY).

Cet appareil est constitué d'une cellule plate et de deux électrodes permettant d'induire un déplacement des particules colloïdales par application d'une différence de potentiel. Dans la couche voisine des parois, le phénomène d'électro-osmose implique un entraînement du liquide. Ce déplacement n'a lieu qu'au voisinage des parois, mais de proche en proche, il se communique à la totalité de la solution. La cellule étant fermée aux extrémités, le liquide qui se déplace à proximité des parois revient dans le sens opposé au milieu de la cellule. Le débit à travers une section de la cellule étant nul. Il existe deux plans stationnaires, dans ces deux plans, la vitesse du liquide est nulle et le déplacement des particules représente leur mobilité électrophorétique. Les mesures sont effectuées dans l'un des deux plans stationnaires grâce à un microscope à très faible profondeur de champ et avec un faisceau laser horizontal.

Pour avoir un nombre suffisant de particules à mesurer, 400mL du surnageant a été centrifugé à 4000t/min pendant 5 minutes dans une centrifugeuse Eppendorf 5804. Le culot a ensuite été redispersé et concentré dans 20mL du surnageant centrifugé qui est introduit dans la cellule du Zétaphorémètre. La vitesse des particules localisées dans le plan stationnaire est déterminée par analyse vidéo de différentes images obtenues à des intervalles de temps fixe.

II.3-2-2-2 Étude de la taille des agrégats

L'évolution de la distribution en taille des agrégats formés lors du processus de coagulation a été étudiée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer (Malvern Instruments Ltd.). Le fonctionnement du granulomètre est représenté d'une façon schématique dans la

figure II-16. Les particules présentes dans la cellule de mesure sont soumises à un faisceau laser produit par une source Hélium-Néon ($\lambda=630\text{nm}$, Puissance= 2mW). Ces particules diffractent la lumière suivant un angle de diffraction inversement proportionnel à leur diamètre. Les faisceaux transmis et diffractés sont collectés par une lentille et focalisés sur un détecteur situé dans le plan focal de la lentille. Ce détecteur est composé de 32 photodiodes disposées sur des arcs séparant 32 classes de taille. Une focale de 300 mm, permettant la mesure de particules de taille comprise entre 1,2 et 600 μm , a été utilisée pendant cette étude. Un logiciel pilote assure l'alignement des différents éléments sur l'axe optique avant les mesures et permet la soustraction des bruits de fond des signaux lumineux parasites.

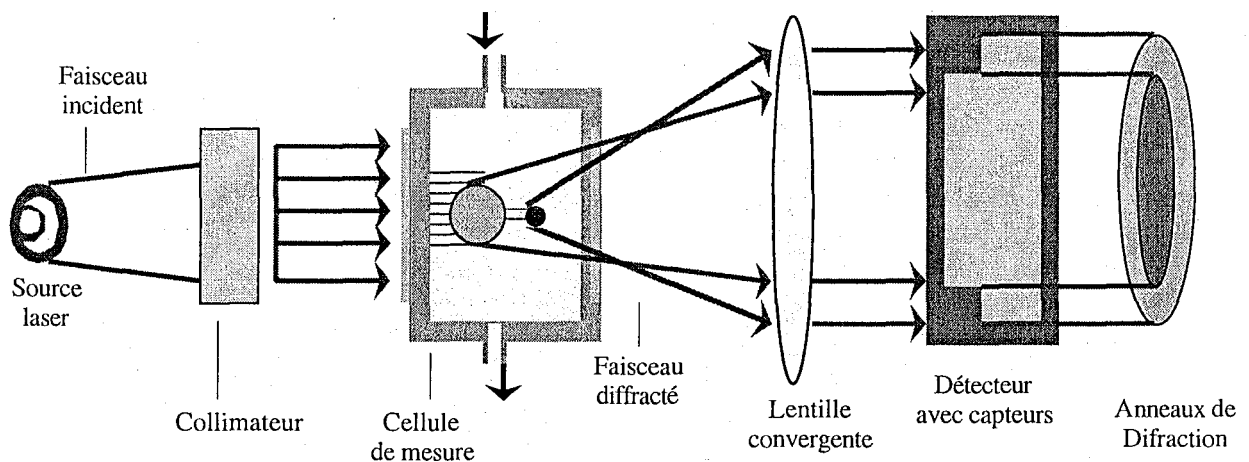


Figure II-16. Schéma de fonctionnement du granulomètre.

La distribution en taille des agrégats est calculée à partir de la lumière diffractée et de l'angle de diffraction en se basant sur la théorie de Fraunhofer. Celle-ci détermine l'énergie diffractée par une particule en l'assimilant à un disque plat et opaque à la lumière (Weiner, 1984). D'après cette théorie, l'énergie diffractée sur une portion annulaire du détecteur par une particule de rayon r s'écrit (Weiner, 1984) :

$$L_{s1,s2} = C \pi r^2 \{ [J_0^2(x) + J_1^2(x)]_{s1} - [J_0^2(x) + J_1^2(x)]_{s2} \} \text{ avec } x = 2 \pi r s / \lambda f$$

avec J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel d'ordre zéro et d'ordre 1; s_1 et s_2 désignent les rayons de l'anneau délimitant la photodiode considérée; C est une constante qui dépend de la sensibilité du détecteur et de la puissance de la source laser; πr^2 correspond à la surface projetée de la particule sur le plan de détection; f est la longueur focale de la lentille, s est le rayon de l'anneau. Pour une suspension de N particules identiques, l'expression précédente est simplement multipliée par N , et lorsque ces N particules se distribuent en M classes de tailles différentes, la quantité de lumière recueillie par la photodiode est donnée par la relation :

$$L_{s1,s2} = C \pi \sum_i N_i r_i^2 \{ [J_0^2(x_i) + J_1^2(x_i)]_{s1} - [J_0^2(x_i) + J_1^2(x_i)]_{s2} \}$$

À chaque photodiode du détecteur correspond une équation de ce type. La répartition en taille des agrégats est obtenue en minimisant par itérations successives la différence aux moindres carrés entre l'énergie lumineuse diffractée par une distribution en taille hypothétique et l'ensemble des 32 $L_{s1,s2}$ mesurés par le détecteur.

La figure II-17 décrit le dispositif expérimental de mesure de la taille des floccs en suspension. Les suspensions sont agitées dans le réacteur de mélange. Celui-ci est relié à la cellule de mesure par l'intermédiaire de tubes de transport (Tygon Flexible Tubing) de 4,6 mm de diamètre intérieur. Une pompe péristaltique (Cole Palmer Instruments Co.) placée en aval de la cellule de mesure, assure la circulation des floccs formés dans le réacteur.

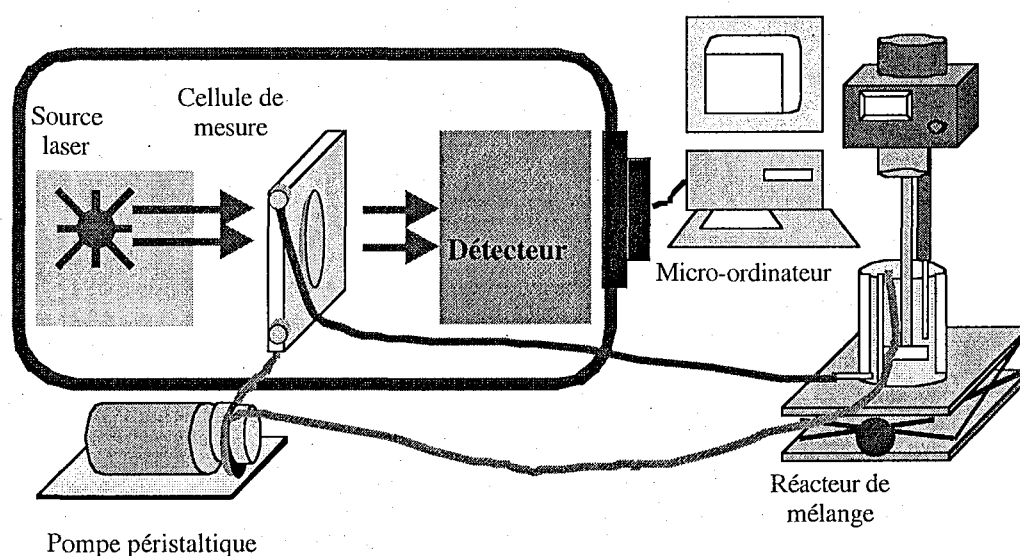


Figure II-17. Dispositif expérimental de mesure de la taille des floccs.

Lartiges (1994) a montré que les variations de taille mesurées par le granulomètre reflètent correctement les phénomènes d'agrégation qui se produisent dans le réacteur. Ainsi, la coagulation de montmorillonite sodique par le chlorure de calcium a révélé qu'un changement de taille de floccs est induit par le changement du régime d'agitation dans le réacteur et ce changement est plus important que celui apporté aux agrégats lors du transport par la pompe péristaltique (Kemoun et al., 1997). Dans cette étude, le débit de la pompe (55mL/min), la longueur (16cm) et le diamètre du tube de transport (0,46cm) ont été les mêmes que ceux utilisés dans l'étude sur l'agrégation des boues activées faites par Chaignon et al. (2002).

La figure II-18a montre les distributions granulométriques des floccs formés après la coagulation par le chlorure ferrique d'une suspension d'eau usée. Les distributions des courbes de répartition en taille sont monomodales, non symétriques et peuvent être déduites les unes des

autres au moyen de simples translations sur l'axe des abscisses. Grâce à ces propriétés, le D_{50} , diamètre pour lequel 50 % des floccs ont un diamètre inférieur, peut être déduit de ces courbes.

Ainsi, l'évolution de D_{50} en fonction du temps pour une vitesse d'agitation donnée (100 t/min) peut être déterminée (figure II-18b). Sur cette figure, on peut observer l'augmentation linéaire de D_{50} en fonction du temps. Cette augmentation correspond à la croissance des floccs après l'ajout du coagulant. En conservant le même régime d'agitation, elle est suivie par une phase de stabilisation de taille. Le passage de la phase de croissance à la phase de stabilisation de taille est marqué par le D_{50} maximal. Dans la phase de croissance, la taille des floccs augmente linéairement suivant une droite d'équation $D_{50}=kt$ où k représente la vitesse d'agrégation.

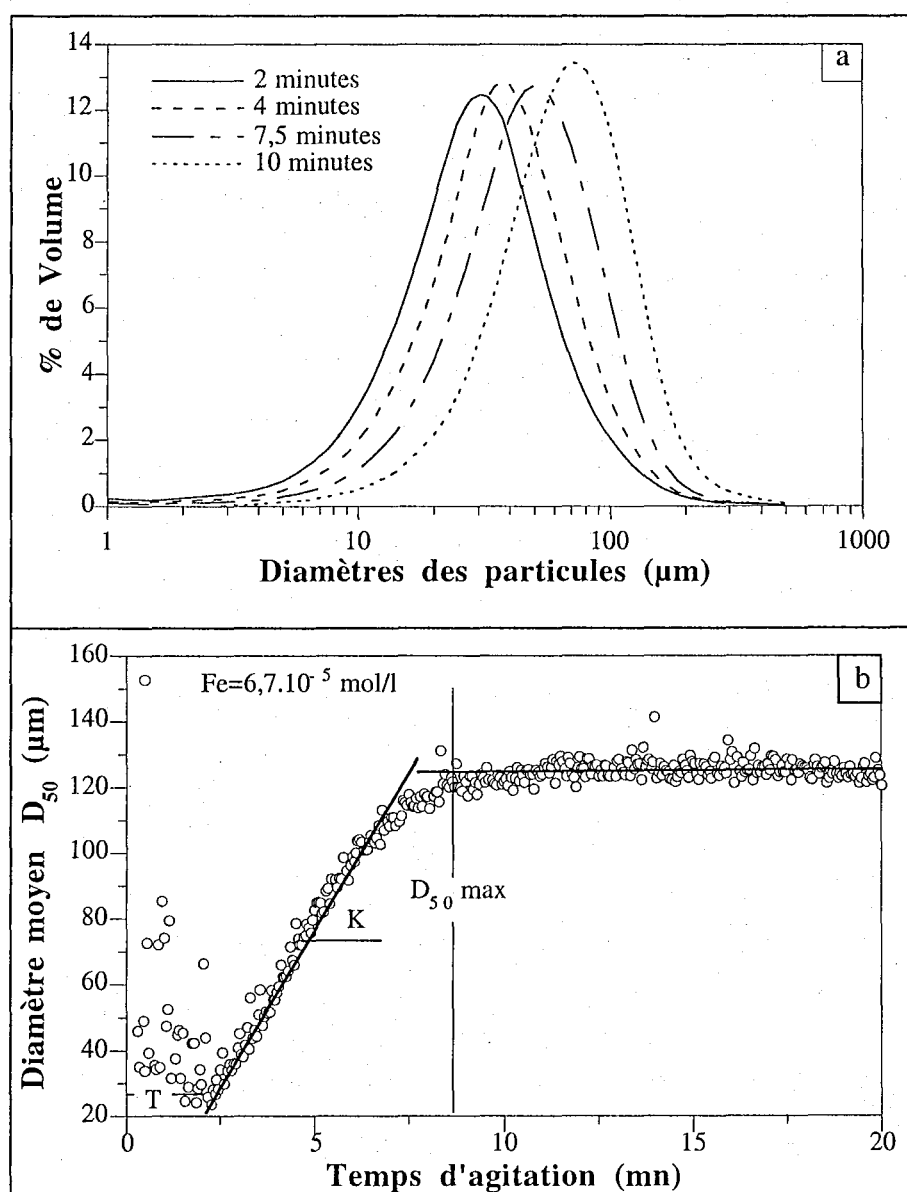


Figure II-18. a) Distributions monomodales des agrégats d'eau usée coagulée avec $3,35 \cdot 10^{-5}$ mol/L de $FeCl_3$. b) Évolution de D_{50} des floccs d'eau usée en fonction du temps d'agitation.

II.3-2-3 Caractérisation des sédiments coagulés

Les sédiments coagulés sont lyophilisés puis caractérisés par une série d'analyses spectroscopiques pour évaluer les interactions entre les matières coagulées et les coagulants. Dans ce but, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à transmission, la microanalyse EDX et la spectrométrie d'absorption X ont été utilisées.

II.3-2-3-1 La spectroscopie infrarouge

Dans cette étude, la spectroscopie infrarouge a été utilisée dans le but d'identifier la nature des différents groupements fonctionnels et de déceler d'éventuelles modifications spectrales lors de leurs réactions avec les coagulants. Les analyses sont faites en transmission, c'est-à-dire que le faisceau infrarouge est collecté par le détecteur après avoir traversé l'échantillon. L'appareil utilisé est un interféromètre à Transformée de Fourier BRUKER IFS 55 et les mesures sont réalisées par un détecteur DTGS. Un point est enregistré tous les 4 cm^{-1} . Les autres points sont obtenus par interpolation suite à la transformée de Fourier. Pour l'analyse infrarouge, des pastilles sont préparées par dilution de 2 mg des sédiments lyophilisés dans 100 mg d'une matrice non-absorbante de KBr.

Les atomes et groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ces atomes ou groupements entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectrométrie infrarouge consiste alors à décrire les quantités d'énergies absorbées en fonction de la longueur d'onde. Elle est applicable aux solides amorphes et cristallisés et est sensible aux éléments de faible masse atomique.

Les vibrations des liaisons (ou bandes d'absorption) rencontrées sont de deux types : les vibrations d'élongation ou de valence (stretching) notées (ν) et les vibrations de déformation (bending). Les vibrations d'élongation peuvent être symétriques ou asymétriques. Elles se trouvent dans la zone du spectre IR entre 4000 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Les vibrations de déformation se produisent soit dans le plan ou hors du plan et constituent la région du spectre comprise entre 1600 cm^{-1} et 600 cm^{-1} .

II.3-2-3-2 Détermination de l'environnement local des atomes de fer par spectrométrie d'absorption X

La spectrométrie d'absorption X est une méthode qui apporte des informations importantes sur l'environnement atomique (nature et distances), la coordinence et le degré d'oxydation d'un élément absorbant. Les deux domaines caractéristiques d'un spectre d'absorption X sont : le domaine XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) composé du pré-seuil et du seuil et le domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) entre 50 et 1000 eV. Le principe et l'interprétation des données EXAFS sont détaillés dans l'annexe B.

Cette méthode a été utilisée sur les sédiments lyophilisés au seuil K du fer pour déterminer l'environnement et la structure locale des espèces coagulantes de fer. Les expériences ont été effectuées au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE-Orsay) sur la ligne D44 alimentée par un rayonnement synchrotron fourni par l'anneau de stockage DCI (figure II-19).

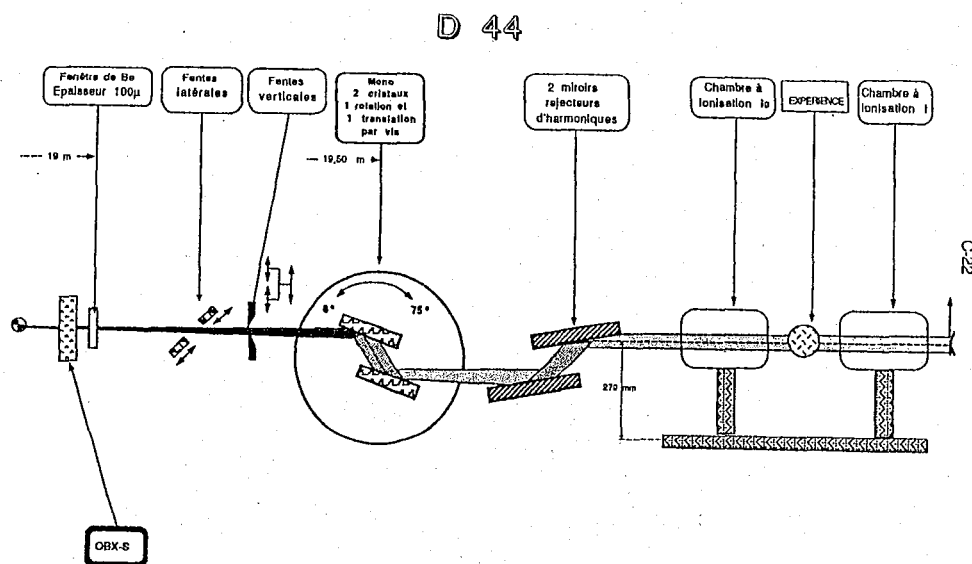


Figure II-19. Schéma de principe de fonctionnement de la ligne D44.

Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles d'environ 75 mg. Après avoir homogénéisé une quantité donnée de l'échantillon brut (20 à 30 mg) avec 45 à 55 mg d'une substance non absorbante (Cellulose), le mélange est placé dans un moule pour être comprimé à l'aide d'une presse hydraulique (9 bars). La pastille formée est placée dans un cache-diapositive avec du scotch-captan et elle est ensuite fixée perpendiculairement au faisceau de rayons X.

CHAPITRE (III)

**IDENTIFICATION DES
PORTEURS DES ÉLÉMENTS
TRACES DANS LES RÉSEAUX
UNITAIRES EN TEMPS SEC ET
EN TEMPS DE PLUIE**

**TRACE ELEMENT CARRIERS IN COMBINED SEWER
DURING DRY AND WET WEATHER:
AN ELECTRON MICROSCOPE INVESTIGATION**

A.G. El Samrani*, B. S. Lartiges^{*(a)}, J. Ghanbaja[‡], J. Yvon*, A. Kohler[‡]

*Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM-ENSG) Pôle de l'Eau
15, Avenue du Charmois –BP 40 – 54 501 Vandœuvre, FRANCE

‡ Université Henri Poincaré - Service Commun de Microscopie Electronique
BP 239. 54 500 Vandœuvre Cedex, FRANCE.

E-mail: Bruno.Lartiges@ensg.inpl-nancy.fr

(a) To whom correspondence should be addressed

ABSTRACT

The nature of trace element carriers contained in sewage and combined sewer overflow (CSO) was investigated by TEM-EDX-Electron diffraction and SEM-EDX. During dry weather, chalcophile elements were found to accumulate in sewer sediments as early-diagenetic sulfide phases. The sulfurization of some metal alloys was also evidenced. Other heavy metal carriers detected in sewage include metal alloys, some iron oxihydroxide phases and neoformed phosphate minerals such as anapaite. During rain events, the detailed characterization of individual mineral species allowed to differentiate the contributions from various specific sources. Metal plating particles, barite from automobile brake, or rare earth oxides from catalytic exhaust pipes, likely originated from road runoff, whereas PbSn alloys and lead carbonates were attributed to zinc-works from roofs and paint from building siding. Soil contribution was traced by the presence of clay minerals, iron oxihydroxides, zircons and rare earth phosphates. However, the most abundant heavy metal carriers in CSO samples were the sulfide particles eroded from sewer sediments. The evolution of relative abundances of trace element carriers during a single storm event, suggests that the pollution due to the "first flush" effect mainly results from the sewer stock of sulfides and previously deposited metal alloys, rather than from urban surface runoff.

Keywords

Heavy metal, Speciation, Runoff, Storm water, Combined sewer overflows, SEM, TEM, EDX.

INTRODUCTION

The impact of combined sewer overflows (CSO) upon quality of receiving aquatic systems is a major concern in environmental protection. In most cases, the pollution issued from CSO exceeds annual discharges from factories and sewage plants (Bedient et al., 1978; Ellis and Hvitved-Jacobsen, 1996). Contaminants in CSO are derived from a number of sources. Thus, materials from wet and dry atmospheric deposition, traffic-related activities (tire wear, vehicle brake emissions, fluid leakages), or released from roofs and building siding, may be flushed by rainfall and collected in the municipal sewer system (Mason et al., 1999; Davis et al., 2001). In addition, sewage and sewer-deposited material can also represent a significant contribution to CSO pollutant load (Gromaire et al., 2001).

Early work has focused on estimating the relative contributions of specific sources to CSO pollutant load in terms of total amount of heavy metals, hydrocarbons, nutrients... (Chebbo et al., 1995; Lee and Bang, 2000). However, this approach only provides a rough assessment of contaminant mobility and bioavailability in receiving waters, since pollutant behavior is mainly governed by its speciation (Morrison and Revitt, 1987; Florence et al., 1992; Perin et al., 1997). Indeed, heavy metals may be present under numerous physicochemical forms such as soluble, adsorbed on mineral surfaces, complexed with organic matter, precipitated or entrapped in mineral phases. Exchangeable forms are usually considered as immediately bioavailable species (Morrison and Revitt, 1987). The partitioning of metal contaminants between specific forms is classically determined using sequential extraction methods (Tessier et al., 1979; Lake et al., 1984; Serne, 1975). Thus, sorbed metal ions, metals associated with carbonates, iron and manganese oxihydroxides, sulfides, can be distinguished by adding appropriate reagents to the sample. Such procedures have been applied to separate CSO contributors such as street deposits (Morrison and Revitt, 1987), roof deposits (Förster, 1996), gully pot solids (Morrison et al., 1989; Butler et al., 1995) and combined sewer suspended solids of dry and wet weather (Gromaire et al., 2001).

However, it is now recognized that metal fractions obtained by selective chemical extraction procedures are only operationally defined, as incomplete dissolution of the target phase, dissolution of nontarget species, incomplete removal of dissolved species due to readsorption or precipitation, may occur (Ostergren et al., 1999; La Force and Fendorf, 2000). Furthermore, such speciation does not identify with certainty the various phases that may contain heavy metals. An alternative approach is to use microscopy techniques such as Transmission (TEM) and Scanning (SEM) electron microscopies combined with energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX). TEM-EDX-Electron diffraction and SEM-EDX

observations in Backscattered Electron Imaging mode allow direct determination of heavy metal occurrences and provide combined data on both mineralogy and texture of heavy metal carriers (de Boer and Crosby, 1995; Zaggia and Zonta, 1997; Buatier et al. 2001). Such information is essential for the description of trace element cycles in urban environment (Zaggia and Zonta, 1997). Knowledge of heavy metal-bearing species can also be useful to improve the management of sludges retained in detention basins or generated during physicochemical treatment of CSO. The aim of the present study was then to evaluate the use of TEM-EDX and SEM-EDX for determining the nature of heavy metal carriers contained in sewage and CSO.

EXPERIMENTAL SECTION

Study site

Samples (sewage and combined sewer overflow) were taken from the sewer pipe "Libération", up-stream Boudonville detention basin (figure 1). Boudonville watershed lies in the North West part of the city of Nancy (France) on the left bank of Meurthe River. The catchment area receives runoff from 246 ha of urban surfaces, both residential and commercial areas (~ 20000 inhabitants), and is essentially drained with a combined sewer system (Marchand et al., 1993).

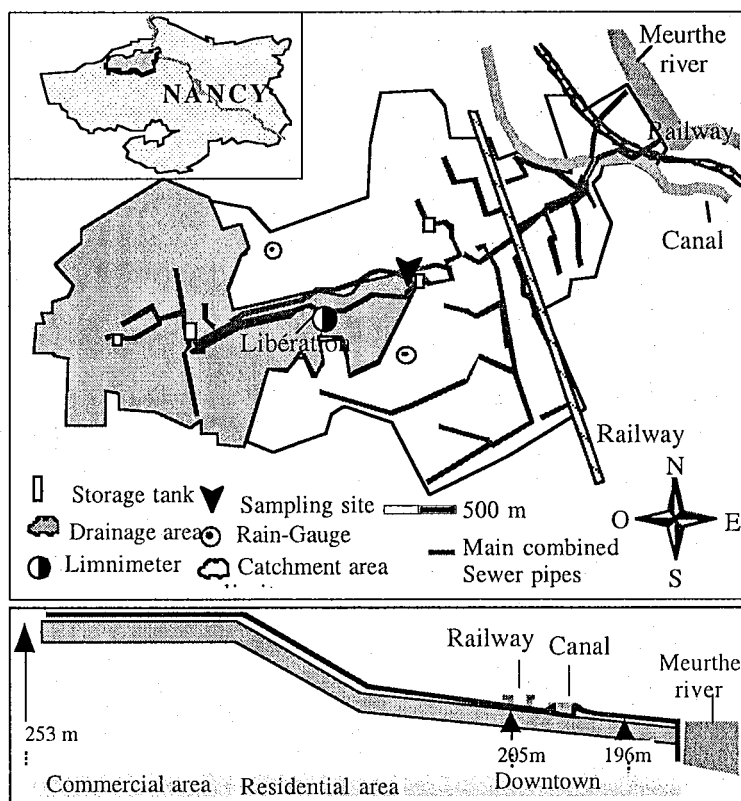


Figure 1. Study site location and map of Boudonville catchment area.

The average slope of the watershed is 0.034m/m with about 40 % of impervious surface. To prevent flooding at the lower part of the watershed during storm events, three detention tanks have been built. In consequence, Boudonville watershed has been equipped with 8 rain-gauges and 20 limnimeters, and has been used as an experimental catchment area for hydraulic and pollution transport studies for the past two decades (Marchand et al., 1993; Laurensot, 1998). In this study, data of "Libération" limnimeter and of 2 rain-gauge stations close to the sampling site, were graciously provided by Service Hydraulique of Nancy Urban Community.

Sample collection and preparation

Dry and wet weather flows (weak intensity rain events of long duration and storm events), were collected between June 2001 and April 2002. Samples, taken from the sewer using either a 1L chemo-sampler (Fisher Scientific) or a peristaltic pump (Delasco "Z" - flow rate ~ 5 L/min) (fig. 2a), were collected in 10L polyethylene jerrycans, transported to the laboratory and processed in the first h after sampling.

The preparation procedure is schematized in figure 2b. After gentle over-end agitation of jerrycans, 1 L samples of raw water were taken and allowed to settle in Imhoff cones for two hours. This sedimentation time was selected to mimic large particle removal in conventional depollution tanks (Michelbach and Weib, 1996). It allows to separate a "settleable fraction" from a "suspended fraction". The "settleable fraction" was centrifuged at 12000 rpm (~15000g) for 20 minutes (Beckman -L8-55M), and the sediment thus obtained was recovered and freeze dried (Virtic-Sentry). The "suspended fraction" was filtered without stirring through a 0.45 µm pore size Nuclepore membrane (polycarbonate - diameter 60 mm), and the filter was air dried at room temperature.

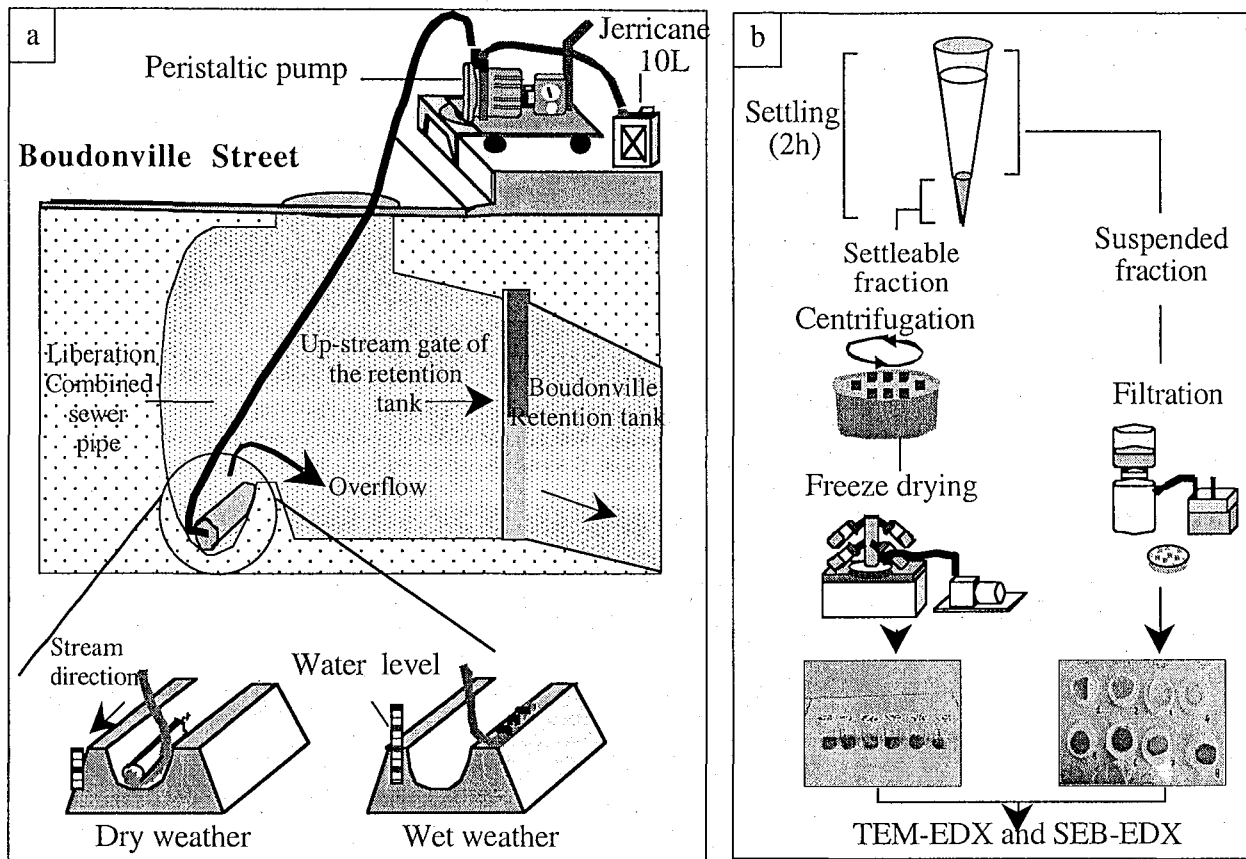


Figure 2. Schematics of (a) sampling procedure and (b) sample preparation.

Trace element speciation by electron microscopy

Electron microscopy observations were performed with a Philips CM20 TEM (200 keV) coupled with an EDAX energy dispersive X-ray spectrometer (EDX), and with a S-2500 Hitachi SEM equipped with a Kevex 4850-S EDX. Trace element carriers were identified from elemental analysis of individual particles. Stoichiometric ratios were first calculated from atomic percentages given by EDX spectra, and then compared with known mineralogical compositions. Electron diffraction patterns provided by TEM were also used to specify the crystal structure of particles.

About 1250 mineral particles from samples of sewage, weak rain events, and storm events (table 1), were examined over the period of study (800 SEM-EDX spectra and 450 TEM-EDX spectra). For TEM imaging and microanalysis, the sample was re-suspended in ethanol under ultrasonication, and a drop of suspension was evaporated on a carbon-coated copper grid (EuroMEDEX, Mesh200-Car#CF200CU). A spot size of about 70nm was used to

record EDX spectra with a counting time of 40seconds. EDX calibration standards were run to obtain quantitative analyses of major and trace elements with a detection limit of about 100 ppm.

Table 1. Sampling dates and corresponding physicochemical characteristics of sewage and CSO during storms and weak rain events.

	Date (M/D/Y)	Suspended solids (mg/L)	Volatile solids at 550°C (mg/L)	pH	Alkalinity (meq/L)
Sewage (<i>Dry weather</i>)	06-03-2001	785	523	7.63	1.51
	10-30-2001	980	590	7.58	1.70
	02-28-2002	835	562	7.35	1.61
	04-18-2002	910	540	7.84	1.68
CSO (<i>weak rain event</i>)	03-08-2001	165	98	6.10	0.12
	09-19-2001	147	89	6.15	0.14
	10-23-2001	255	155	6.40	0.18
	02-25-2002	185	103	6.10	0.16
CSO (<i>storm event</i>)	05-14-2001	595	434	6.92	0.34
	07-06-2001				
	<u>Local time</u> 19h30min	750	410	7.32	1.44
	19h37min	820	600	7.39	1.18
	19h42min	840	470	7.44	0.54
	19h45min	910	560	6.75	0.46
	20h07min	650	380	7.02	0.54
	20h15min	540	320	5.95	0.34
	20h21min	720	420	6.00	0.24
	08-30-2001	1275	1055	6.32	0.32

Samples for SEM-EDX examination were sprinkled onto 2 cm² plates and carbon vaporized. Backscattered electron imaging (BEI) was used to locate the particles of interest. In that mode, brightness is related to the average atomic number of materials, and the mineral particles appear as bright spots within the organic matrix of sediment. The relative abundance of a given trace element carrier can then be assessed by conducting systematic microanalysis of bright spots. It should nevertheless be noted that this procedure largely overlooks mineral phases with low-atomic-number elements such as clays and carbonates. Statistics were

conducted on about 100 trace element carriers identified per event. In order to increase the emission of backscattered electrons, the SEM microscope was generally operated with a beam current of 3 pA and an accelerating voltage of 20 kV (analysed microvolume of about $6 \mu\text{m}^3$). However, to improve the quantification of low atomic number elements, EDX analysis was sometimes carried out at an accelerating voltage of 10 kV (sampling volume of $3 \mu\text{m}^3$).

RESULTS AND DISCUSSION

1. Trace element speciation in sewage.

Typical electron micrographs and corresponding EDX spectra of trace element carriers found in sewage are illustrated in figure 3. Particles of anthropic origin such as metallic alloys were easily recognized (fig. 3a-b). The ternary alloy of chemical composition (Fe $70 \pm 0.7\%$, Ni $14.4 \pm 1.5\%$, and Cr $15.5 \pm 1\%$) identifies stainless steel which is used in a variety of outdoor and indoor materials such as kitchen utensils or wall claddings (Kumar et al., 1994; Wallinder et al., 2002). The flake morphology of the particle in figure 3a suggests removal under corrosive conditions (Wallinder et al., 2002). Particles containing Ni (61%), Fe (18%), and Cr (21%), associated with uses such as electrical resistances or thermocouple materials (Marucco, 1995), were also observed. Pb-Sn alloys (fig. 3b), generally used for soldering in zinc-works, pyrophyllite particles carrying Zn (2-3 %), probably originating from cosmetic products, provide other examples of heavy metal carriers directly related to human activity. Titanium oxides of various stoichiometry (TiO_2 rutile and anatase, TiO , and Ti_2O_3) used as pigments, and zeolites present in washing powders, were also frequently found in sewage samples but always devoid of trace elements.

In contrast, mineral particles such as anapaite ($\text{Ca}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), readily identified in TEM (fig. 3c), are likely formed within the sewer system. Indeed, this phosphate mineral is characteristic of slightly alkaline/reducing conditions, and is frequently detected in brackish and freshwater sediments (Stamatakis and Koukouzas, 2001). Anapaite particles were found to entrap zinc traces in their structure. Other phosphate species identified in sewage samples, include whitlockite $(\text{Ca,Mg})_3(\text{PO}_4)_2$, and apatite $(\text{Ca}_{5-x/2}\text{Y}_{x/2})(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{CO}_3)_x$. Even though apatite has been reported to regulate heavy metal concentration in natural environments (Chen et al., 1997), neither phases carried trace elements. In addition, fluoride or chloride substitutions were never detected in the apatite structure.

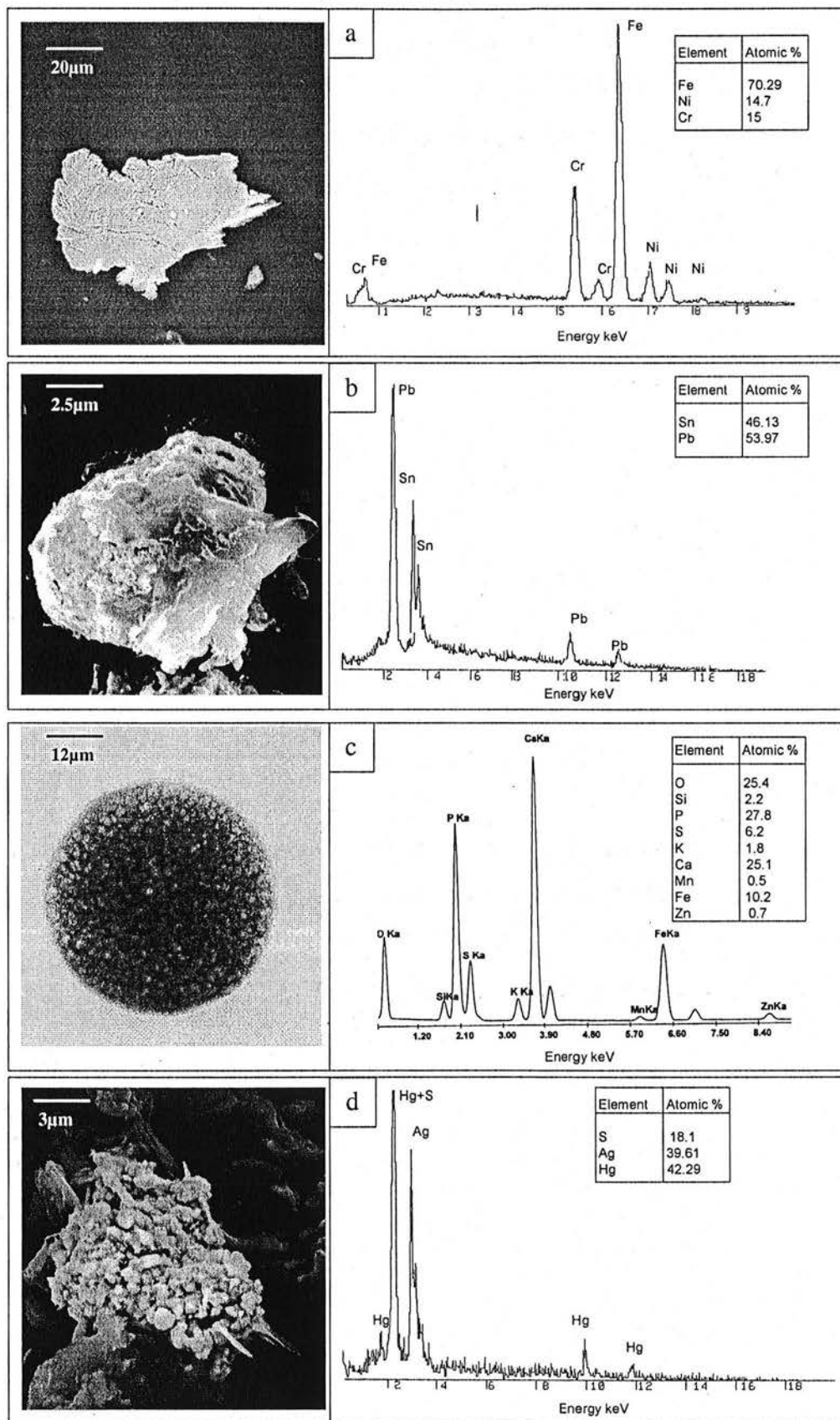


Figure 3. Electron micrographs and corresponding EDX spectra of heavy metal carriers found in sewage. (a) BEI of stainless steel particle. (b) BEI of a Pb-Sn alloy. (c) TEM image of anapaite. (d) SEI of a sulfurized amalgam particle.

Sulfide particles found in sewage should also correspond to neoformed species. For instance, figure 3d shows an electron micrograph of a binary sulfide of silver and mercury. The EDX spectrum reveals a non-stoichiometric relationship between Ag, Hg, and S, characterized by a pronounced deficit in S. Some sulfur release under the electron beam may occur during analysis, and could account for such a deficit. However, the agglomerate aspect of the particle and the Ag/Hg association are reminiscent of dental amalgam (Chern Lin et al., 2002; Acciari et al., 2001). As Ag and Hg are known to present a strong affinity for sulfur (Hesterberg et al., 2001), the observed particle could correspond to the transformation within the sewer of a piece of dental amalgam with fixation of reduced sulfur under anaerobic conditions. Another sulfide particle containing Hg, Ag, Cu, and Sn, could similarly be derived from the sulfurization of a dental amalgam. However, the most common metal sulfide minerals in sewage were monosulfides of Fe, Zn, and Pb, with some binary sulfides of Zn-Fe and Cu-Fe. In natural sediments, sulfide formation is usually associated with bacterial sulfate reduction, H₂S thus produced subsequently reacting with Fe²⁺ and trace metals (Morse et al., 1987; Herbert Jr. et al., 1998; Taillefert et al., 2000). As anoxic conditions are often encountered in stagnant portions of the sewer system (Hvitved-Jacobsen et al., 1995; Butler et al., 1995), precipitation of sulfide species can then be expected.

Iron oxides and oxihydroxide particles such as goethite, hematite, and maghemite, were frequently identified in dry weather. Although such minerals are generally considered as potential sinks for heavy metals (Bellanca et al., 1996; Fanfani et al., 1997), EDX spectra revealed that less than one third of iron oxides found in sewage were carriers of trace elements such as Cr, Cu, and Zn.

2. Trace element speciation in CSO (wet weather).

Both sewage and surface runoff contribute to CSO. Runoff sources of trace elements include wet and dry atmospheric deposition, and specific release from urban surfaces such as highways (tires, automobile brakes), roofs and building siding, and from soil surfaces (garden, outcrops) (Mason et al., 1999; Davis et al., 2001). Resuspension of sewer sediment has also been demonstrated to represent a significant contaminant input (Gromaire et al., 1998; 2001). As shown in figures 4, 5, and 6, mineral particles from these various sources can be identified in CSO.

Contribution from urban surfaces

Particles of barium sulfate, 10 to 20 μm in size, were frequently observed in wet weather samples (fig. 4a). The electron diffraction pattern revealed crystallisation in an orthorhombic lattice, thus identifying barium sulfate particles as barite. Among the potential sources of barite in urban environment, automobile brake (inset of fig. 4a) and road paint are the most likely in wet weather. Barite particles would then originate from road runoff.

Micron size W-Cr-Co carbide granules (fig. 4b) are also probably flushed from the road surface. Indeed, these carbide particles are especially used as metal coating in vehicles to prevent wear and corrosion (Kusoffsky et al., 1997). The coating is applied to steel surface by air plasma spraying in presence of oxygen in order to promote the nucleation of oxycarbide (Murthy et al., 2001). This may explain the relatively high percentages of oxygen and Fe in the EDX spectrum.

Rare earth oxides such as the La-Ce particle shown in figure 4c, were exclusively found in CSO. These particles present excellent catalytic properties and they are generally used in association with cuprous oxide for gaz depollution in exhaust-pipes (Pestryakov and Davidov, 1996; Kili and Normand, 1999). Cuprite particles (Cu_2O) were also evidenced in wet weather samples, and may be considered as a contribution from drained urban surfaces.

Franklinite ($\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) (fig. 4d), a face-centered cubic structure in which Zn is substituted for Mn, was identified in CSO by TEM-EDX. Although franklinite presents some applications as inductor in transformers and in loud-speakers (Guaita et al., 1999), this high temperature spinel is mainly known to be emitted during Zn-ore smelting operations and household waste incineration (Jdid et al., 2000); it is then likely to result from atmospheric deposition.

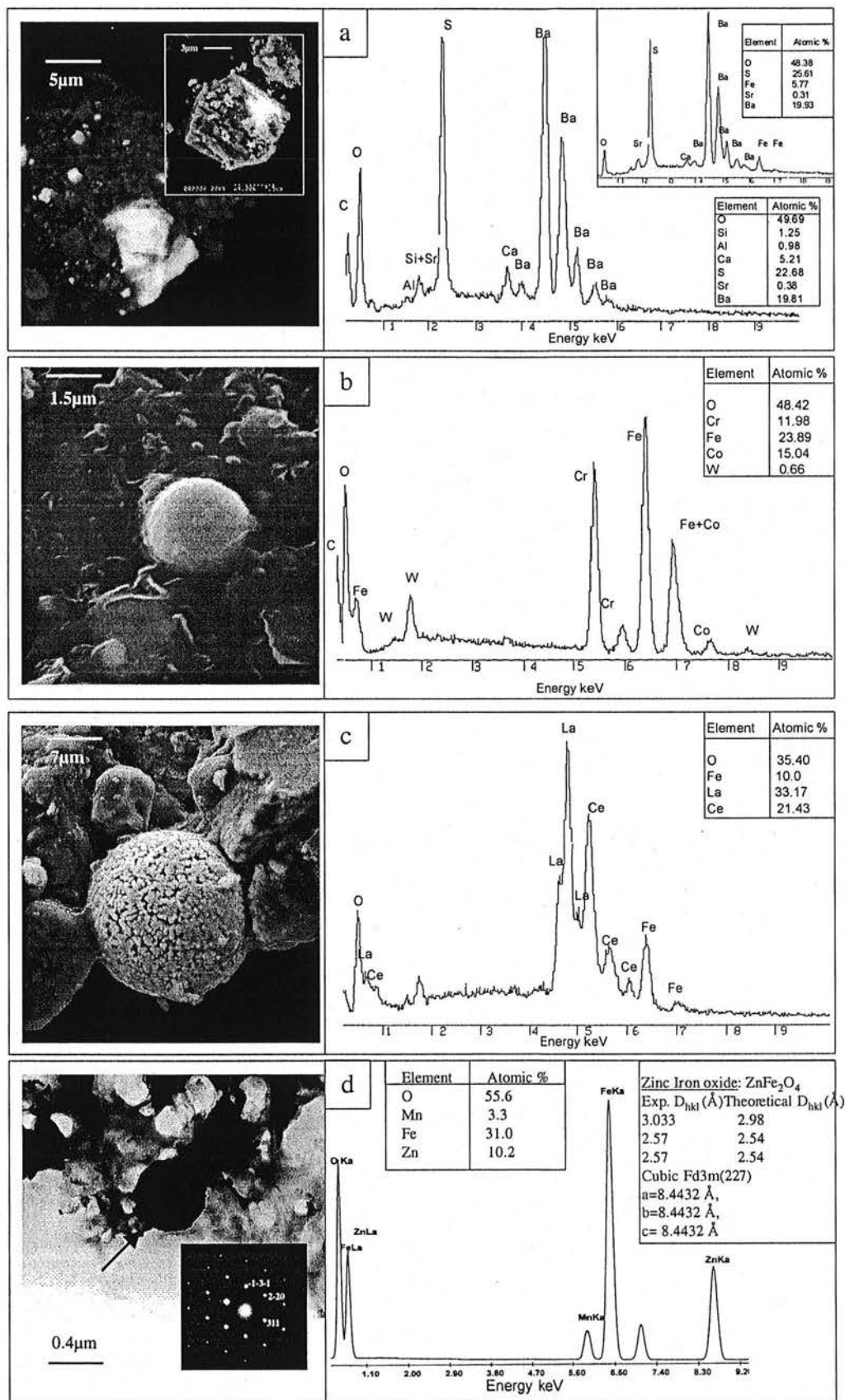


Figure 4. Electron micrographs and corresponding EDX spectra of particles from urban surfaces. (a) BEI of barite in CSO and barite of automobile brake (inset), (b) BEI of W-Cr-Co carbide. (c) SEI of rare earth oxide particle. (d) TEM image of a franklinite particle and corresponding electron diffraction pattern (inset).

Contribution from sewer sediments

CSO samples were found to be substantially enriched in sulfide particles. EDX analyses and microscopic observations revealed that the sulfide species occurred in a wide range of composition and textural forms. Thus, iron sulfides were encountered both as framboid-like and well-crystallized particles (fig. 5a), with Fe/S ratios close to 1:1, 1:2 and 3:4. Such iron-to-sulfur ratios identify mackinawite (FeS), pyrite (FeS₂), and greigite (Fe₃S₄), respectively. Coexistence of iron sulfides of variable composition has already been reported in freshwater canal sediments and anoxic marine sediments (e.g. Large et al., 2001; Cutter and Kluckhohn, 1999; Schippers and Jorgensen, 2002). Mackinawite is a known precursor to pyrite formation (Herbert Jr et al., 1998; Lennie et al., 1997), whereas greigite has been shown to be easily formed by oxidation of mackinawite (Lennie et al., 1997), and is usually present in environments which show a seasonal oxic/anoxic cyclicity (Hilton, 1990).

Similarly, EDX microanalyses revealed that Zn-monosulfides occurred as two main forms with Zn/S elemental ratios of approximate 1:1 and 2:3. The 1:1 ZnS mineral phase corresponds to sphalerite which is commonly found in anaerobic sediments (Labrenz et al., 2000; O'Day et al., 2000; Large et al., 2001). On the other hand, the 2:3 stoichiometry has only been evidenced as nanoclusters that are intermediates in ZnS mineral formation (Luther III et al., 1999). Pb-monosulfide minerals were also found in CSO samples, but the overlap of S K α and Pb L α radiations make the EDX assessment of lead-to-sulfur ratios inaccurate.

Zinc, lead, and iron monosulfides represented respectively, 48.6%, 22.4%, and 9.3% of all sulfide species observed in CSO samples. Other chalcophile elements occurred as binary sulfides with stoichiometries close to that of chalcostibite (CuSbS₂) (fig. 5b) or chalcopyrite (CuFeS₂), and as traces associated with iron sulfide phases. All these sulfides certainly precipitate as a consequence of the reaction between dissolved heavy metals and reduced sulfur species derived from microbially-mediated sulfate reduction (Norsker et al., 1995). They accumulate in sewer sediments during dry weather and are resuspended in CSO during rain events. Such interpretation is consistent with Gromaire's observation that dissolved zinc, cadmium, copper, and lead concentrations are drastically reduced between the inlet and the outlet of the combined sewer (Gromaire et al., 2001). These authors attributed this decrease to a change in metal speciation within the sewer system.

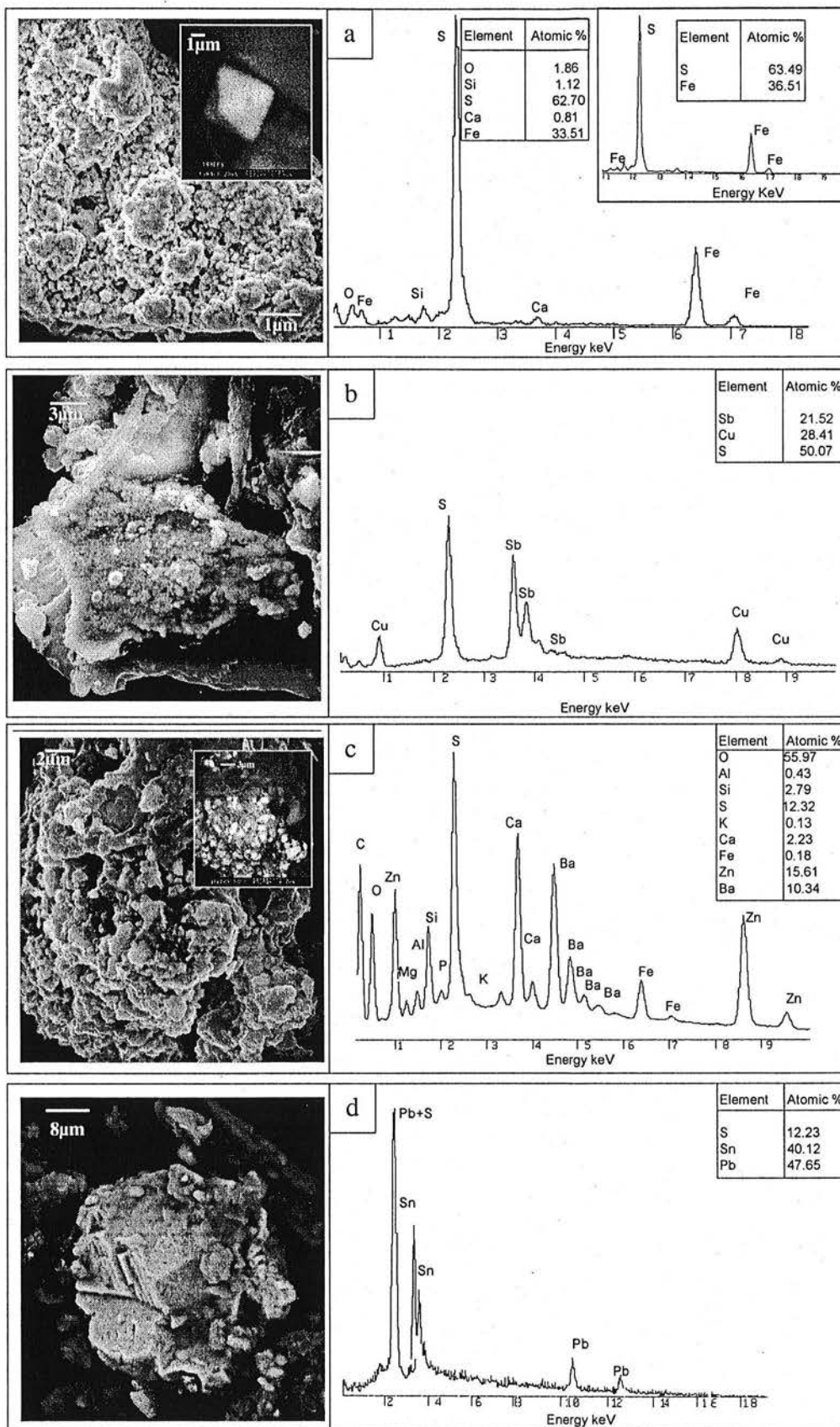


Figure 5. Electron micrographs and corresponding EDX spectra of particles found in CSO and likely originating from sewer sediments. (a) BEI of framboidal and well-crystallized pyrite (inset). (b) SEI of Chalcostibite. (c) SEI and BEI (inset) of Zn-sulfide grains and barite particle. (d) SEI of transformed Pb-Sn alloy.

In situ formation of sulfides is also evidenced by the observation of sulfide coating on minerals allochthonous to the sewer. Thus, figure 5c shows SEI and BEI (inset) of Zn-sulfide grains grown on a barite surface. Even though numerous sources of sulfur such as detergent surfactants or organic matter may be recognized in sewage (Matthijs et al., 1995; Hvitved-Jacobsen et al., 1995), the association barite-Zn sulfide suggests that SO_4 from barite may be mobilized as sulfide by sulfate-reducing bacteria. The solid-phase transformation of some mineral particles in presence of H_2S , already suggested by “dental amalgam-sulfides” found in dry weather samples, is further substantiated by the observation of particles such as the Pb-Sn-S phase presented in figure 5d. This particle displays obvious cleavage planes which were absent in the original alloy (fig. 3b), and EDX microanalysis revealed a small non-stoichiometric percentage of associated sulfur. This indicates that the Pb-Sn alloy is unstable in anoxic sewer sediments and evolves towards a sulfide phase.

Contribution from soil surfaces

Illite and kaolinite particles were frequently observed in wet weather samples by TEM-EDX (fig. 6a). The increased abundance of kaolinite was further confirmed by the presence of characteristic bands at 3698 and 3620 cm^{-1} (respectively, anti-symmetric stretching of external and internal OH in kaolinite) in infrared spectra of freeze-dried CSO settleable fraction (El Samarani, 2003). Illite and kaolinite are known to be dominant minerals in terra fusca soils formed on the Bajocian calcareous parent rocks of the catchment area (Guillet et al., 1984). As a consequence, the presence of illite and kaolinite in wet weather samples indicates a contribution from soil surface runoff. Figure 5a shows an illite particle with a minor amount of Zn. Clay minerals have been shown to be potential trace element carriers (Du et al., 1997). However, most clay particles identified in CSO samples were free of heavy metals.

Phosphate phases found in dry weather samples such as anapaite or apatite, were not detected in CSO presumably because of sewage dilution by runoff. On the other hand, a variety of rare earth phosphate minerals such as La-Ce (monazite fig. 6b), La-Y, Eu-Th and La-Eu phosphates were identified in CSO. These phosphate minerals, originally formed in igneous rocks, are known to be stable phases in the sedimentation cycle (Cliff et al., 1991), and probably come from the sedimentary rocks of the catchment area. Also commonly observed in CSO samples are slightly rounded zircon particles (fig. 6c). Zircon, considered as the most resistant mineral to weathering and dissolution (Velbel, 1999), should also reflect outcrop erosion during rain events.

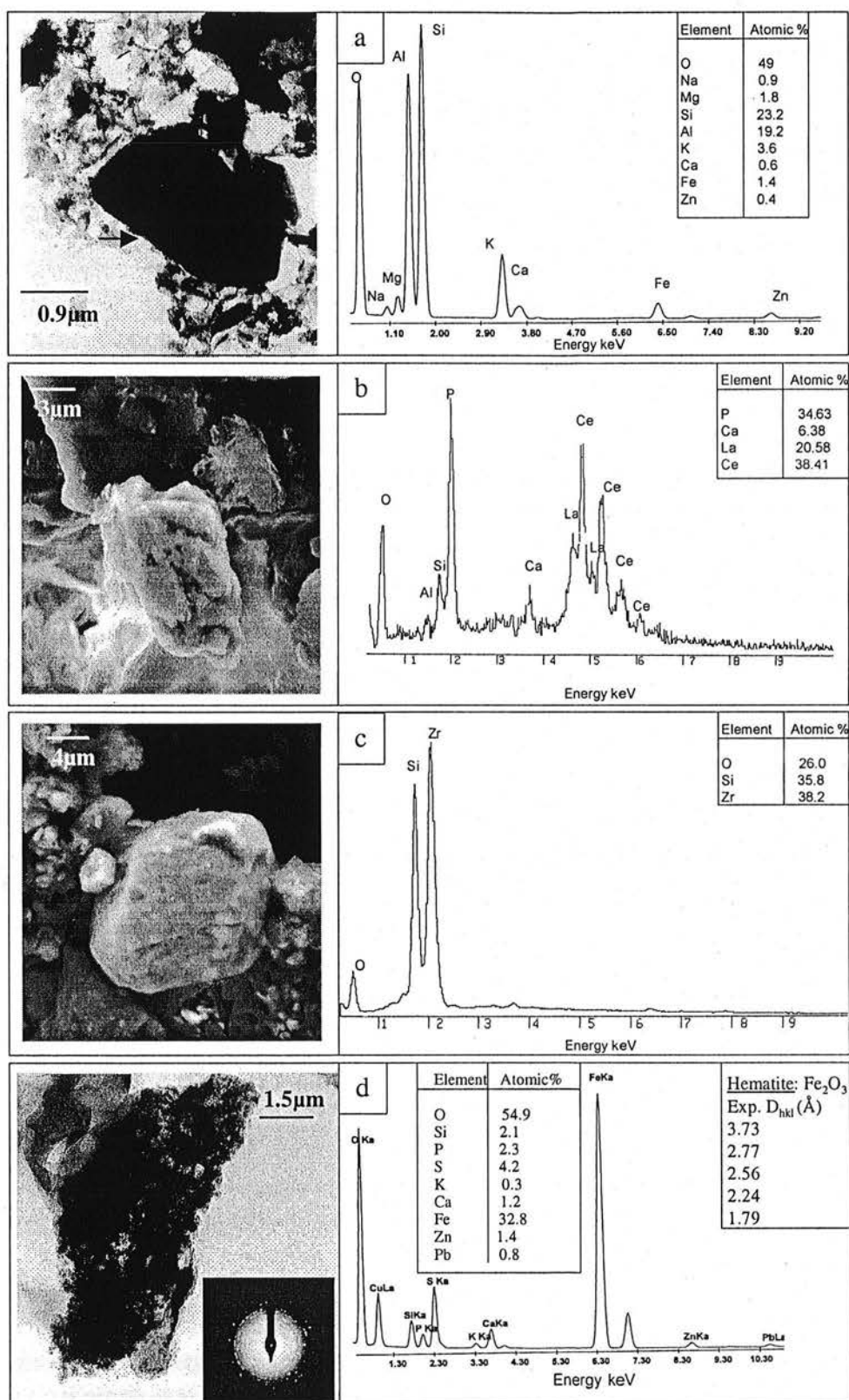


Figure 6. Electron micrographs and corresponding EDX spectra of particles found in CSO and likely originating from soil surfaces. (a) TEM image of kaolinite. (b) SEI of monazite. (c) SEI of zircon particles. (d) TEM image of hematite and corresponding electron diffraction pattern (inset).

Iron oxihydroxide minerals such as ferrihydrite, goethite, and hematite (fig. 6d), were present in wet weather samples. However, in contrast with iron oxide phases observed in sewage, EDX microanalyses indicated that about half of iron particles in CSO entrapped heavy metal contaminants (Zn, Cu, Cr), thus suggesting a different origin (table 2). The likely source of iron oxide particles during rain events is the terra fusca soil where goethite and hematite have been previously described (Guillet et al., 1984).

Table 2. Percentage of contaminated iron oxihydroxide species in settleable and suspended fractions of sewage and CSO of storms and weak rain events (n=number of identified particles).

Particle fraction	<i>Contaminated iron oxihydroxide species</i>		
	Sewage (dry weather)	CSO (weak rain)	CSO (storm)
Settleable	29% (n=65)	32% (n=70)	40% (n=64)
Suspended	33% (n=64)	54% (n=68)	49% (n=72)

Such contribution from soil runoff can be evidenced by plotting the relative abundance of particles identified by SEM-EDX as a function of time for a given storm event (6 July 2001). Indeed, figure 7a reveals that the highest proportion of iron oxihydroxides is shifted with regard to the peak of flow rate. This can be explained by the time needed to mobilize and transport particles from soil surfaces to the combined sewer. Such an interpretation is further supported by the fact that rare earth phosphates and most zircon particles observed in this storm event, were found in the three samples collected after 20h00.

On the other hand, the evolution of sulfide abundance closely follows the flow rate dynamics (fig. 7b). This agrees with a pattern of sediment resuspension and redeposition as flow rate changes in the combined sewer during the rain event. In parallel of EDX microanalyses, a sequential extraction for heavy metals (Zn, Pb, Cu, Cd, Cr) was conducted on CSO samples. It revealed that the oxidizable fraction represents the dominant contribution for Zn (30-46%), Cu (31-55 %), and Cd (35-56 %), while the exchangeable fraction was relatively insignificant for the same metals (El Samrani, 2003). As a consequence, the “first flush” effect, characterized by similar trends in flow rate and in heavy metal concentrations (Morrison et al., 1984), can be explained not only by urban surfaces runoff, but also by the mobilization of

sulfide minerals formed in sewer sediments. In that case, the first flush would remain related to the length of the dry period preceding the rain (Sonzogni et al., 1980), as the stock in sulfide phases should principally increase during dry weather. Copper was also reported as mainly originating from the sewer sediment by Gromaire et al (2001).

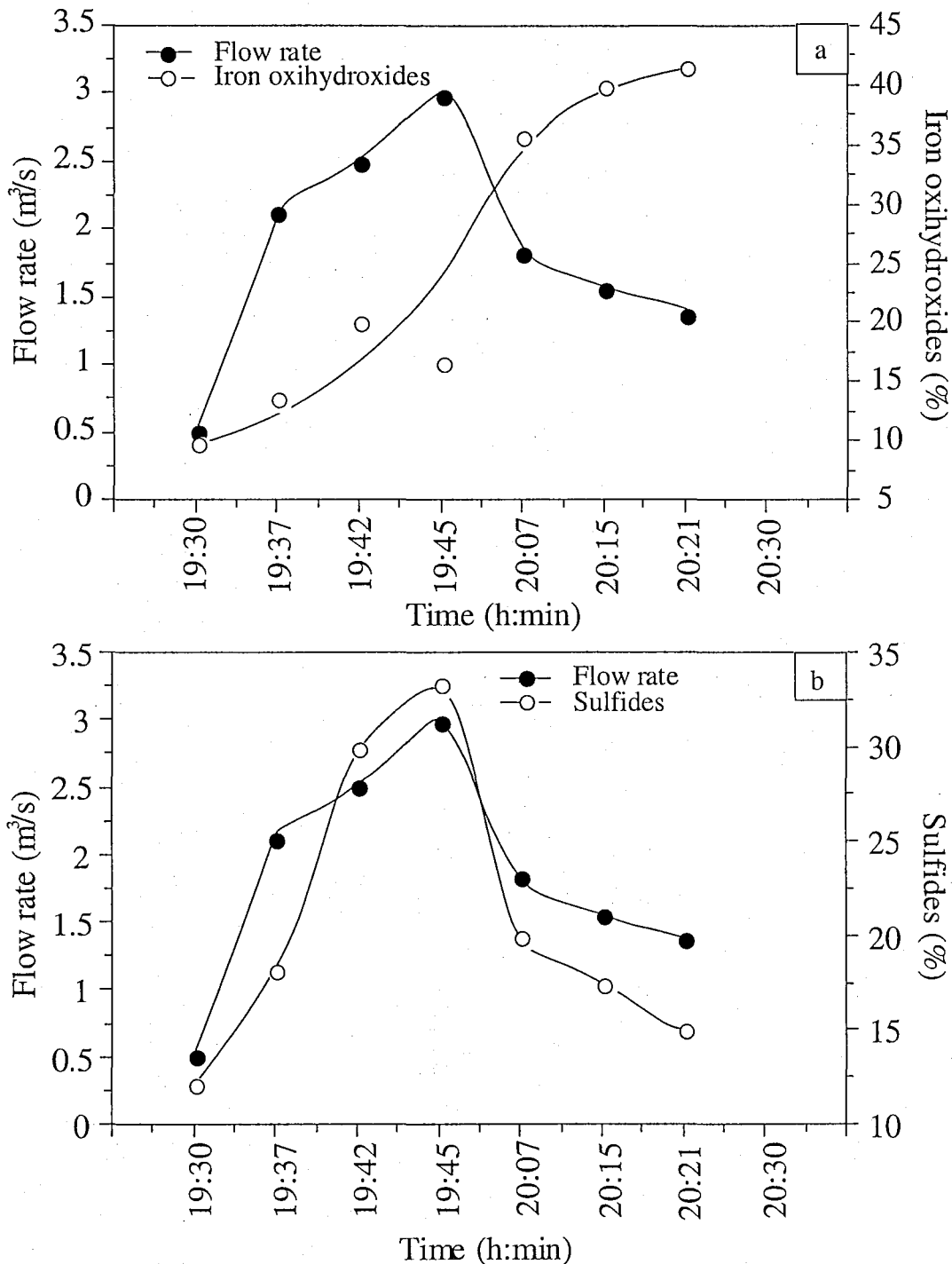


Figure 7. Flow rate and relative abundances of (a) iron oxyhydroxides and (b) heavy element sulfide particles during a storm event calculated with respect to the sum of the trace element carriers identified by SEM-EDX.

3. Abundance of heavy metal carriers

The averaged distributions of trace element carrier abundances for sewage and CSO samples are illustrated in figure 8. Interestingly, sewage and CSO samples from storm events display similar patterns for settleable and suspended fractions, whereas the proportions of iron oxides and sulfide phases drastically differ in fractions of CSO samples generated by weak rain events. Many factors such as size distribution, grain shape, and density, influence the settling velocity of particles. It is then unlikely that, after 2 hours of settling, the relative abundances of various trace element carriers can be similar in settleable and suspended fractions. As the amount of volatile solids is particularly high in sewage and storm event samples (table 1), one possible explanation is that heavy metal carriers become enmeshed in organic matter during transport, and the deposition is then controlled by the hetero-aggregates thus formed.

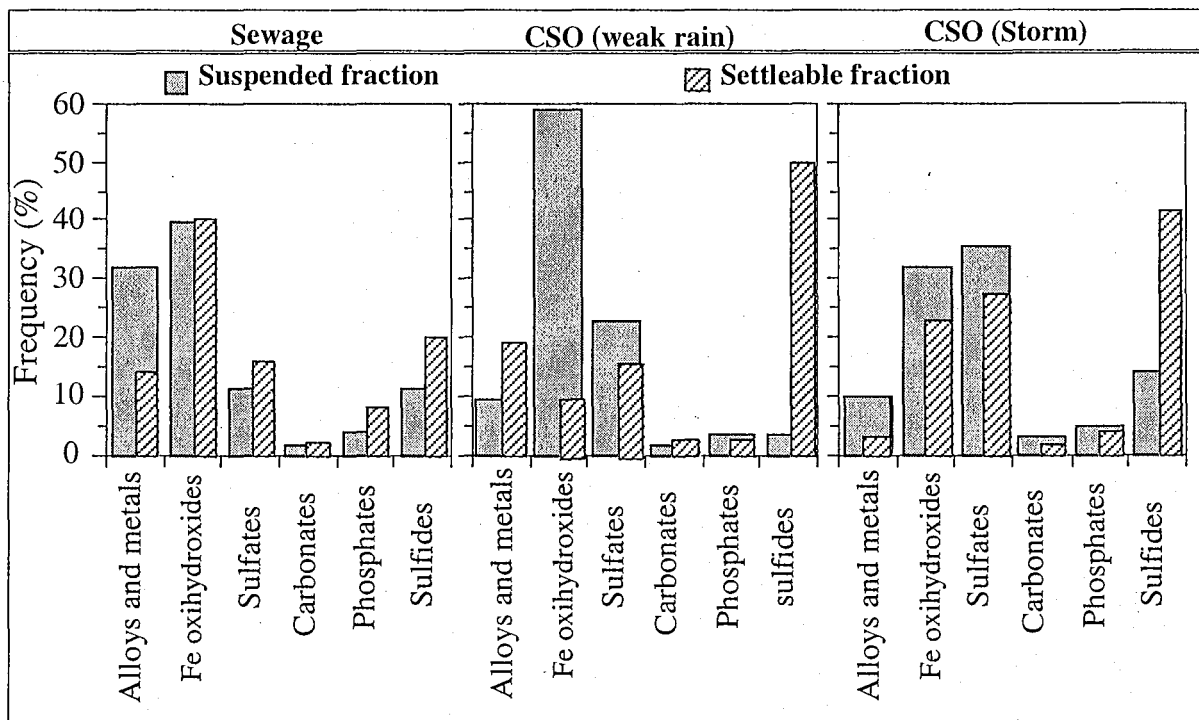


Figure 8. Distribution of trace element carriers relative abundances identified by SEM-EDX within suspended and settleable fractions of sewage and CSO during storms and weak rain events.

It must be pointed out that the proportions of trace element carriers such as carbonates, clays, and organic matter, are largely underestimated by electron microscope examination if not completely overlooked. Thus, sequential extractions indicated that, in CSO samples, the dominant fraction of Pb was associated with carbonates and phosphates (36-51 %), while Cr showed a relatively high exchangeable fraction (9-16 %) (El Samrani, 2003). Particles of lead carbonates were detected by SEM-EDX in wet weather samples. Such lead carriers have been reported to be released from weathered paints (Barnes and Davis, 1996; Davis and Burns, 1999), although lead compounds such as cerusite are now forbidden in most paints.

Moreover, barite particles (96 % of sulfates) have been described in CSO as originating from paint and brake wear. However, their relatively high relative abundance (16%) in sewage with respect to the other carriers suggests that another sources of barite such as medical application, may also contribute to their presence in sewage.

Finally, it was noticed that tungsten carbide and Pb-Sn alloys became much more frequent than stainless steel particles in wet weather samples. Such behavior is consistent with a re-suspension of high density alloys from sewer sediment during CSO events.

Concluding remarks

The main trace element carriers identified by TEM-EDX and SEM-EDX in sewage and combined sewer overflow, are summarized in table 3. Most metal contaminants are present under various mineral forms. Thus, in CSO samples, Zn was found associated with iron oxihydroxides, phosphates, clays, and occurred predominantly as sulfide species. The chemical extraction also indicated that Zn was present to a lesser extent as exchangeable ions. Such a variety of physicochemical species implies that sludge retained in detention basins or generated by CSO treatment can only be disposed of in controlled landfills. In particular, such sludge can not be applied to land as heavy metals contained in sulfides will be released under oxidizing conditions. Electron microscope investigations always raise the problem of results representativity, especially on heterogeneous samples such as those studied here. Nevertheless, this approach appears rather fruitful to unravel geochemical cycling of heavy metals in urban environment.

Table 3. Trace elements and corresponding carriers in sewage and CSO.

Sewage Dry weather	<i>Alloys and metals</i>	(Pb) (Ag) (Fe, Cr) (Fe, Ni, Cr)
	<i>Iron oxihydroxides</i>	(Pb), (Cu), (Cr), (Mn), (Cr, Mn), (Zn, Cu)
	<i>Carbonates</i>	(Fe, Pb)
	<i>Phosphates</i>	(Fe), (Zn)
	<i>Sulfides</i>	(Zn) (Pb) (Fe) (Ag) (Cu) (Cu, Cr, Fe) (Cu, Sn, Fe) (Cu, Fe, Sb, Zn) (Ag, Hg)
	<i>Sulfates</i>	(Ba) (Ba, Sr)
	<i>Clays</i>	(Zn)
Combined Sewer Overflow	<i>Alloys and metals</i>	(Pb) (Ag) (W) (Ni, Sn) (Fe, Cu) (Fe, Ni, Cr) (Fe, Ni, Mn, Cr) (W, Fe, Cr, Co)
	<i>Iron oxyhydroxides</i>	(Fe, Zn) (Fe, Zn, Mn) (Fe, Zn, Cr) (Fe, Pb, Cu)
	<i>Carbonates</i>	(Pb)
	<i>Phosphates</i>	(La, Ce) (Zn, Fe) (Zn, Pb) (Y, Er, Yb)
	<i>Sulfides</i>	(Zn) (Pb) (Fe) (Ag) (Cu) (Zn, Pb) (Zn, Fe) (Fe, Cu) (Fe, Mn) (Cu, Zn, Fe) (Ag, Hg, Sn, Cu)
	<i>Sulfates</i>	(Ba) (Ba, Sr)
	<i>Clays</i>	(Zn)

Acknowledgements. Financial support provided by Grand Nancy Urban Community is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Acciari H., Guastaldi A. and Brett C. (2001). Corrosion of dental amalgams: electrochemical study of Ag-Hg, Ag-Sn and Sn-Hg phases. *Electrochem. Acta.* **46**, 3887-3893.
- Barnes G. and Davis A. (1996). Dissolution of lead paint in aqueous solutions. *J. Environ. Eng.* **July**, 663-666.
- Bedient P.B., Harned D.A., and Characklis W.G. (1978) Storm water analysis and prediction in Houston. *J. Environ. Eng. Div. ASCE.* **104**, 1087-1100.
- Bellanca A., Hauser S., Neri R. and Palumbo B. (1996). Mineralogy and geochemistry of Terra Rossa soils, western Sicily: insights into heavy metal fractionation and mobility. *Sci. Tot. Environ.* **193**, 57-67.
- Butler D., Xiao Y., Karunaratne S. and Thedchanamoorthy S. (1995). The gully pot as a physical, chemical and biological reactor. *Wat. Sci. Tech.* **31**, 219-228.
- Chebbo G., Mouchel J.M., Saget A. and Gousailles M. (1995). La pollution due aux rejets urbains par temps de pluie: flux, nature et impacts. *TSM.* **90**, 796-806.
- Chen X., Wright J., Conca J. and Peurrung L. (1997). Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 624-631.
- Chern Lin J., Chen K. and Ju C. (2002). Transmission electron microscopic study of early stage γ_1 (Ag₂Hg₃) and β_1 (Ag-Hg) phases, Technical note. *Dental Mat.* **18**, 422-424.
- Cliff R.A., Drewery S.A., Leeder M.R., 1991, Sourcelands for the carboniferous Pennine river system: constraints from sedimentary evidence and U-Pb geochronology using zircon and monazite. In: Morton, A.C., Todd, S.P., Haughton P.D.W. (Eds.), *Developments in Sedimentary Provenance Studies. Geol. Soc. London, Spec. Publ.* **57**, 137-159.
- Cutter G. and Kluckhohn R. (1999). The cycling of particulate carbon, nitrogen, sulfur, and sulfur species (iron monosulfides, greigite, pyrite, and organic sulfur) in the water columns of Framvaren Fjord and the Black Sea. *Mar. Chem.* **67**, 149-160.

Davis A. and Burns M. (1999). Evaluation of lead concentration in runoff from painted structures. *Wat. Res.* **33**, 2949-2958.

Davis A., Shokouhian M. and Ni S. (2001). Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere.* **44**, 997-1009.

De Boer D. and Crosby G. (1995). Evaluating the potential of SEM/EDS analysis for fingerprinting suspended sediment derived from two contrasting topsoils. *Catena.* **24**, 243-258.

Du Q., Sun Z., Forsling W. and Tang H. (1997). Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **187**, 232-242.

Ellis, J.B. and Hvitved-Jacobsen T. (1996) Urban drainage impacts on receiving waters. *J. Hydraulic Res.* **34** (6), 771-783.

El Samrani A. G. (2003). Dépollution des eaux pluviales: Spéciation des éléments traces et optimisation du traitement de coagulation-floculation. Thèse, INPL-Nancy-FRANCE

Fanfani L., Zuddas P. and Chessa A. (1997). Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *J. Geochem. Explor.* **58**, 241-248.

Florence TM. Morrison G.M. and Stauber J.L. (1992). Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity. *Sci. Tot. Environ.* **125**, 1-13.

Förster J. (1996). Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on practice and regulation of treatment and local infiltration. *Wat. Sci. Technol.* **33** (6), 39-48.

Gromaire M.C., Chebbo G. and Saad M. (1998). Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the experimental urban catchment "le Marais " in Paris. *Wat. Sci. Technol.* **37**, 35-43.

Gromaire M.C., Garnaud S., Saad M. and Chebbo G. (2001). Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Wat. Res.* **35** (2), 521-533.

Guaita F., Beltran H., Cordoncillo E., Carda J. and Escribano P. (1999). Influence of the precursors on the formation and the properties of $ZnFe_2O_4$. *J. Eur Soc.* **19**, 363-372.

Guillet B., Burtin G., Delcroix P. and Gury M. (1984). Le fer des calcaires et des terra fusca des plateaux lorrains (France). *Pedologie.* **XXXIV 3**, 301-318.

Herbert Jr. R., Benner S., Pratt A. and Blowes D. (1998). Surface chemistry and morphology of poorly crystalline iron sulfides precipitated in media containing sulfate-reducing bacteria. *Chem. Geol.* **144**, 87-97.

Hesterberg D., Chou J., Hutchison K., and Sayers D. (2001). Bonding of Hg(II) to reduced organic sulfur in humic acid as affected by S/Hg ratio. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2741-2745.

Hilton J. (1990) Greigite and the magnetic properties of sediments. *Limnol. Oceanogr.* **35**, 509-520.

Hvitved-Jacobsen T., Raunkjaer K. and Nielsen P. (1995). Volatile fatty acids and sulfide in pressure mains. *Wat. Sci. Technol.* **31**, 169-179.

Jdid E., Yvon J., Barrès O. and Lhote F. (2000). Evaluation du comportement à long terme des résidus fins d'incinération des ordures ménagères (REFIOM) stabilisés aux liants hydrauliques. *Laboratoire Environnement et Minéralurgie*. Rapport de la convention LIFE 99. Env/B-000638- 45p

Kili K. and Normand F. (1999). Modification of the catalytic properties of palladium by rare earth (La, Ce) addition, Catalytic activity and selectivity in hydrocarbon conversion. *J. Molec. Catal. A: Chem.* **140**, 267-285.

Kumar R., Srivastava K. and Srivastava P. (1994). Leaching of heavy metals (Cr, Fe, and Ni) from stainless steel utensils in food simulants and food materials. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **53**, 259-266.

Kusoffsky A. and Jansson B. (1997). A thermodynamic evaluation of the Co-Cr and the C-Co-Cr systems. *Calphad.* **21**, 321-333.

Labrenz M., Druschel G., Thomsen-Ebert T., Gilbert B., Welch S., Kemmer K., Logan G., Summons R., De Stasio G., Bond P., Lai B., Kelly S. and Banfield J. (2000). Formation of

sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria. *Science*. **290**, 1744-1747.

La Force M.J. and Fendorf S. (2000) Solid-Phase iron characterization during common selective sequential extractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**, 1608-1615.

Lake D.L., Kirk P.W.W. and Lester J.N. (1984). Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: A review. *J. Environ. Qual.* **13** (2), 175-183.

Large D., Fortey N., Milodowski A., Christy A. and Jodd J. (2001). Petrographic observation of iron, copper, and Zinc sulfides in freshwater canal sediment. *J. Sedim. Res.* **71**, 61-69.

Laurennot F. (1998). Caractérisation de la charges métallique des eaux de temps de pluie, Contribution des différents réservoirs à la pollution des eaux de temps de pluie. **Rapport final, LHRSP, Nancy-France**. 45p.

Lee J. and Bang W. (2000). Characterization of urban stormwater runoff. *Wat. Res.* **34** (6), 1773-1780.

Lennie A., Redfern S., Champness P., Stoddart C., Schofield P. and Vaughan D. (1997). Transformation of mackinawite to greigite: An in situ X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy study. *Amer. Miner.* **82**, 302-309.

Luther III. G., Theberge S. and Rickard. (1999). Evidence for aqueous clusters as intermediates during Zinc sulfide formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **63**, 3159-3169.

Marchand A., Badot R., De Belly B. and Romain M. (1993). Les bassins de retention des eaux pluviales-*Mode d'emploi*. **NANCIE**, 222p.

Marucco A. (1995). Phase transformations during long term ageing of Ni-Fe-Cr alloys in the temperature range 450-600°C. *Mat. Sci. Eng. A.* **194**, 225-233.

Mason Y., Ammann A., Ulrich A. and Sigg L. (1999). Behavior of heavy metals, nutrients, and major components during roof runoff infiltration. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1588-1597.

Matthijs E., Debaere G., Itrich N., Masscheleyn P., Rottiers A., Stalmans M. and Federle T. (1995). The fate of detergent surfactants in sewer systems. *Wat. Sci. Tech.* **31**, 321-328.

Michelbach S and Weib G. (1996). Settleable sewer solids at stormwater tanks with clarifier for combined sewage. *Wat. Sci. Tech.* **33**, 261-267.

Morse J., Millero J., Cornwell J., and Rickard D. (1987). The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth-Sci. Rev.* **24**, 1-42.

Morrison G.M., Revitt D.M., Ellis J.B., Svensson G., Balmer P. (1984). Variations of dissolved and suspended solid heavy metals through an urban hydrograph. *Environ. Technol. Lett.* **7**, 313-318.

Morrison G.M.P and Revitt D.M. (1987). Assesment of metal species bioavailability and geochemical mobility in polluted waters. *Environ. Technol. Lett.* **8**, 361-372.

Morrison G.M., Revitt D.M. and Ellis J.B. (1989). Sources of storm loading variations of metal species in a gollypot catchment. *Sci. Tot. Environ.* **80**, 267-278.

Murthy J., Rao D. and Venkataraman B. (2001). Effect of grinding on the erosion behaviour of a WC-Co-Cr coating deposited by HVOF and detonation gun spray processes. *Wear.* **249**, 592-600.

Norsker N., Nielsen P. and Hvitved-Jacobsen T. (1995). Influence of oxygen on biofilm growth and potential sulfate reduction in gravity sewer biofilm. *Wat. Sci. Technol.* **31**, 159-167.

O'Day P., Carrol S., Randall S., Martinelli R., Anderson S., Jelinski J. and Knezovich J. (2000). Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments, Almenda Naval air station, California. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3665-3673.

Ostergren J.D., Brown G.E. Jr., Parks G.A., Tingle T.N. (1999) Quantitative speciation of lead in selected mine tailings from Leadville, Co. *Environ. Sci. Technol.* **33**. 1627-1636.

Perin G., Fabris R., Manente S., Rebello Wagener A., Hamacher C. and Scotto S. (1997). A five-year study on the heavy metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio De Janeiro,

Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Wat. Res.* **31** (12), 3017-3028.

Pestryakov A. and Davydov A. (1996). The influence of modifying additions of La and Ce oxides on electronic state of surface atoms and ions of supported copper. *Appl. Surf. Sci.* **103**, 479-483.

Serne R.J. (1975). Geochemical distribution of selected trace metals in San Francisco bay sediments. *Water and Waste Management Section, Batelle, Pacific NorthWest Laboratories, Richland Washington.*

Schippers A. and Jorgensen B. (2002). Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **66**, 85-92.

Sonzogni W.C., Chesters G., Coote D.R., Jeffs D.N. (1980). Pollution from land Runoff. *Environ. Sci. Technol.* **14**, 148-153.

Stamatakis M.G. and N.K. Koukouzas (2001) The occurrence of phosphate minerals in lacustrine clayed diatomite deposits, Thessaly, Central Greece. *Sedim. Geol.*, **139**, 33-47.

Taillefert M., Lienemann C-P., Gaillard J-F. and Perret D. (2000). Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**, 169-183.

Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51** (7), 844-851.

Velbel, M.A. (1999). Bond strength and the relative weathering rates of simple orthosilicates. *Am. J. Sci.* **299**, 679-696.

Wallinder I., Lu J., Bertling S. and Leygraf C. (2002). Release rates of chromium and nickel from 304 and 316 stainless steel exposure –a combined field and laboratory study. *Corrosion Sci.* **44**, 2303-2319.

Zaggia L. and Zonta R. (1997). Metal-Sulphide formation in the contaminated anoxic sludge of the Venice canals. *Appl. Geochim.* **12**, 527-536.

III.2 SPECIATION GEOCHIMIQUE : EXTRACTION PARALLELE PAR COMPARTIMENT

L'analyse en SEM et TEM-EDX permet d'appréhender la minéralogie des phases porteuses ainsi que la nature des associations des éléments traces contenus dans ces phases. Cependant, cette approche reste qualitative et ne permet pas d'évaluer les concentrations de chacun des métaux lourds au sein des compartiments géochimiques reconnus. Une extraction par compartiment a donc été réalisée sur les fractions décantées et en suspension de chacune des eaux étudiées (eaux usées, eaux en temps d'orage et eaux en temps de pluie faible et continue), de façon à évaluer les quantités de Zn, Cu, Cd, Pb, Cr et Mn associées aux compartiments géochimiques « échangeables », « carbonates et phosphates », « oxydes de fer et manganèse ou fraction réductible », « matière organique et sulfures ou fraction oxydable », et finalement la fraction « Totale ».

Les dates des différents prélèvements effectués pour les expériences d'extraction parallèle sont récapitulées dans le tableau III-1. L'opération d'extraction a été appliquée sur la fraction « décantable » et la fraction « en suspension » (désignée conventionnellement dans le chapitre II comme une fraction colloïdale) pour les cinq compartiments. Les moyennes des concentrations en métaux lourds obtenues dans chaque compartiment sont ensuite reportées en $\mu\text{g}/\text{mg}$ de matière sèche.

Tableau III-1. Dates de prélèvement et nature des eaux prélevées dans le collecteur unitaire « Libération » de Boudonville.

Date de prélèvement	Type d'eau prélevée des réseaux
28-02-2002 18-04-2002	Eaux usées
19-09-2001 25-02-2002	Eaux pluviales « faibles et continues »
08-05-2002 23-05-2002	Eaux des orages

Il a été observé que les quantités en métal extrait d'une même fraction diffèrent d'un type d'eau à l'autre. Ces quantités changent également au sein du même type d'eau d'un prélèvement à l'autre, ce qui semble logique pour les eaux pluviales puisque la nature et le nombre des porteurs de métaux lourds changent au cours de l'hydrogramme de crue. En

revanche, le pourcentage relatif de chaque fraction par rapport à la quantité totale du métal ne semble pas subir de changement significatif entre les prélèvements qui correspondent à un type d'eau donné. On a alors choisi une présentation quantitative des résultats en précisant les pourcentages relatifs des métaux dans chaque fraction.

Les figures III-1, III-2, et III-3, présentent l'ensemble des résultats de l'extraction parallèle effectuée dans les trois types d'eau. D'une manière générale, on constate que les quantités en éléments traces extraits sont plus importantes dans les fractions restant en suspension (« colloïdale et supra- colloïdale ») que dans la fraction décantée pour les eaux usées et les eaux pluviales « faibles et continues ». En ce qui concerne les eaux pluviales de type « orage », les quantités de métaux lourds associées aux fractions en suspension et décantée sont sensiblement les mêmes excepté pour le Zn. Une autre remarque immédiate est que chacun de ces métaux lourds est détecté dans les différents compartiments géochimiques. Même si les extractions chimiques peuvent conduire à mobiliser un élément d'une phase minéralogique donnée dans plusieurs compartiments, il est clair que les éléments traces sont répartis dans différents phases minéralogiques comme l'avait montré la microscopie électronique. Finalement, et de manière inattendue, ce sont les eaux pluviales de type « faible et continue » qui semblent les plus chargées en éléments lourds.

La répartition du Zn dans les différents compartiments géochimiques sont similaire pour les trois types d'eau étudiées (figure III-1a). Le compartiment lié aux sulfures et à la matière organique oxydable est majoritaire et seule la quantité associée à la fraction échangeable augmente sensiblement dans les sédiments restant en suspension. Le zinc de la fraction réductible (oxydes de fer et de manganèse) semble être plus important dans les particules des eaux pluviales de type « faible et continue » et représente environ 25 % de la totalité du zinc. Alors que dans les eaux d'orage, la fraction réductible du zinc ne dépasse pas 12 % pour la fraction décantable et 16 % pour la fraction des particules en suspension. Ces résultats semblent en désaccord avec la littérature. En effet, des expériences d'extraction similaires montrent que le zinc est principalement dans les fractions réductibles et acido-solubles pour les particules des eaux de ruissellement et des réseaux unitaires en temps de pluie et temps sec (Lara-Casenave, 1992 ; Garnaud et al., 1999). De plus, le zinc est prédominant dans la fraction réductible des dépôts de bassin de rétention (réseau unitaire) (Flores-Rodrigues, 1992).

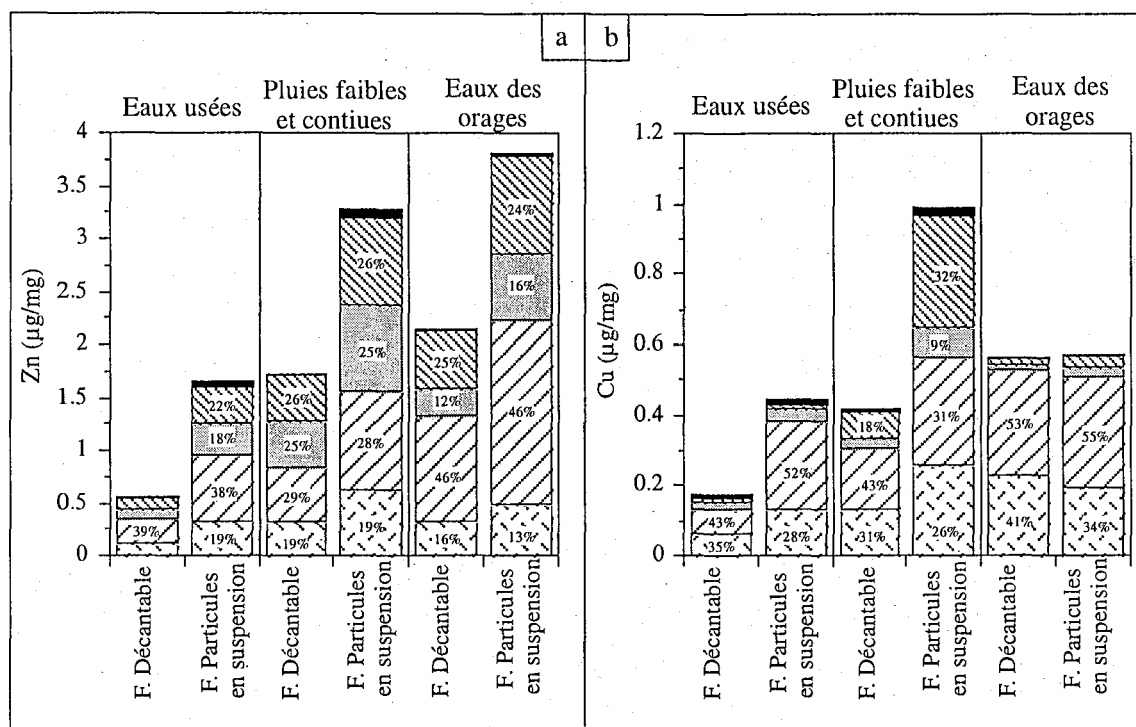


Figure III-1. Répartition du Zn (a) et du Cu (b) dans les différents compartiments géochimiques en temps sec et temps de pluie (faible et continue, orage). ■ F. Échangeable, ▨ F. carbonates et phosphates, ▤ F. Réductible, ▧ F. Oxydable, □ F. Totale.

Le cuivre offre une répartition sensiblement différente, puisque la proportion de cet élément lié aux phases oxydées du fer et du manganèse devient minime (figure III-1b). La fraction liée au compartiment oxydable reste majoritaire. Par ailleurs, l'extraction chimique montre que la fraction liée aux carbonates-phosphates est plus élevée pour les pluies faibles (18 % dans la fraction décantable et 32 % dans la fraction de particules en suspension), alors que l'observation SEM-EDX ne décelait pas de différence importante pour ces porteurs. Dans la littérature, le cuivre est généralement dominant dans les fractions oxydables des particules des eaux de ruissellement (Lara-Casenave, 1992); des dépôts et des solides en suspension dans les réseaux unitaires en temps sec et en temps de pluie (Garnaud et al. 1999). Notons que la matière organique et les minéraux argileux entrent en compétition pour adsorber le cuivre (Du et al., 1999), ce qui peut expliquer les pourcentages élevés du cuivre dans la fraction oxydable.

La distribution en Cd rappelle celle du Zn, avec cependant des proportions moindres de cet élément contenu dans les phases oxydées du fer et du manganèse (figure III-2a). À nouveau, tout comme pour le Zn et le Cu, c'est la fraction oxydable (sulfures et matière

organique) qui est dominante durant les événements pluvieux. Toutefois, la fraction acido-soluble conserve une proportion relativement constante (~25 %) dans tous les types d'eau. Dans les dépôts de bassin de rétention d'un réseau unitaire (Flores-Rodrigues, 1992), il a été observé que le Cd est majoritaire dans la fraction réductible, alors que dans les effluents unitaires en temps de pluie, il est prédominant dans les fractions échangeable et acido-soluble (Garnaud et al., 1999).

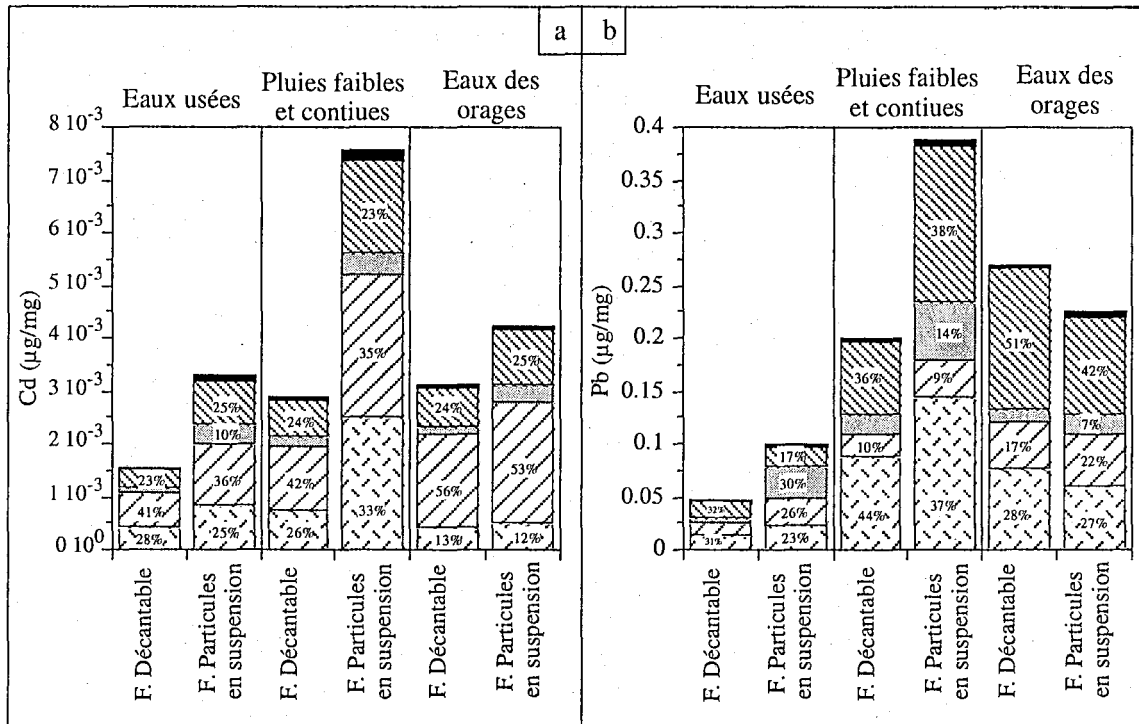


Figure III-2. Répartition du Cd (a) et du Pb (b) dans les différents compartiments géochimiques en temps sec et temps de pluie (faible et continue, orage). ■ F. Échangeable, ▨ F. carbonates et phosphates, ▩ F. Réductible, ▤ F. Oxydable, ▥ F. Totale

Le Pb semble préférentiellement associé à la fraction « carbonate et phosphate » au cours des événements pluvieux (51 % dans la fraction décantable et 42 % dans les particules en suspension). L'augmentation relative de l'importance de cette fraction est attribuée à un transport de carbonate de plomb, utilisés dans la fabrication des peintures jusque dans les années 80 (Davis et Burns, 1999). (figure III-2b). Par contre, dans les effluents de temps sec, le Pb ne paraît pas être associé à une fraction particulière même si la fraction réductible se trouve relativement plus importante dans les particules en suspension (30 %).

Le Cr n'a été rencontré en SEM et TEM que sous forme « alliage » et « oxyde de Fe ». Cependant, l'extraction chimique montre qu'une fraction de cet élément est facilement échangeable ($\leq 16\%$) (figure III-3a).

Le Mn présente une répartition relativement équilibrée entre les différents compartiments étudiés, avec une fraction importante de Mn échangeable (figure III-3b). Tout comme pour le Cr, la répartition proposée par la méthode d'extraction parallèle ne suit pas la spéciation observée en MEB et MET, auquel cas, le Mn devrait se retrouver préférentiellement dans la fraction liée aux oxydes réductibles et dans la fraction résiduelle. Ce désaccord entre les deux approches de microscopie et d'extraction parallèle suggère qu'il serait intéressant d'observer en microscopie électronique les différents compartiments géochimiques distingués avant et après extraction, de manière à vérifier l'adéquation entre réactifs extractants et leur effet sur une fraction donnée.

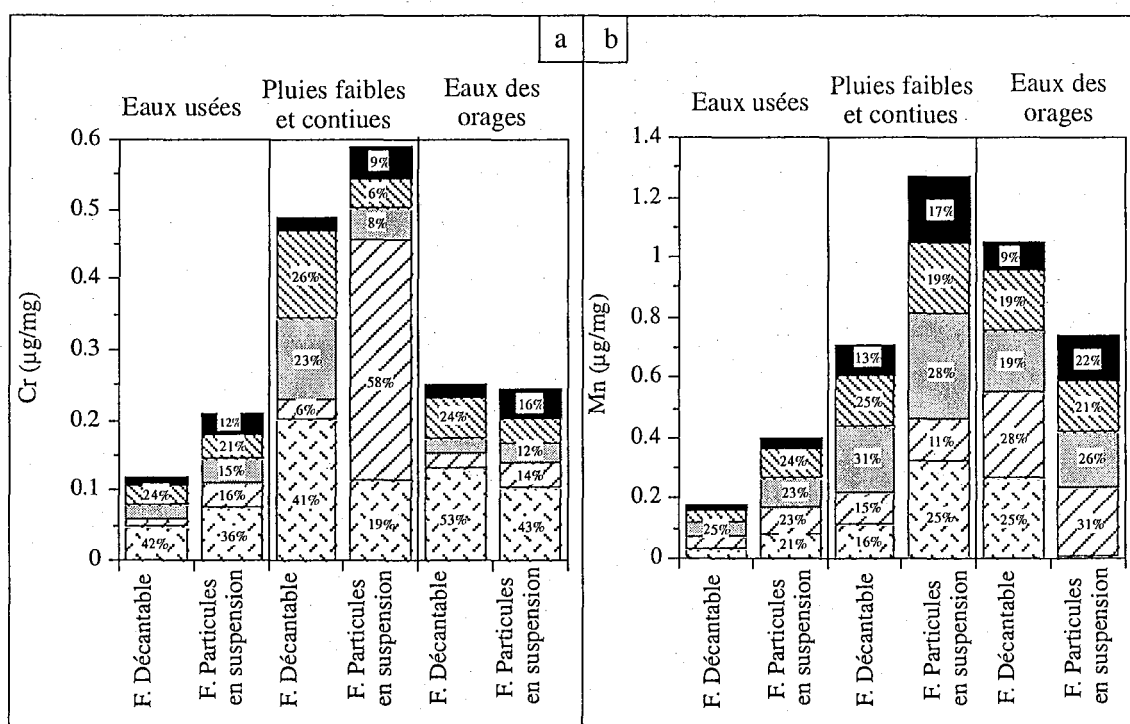


Figure III-3. Répartition du Cr (a) et du Mn (b) dans les différents compartiments géochimiques en temps sec et temps de pluie (faible et continue, orage). ■ F. Échangeable, ▨ F. carbonates et phosphates, ▤ F. Réductible, ▧ F. Oxydable, ▩ F. Totale.

D'une manière générale, les méthodes d'extraction séquentielle sont considérées avec beaucoup de prudence dans la littérature. Ainsi, des phénomènes d'interférence tels que dissolution incomplète du compartiment ciblé par un ensemble de réactifs (La Force et

Fendorf, 2000), dissolution de compartiments non ciblés (Ostergren et Brown, 1999), réadsorption ou reprécipitation des espèces extraites (Scheinost et al., 2002), ont été mis en évidence. La variété des porteurs d'éléments traces observée par TEM-EDX et SEM-EDX suggère que ces interférences peuvent se produire au cours des extractions séquentielles. En effet, une étude critique de la méthode de Tessier impliquait la présence simultanée de mackinawite et goethite dans un sédiment synthétique, et montrait une récupération incomplète des éléments associés à chacune des phases (Kheboian et Bauer, 1987). Tessier et Campbell avaient alors répliqué en dénonçant la représentativité d'un tel sédiment (Tessier et Campbell, 1988).

La méthode d'extraction parallèle génère des artefacts considérables. En effet, les réactifs choisis n'attaquent pas exclusivement une seule fraction. Ainsi, les réactifs destinés pour l'extraction des métaux dans une fraction donnée sont susceptibles d'attaquer les métaux dans d'autres fractions. Par exemple, le complexant EDTA attaque la fraction carbonate-phosphate (F2) ainsi que la fraction échangeable (F1). La soustraction de F1 devient nécessaire pour quantifier exactement les métaux dans F2. En revanche, la soustraction des fractions de la fraction « totale » (F5) a révélé des déficits vraisemblablement en raison d'une digestion insuffisante de l'échantillon par l'acide nitrique. Également la fraction oxydable (F4) attaque entièrement ou partiellement les F1, F2 et F3. En absence d'extraction parallèle sur des échantillons de références permettant d'évaluer le degré d'attaque des autres fractions par les réactifs correspondants à F4, la soustraction des fractions paraît difficile à réaliser.

Bien que fortement critiquable, cette méthode nous a fourni des concentrations approximatives permettant d'évaluer la présence des métaux dans chaque compartiment géochimique. Les résultats montrent que phases oxydées et sulfurées du fer peuvent effectivement être présentes dans un échantillon naturel. Ceci peut en partie expliquer les différences de nos résultats d'extraction sélective avec ceux de la littérature sur les effluents de temps sec et temps de pluie. Il est également possible que les particularités de chaque site étudié soient à l'origine des différences constatées sur la prédominance de tel ou tel compartiment pour un métal donné. En effet, de nombreux facteurs sont susceptibles d'intervenir directement sur la spéciation des métaux lourds entre les différents compartiments (temps de stockage et d'accumulation des dépôts aussi bien sur les surfaces urbaines que dans les installations hydrauliques, durée du temps sec et de l'événement pluvieux, l'intensité des pluies, type d'activité sur chaque site, fréquence d'entretien et de curage des ouvrages hydrauliques).

Conclusions intermédiaires

L'étude de spéciation par microscopie électronique permet une meilleure description du cycle géochimique des éléments traces en milieu urbain. En particulier, on montre l'accumulation des métaux lourds au sein de phases sulfures et phosphates dans les dépôts des réseaux unitaires. Il semble particulièrement important de quantifier cette précipitation des éléments lourds en temps sec de façon à optimiser les opérations de curage du réseau. De plus, en temps pluvieux, la microscopie révèle que les sources de ces éléments traces peuvent être distinguées dans les eaux pluviales : les signatures du lessivage (a) des surfaces urbaines, (b) des sols, et (c) des sédiments des réseaux unitaires ont ainsi été identifiées.

Comme les éléments lourds sont présents aussi bien dans la fraction non décantée que dans la fraction décantée, le rejet des eaux pluviales après une simple décantation dans les bassins de rétention ne semble pas judicieux. Parmi les méthodes traditionnelles d'élimination des particules en suspension, le traitement physico-chimique par coagulation-floculation peut être adapté au traitement des effluents unitaires en temps de pluie. D'autre part, la spéciation indique que l'incinération ou l'épandage des boues issues des eaux pluviales ne sont pas des solutions souhaitables. Les phases sulfures donnent notamment un dégagement de SO_x en incinération et des eaux très acides contenant des métaux lourds en épandage. Bien que coûteux à long terme, l'inertage associé à la mise en décharge contrôlée semble la solution à retenir.

CHAPITRE (IV)

***COAGULATION-FLOCCULATION
DES EAUX USÉES ET DES EAUX
PLUVIALES***

IV.1 TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES EFFLUENTS UNITAIRES EN TEMPS SEC ET EN TEMPS DE PLUIE

IV.1-1 Optimisation du traitement physico-chimique des effluents unitaires en temps de pluie

La bibliographie a montré que le traitement physico-chimique des eaux pluviales est confronté à deux problèmes principaux. D'une part, le déclenchement soudain d'un orage et sa brièveté exigent une mise en route immédiate du traitement. D'autre part, les caractéristiques de l'eau brute varient très fortement au cours de l'événement orageux ce qui nécessite d'ajuster en continu les concentrations en coagulant et floculant pour une élimination optimale de la pollution.

On s'intéresse donc dans cette partie au traitement physico-chimique des effluents unitaires en termes de dépollution et d'optimisation du processus de coagulation-floculation. La dépollution est évaluée par jar-test à partir des mesures de turbidité résiduelle et des concentrations en métaux lourds au sein des fractions « dissoute » et « en suspension ». Les expériences de jar-test sont réalisées sur un grand nombre d'évènements pluvieux afin de mettre en relation la concentration optimale de coagulation avec les principales caractéristiques physico-chimiques de l'eau brute (turbidité de l'eau brute, matières en suspension, conductivité, alcalinité totale, pH). Les produits coagulants et floculants disponibles pour une telle étude sont particulièrement nombreux sur le marché. Nous nous sommes ici limités à tester un coagulant non-hydrolysé, le CLARFER, et un coagulant pré-hydrolysé, le WAC-HB, ainsi que trois floculant de charge différente (anionique, neutre, et cationique). Cette partie fait l'objet d'un papier qui sera soumis à *Water Research*.

**COAGULATION OF COMBINED SEWER OVERFLOW
WITH FERRIC CHLORIDE AND WAC-HB:
HEAVY METAL REMOVAL AND TREATMENT OPTIMIZATION**

A.G. El Samrani *, B. S. Lartiges ^{*(a)}

*Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM-ENSG) Pôle de l'Eau
15, Avenue du Charmois –BP 40 – 54 501 Vandœuvre Cedex

E-mail: Bruno Lartiges@ensg.inpl-nancy.fr

(a) To whom correspondence should be addressed

ABSTRACT

Two commercial coagulants, a pre-hydrolyzed aluminum (WAC-HB) and an unhydrolyzed iron (FeCl_3) solutions were used to remove suspended solids and heavy metals from combined sewer overflows. Aluminum always yields lower optimum coagulation concentration and higher destabilization concentrations than ferric chloride. Electrophoretic mobility of aggregates indicates the participation of charge neutralization mechanism. The most appropriate coagulant concentrations for removing heavy metals dissolved and retained in suspended solids were within a narrow interval that includes optimal coagulant concentration. A linear correlation between initial effluent conductivity and optimal coagulant concentration was found. It allowed the determination of optimal dosage to attain better physicochemical treatment results.

Keywords

Heavy metals, coagulation, combined sewer overflow, stormwater.

INTRODUCTION

For a longtime, urban runoff water was considered as unpolluted and without risks on public health. During intense storm events, it was evacuated by combined sewer systems into receiving waters by overflow structures constructed at combined sewer down streams. Releasing mixtures of wastewater and stormwater, called Combined Sewer Overflow (CSO) are aimed at reducing overflow impacts on wastewater treatment plant efficiency (Desbordes et al., 1990; Badard et al., 1994).

However, such management of hydraulic problems has generated heavy environmental consequences on receiving waters. In the last two decades, studies were performed to evaluate CSO pollutant impacts on aquatic ecosystems (Marsalek et al., 1999; Paulson and Amy, 1993). It was demonstrated that soluble contaminants and suspended solids generate deleterious effects in terms of oxygen depletion, eutrophication, micro-pollutant accumulation inside living species, increased fish mortality and pollution of drinking water pumping points (Chebbo et al., 1995; Badard et al., 1994). The principal pollutant sources are road deposits, roofs and sewer solids in which heavy elements occupy a large concern (El Samrani et al. 2003a; Morrison and Revitt, 1987; Ashley et al., 1992; Boller, 1997). The most studied metals are copper, lead and zinc. In roof runoff, they are essentially in soluble phase (Förster, 1996; Mason et al., 1999) and become more abundant as particulate matter after reaching combined sewer systems (Harrison and Wilson, 1985; Lake et al., 1984; Gromaire et al., 2001). Therefore, heavy elements contained in CSO are distributed between dissolved and particulate matter. Mobilizing such metal forms inside the sewer systems is considered as a potential source of pollution and must be removed before flow releasing into receiving waters.

Initially designed to store a portion of a stormwater over an extended period of time before its release in the sewage system, detention basins can be used for removing particulate matters by natural sedimentation (Nascimento et al., 1999). Thus, when settling velocity exceeds -0.03m/min in storage tanks, sediment removal efficiencies can reach 60 % to 80 % (Bridoux et al., 1998; Cole and Yonge, 1993). However, efficient removal implies a relatively long settling time (≥ 5 hours) (Pilloy et al., 1998) and essentially concerns particles greater than $50\ \mu\text{m}$ (Badard et al., 1994; Hamilton et al., 1984), whereas, heavy elements in stormwater and CSO are associated primarily to the finer particles and colloids (Ellis and Revitt, 1982; Hamilton et al., 1984; Grout et al., 1999). In most cases, heavy metal removal by settling does not exceed 28 to 40 % (Cole and Younge, 1993).

Enhancing small particle removal and associated contaminants can be achieved by coagulation-flocculation. Addition of inorganic coagulants such as aluminum or iron salts is traditionally applied in the treatment of drinking water, industrial effluents and wastewaters. It is still rarely used for stormwaters where applications have remained limited to pilot plants (Lainé et al., 1998; Bernard et al., 1995). Such pilots were successful in increasing the settling velocity in lamellae settler up to 1.8m/min and in reducing suspended solids up to 90 % (Delporte et al., 1995). Two crucial problems must be solved during stormwater or CSO treatment. First, the time needed to reach a steady state operation, referred to as «start-up», takes about 15 to 20 minutes which is significant for the treatment of a storm event that usually lasts less than 30 minutes (Delporte et al., 1995). As a consequence, the «first flush», normally corresponding to the most polluted flows, can be missed before the pilot plant operates efficiently. Secondly, in CSO treatment, the physicochemical parameters of the raw water vary continuously as a function of time, and optimal coagulant adjustment is then necessary.

In this paper, an unhydrolyzed ferric chloride and a pre-polymerized polyaluminum chlorosulfate coagulants are used for CSO coagulation. The optimal coagulant concentration is determined by jar-test. It enables the evaluation of excess or insufficient coagulant concentrations, particularly during periods of fast variations of water quality. Efficiency of each coagulant was tested for heavy elements removal from dissolved matter as well as from residual suspended solids. Physicochemical parameters of raw water were measured in order to relate them to the optimal dosages in coagulant. Establishing such relationship between CSO physicochemical properties and coagulant concentration aimed at improving CSO treatability on-line and at minimizing the start-up time of pilot plants.

MATERIALS AND METHODS

Study site and sample collection

The experiments were carried out with water from the Boudonville catchment area, which has been already used for hydraulic and water depollution investigations (Marchand et al., 1993, Laurensot, 1998). It is equipped with 8 rain gauges and 20 limnimeters installed inside and on the catchment area limits. Covering the North-West part of Nancy City (France) on the left bank of the Meurthe River, Boudonville is fully built-up with a population of about 40.000 inhabitants. The oldest buildings are in the lowest part extending to Nancy City center and the most recent buildings are in the catchment area upstream. About 40% of the surfaces are impervious with an average slope of 0.034m/m (Marchand et al., 1993). The region is essentially drained with a combined sewer system with storage tanks built the last three decades. The sampling site is located at the upstream of the detention basin of Boudonville that receives runoff from 246 ha of urban surfaces (figure 1). In this study, data of "Libération"

limnimeter and of 2 rain gauge stations located at the up stream of Boudonville detention basin were used.

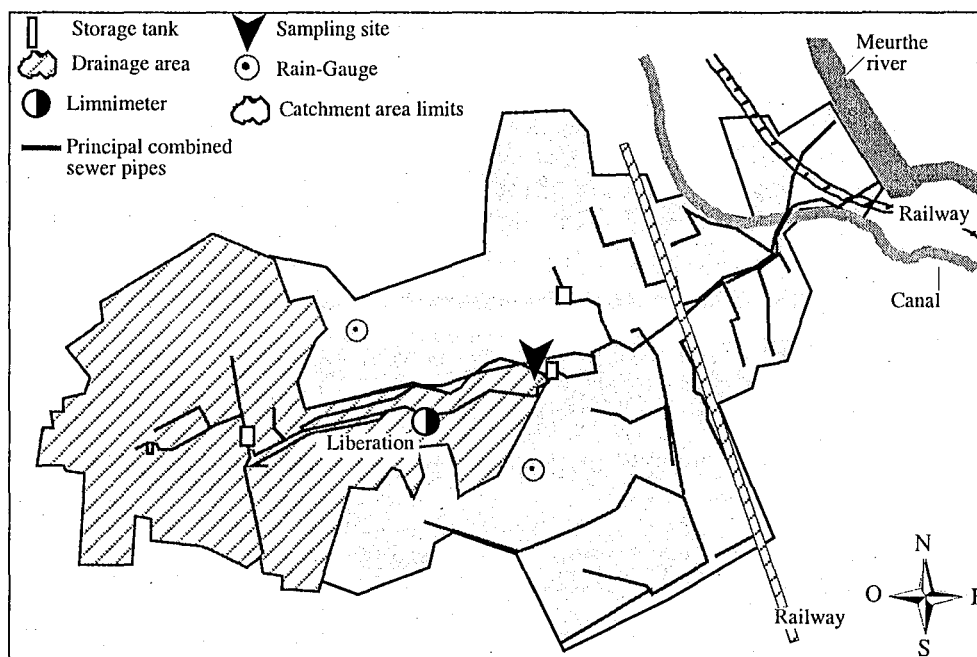


Figure 1. Boudonville catchment area and drained urban surfaces reaching the sampling site.

During wet weather, samples were collected in the combined sewer pipe of «Libération» with a peristaltic pump. During storm events, samples were pumped into jerrycans every 5 to 10 minute intervals. Pumped raw water was considered as CSO when flows exceeded the pipe borders and poured in the Boudonville detention tank. In this study, 18 CSO-weak rain events and 17 CSO-storm events were analyzed. Samples were collected in 10L polyethylene jerrycans, then transported to the laboratory and used immediately for physicochemical characterization and jar-test experiments. Sampling campaigns were carried out between February 2001 and September 2002.

Sample characterization

Suspended Solids (SS) contents were determined by drying a duplicate of well-mixed sample of 10mL at 105°C in the oven for 5 hours. Volatile solids (VS) were obtained by heating residues remaining after SS determination at 550°C for 3 hours. Conductivity and pH of a well homogenized jerrycan were measured under slow magnetic stirring by using a calibrated CD810 conductimeter and a Taccussel pH-meter 210. Residual turbidity was measured in the supernatant with a Hash XR ratio turbidimeter after settling 1L of raw water

for 30 minutes in a graduated Imhoff cone. Total alkalinity was determined by a titration method that consists in decreasing initial pH of a 100mL filtered raw water solution (Whatman filter paper 42) to 4.3 by adding H_2SO_4 (10^{-2} M) (Rodier, 1984).

Aggregation procedure

CLARFER and WAC HB, two metal hydrolyzing coagulants graciously provided by Elf-Atochem (France), were used to aggregate CSO suspensions. CLARFER is an unhydrolyzed ferric chloride solution, 41 wt % in FeCl_3 with a density of 1.44. WAC-HB is a partially neutralized aluminum salt solution of pH 3.1 and contains about 8.84wt % of aluminum as Al_2O_3 , 1.52 wt % of SO_4^{2-} , 7.14 wt % of Cl^- , and 1.33 wt % of Ca^{2+} .

The coagulation tests were conducted in standard 1L glass beakers (90 mm diameter, 150 mm high) fitted with four plexiglass baffles (12 mm x 150 mm). Stirring was carried out with a 15 mm x 54 mm blade positioned at one-third the height of the reactor from the bottom. A stirring rate of 100 rpm (An adjustable speed motor-Janke & Handel RW 20 DZM), which corresponds to a spatially averaged velocity gradient G of 135 s^{-1} , was used in the aggregation tests. Jerrycans of raw water were rehomogenized by gentle over-end agitation before pouring 1 L CSO samples in the reactors. Various amounts of coagulant were added as pure solution at a point just below the free surface of the suspensions with a micro-pipette (Eppendorf) having adjustable volume setting; the time of injection was about 2 seconds. Without adjusting the pH of the suspension, jar-test procedure starts with a one step mixing of coagulant and raw water for 20 minutes from injection of the coagulant. Coagulated suspensions were then allowed to settle in the graduated Imhoff cones for 30 minutes.

Supernatant characterization

After settling, the settled volume was measured and samples were taken for characterization from about 25 mm below the water level in the Imhoff cones by using a 50mL syringe equipped with a curved end to avoid supernatant perturbation during sampling. The 50mL samples were used to assess residual turbidity and pH of supernatants. For testing heavy element and phosphorous removal from treated water, 50mL was taken from supernatant. A first 25mL was filtered directly through 0.22 μm filters (Macherey-Nagel cellulose acetate filter) and used for measuring dissolved heavy element in supernatants. It must be said that the fraction lower than 0.22 μm contains dissolved metals as well as colloidal particles. However, such fraction will be referred to as dissolved fraction hereafter. The second 25mL was acidified with 10mL of HNO_3 (7M). Thirty minutes after acidification, the total volume was filtered through 0.22 μm . Filtrates of acidified fraction were used to obtain the total amount of heavy

element in supernatant. Differences between heavy elements in acidified and un-acidified fractions yielded the amount of heavy elements for suspended particles. Filtrates were stored at 4°C prior to analysis by ICP-MS (Perkin Elmer 5000 mass spectrometer).

Electrophoretic mobility of aggregate was determined with a Zetaphoremeter III (Sephy) equipped with a CCD camera. Prior to measurements, 100mL of supernatant were centrifuged for 5 minutes at 4000 rpm in a lab-centrifuge (Eppendorf 5804). The solution recovered after centrifugation served for resuspension of 3mL of aggregates settled initially in the Imhoff cones. Resuspended aggregates were pumped into the measurement cell, then velocity of the particles located at the stationary layer was directly computed from a video analysis obtained at a fixed time intervals under a 80 mV applied voltage.

RESULTS AND DISCUSSION

Turbidity removal

A total of 53 jar tests were conducted during the period of the study (32 of them with ferric chloride). Typical curves obtained during coagulation of combined sewer overflow are presented in figures 2 and 3. Figure 2 compares the performance of CLARFER and WAC HB in terms of turbidity removal and sediment volume. For both coagulants, the residual turbidity decreases continuously to reach a similar minimal value at intermediate dosages, while sediment volume increases almost linearly with coagulant concentration. However, the initial drop in turbidity is less pronounced with ferric chloride and restabilization of the suspension is observed at high Fe concentration. The optimum coagulant concentrations (OCC), defined as the minimum dosage needed to attain the low residual turbidity value, are indicated on the graph by an arrow. WAC HB is clearly more effective than CLARFER for turbidity removal, especially as equivalent sludge volumes are generated at OCCs. Interestingly, sludge volume keeps increasing proportionally to the amount of added coagulant beyond OCC. Such behavior can be attributed to a sweep-flocculation mechanism (Gregory and Dupont, 2001), or to an heteroaggregation of CSO particles with coagulant species increasing in size (Lartiges et al., 1997).

A slightly different pattern is obtained for CSO with low levels of alkalinity (figure 3). In that case, the removal of turbidity is retarded at low coagulant concentrations, whereas restabilization of CSO suspensions is easily observed for both coagulants. The evolution of settled volume is inverse to the variations in residual turbidity: it rapidly increases just before the OCC and sharply diminishes upon restabilization (inset of figure 3). This may be related to the drop in pH occurring when coagulant hydrolysis exceeds the buffer capacity of the suspension: the overall negative charge of natural organic matter should then decrease while the number of

positive coagulant species continues to increase, thus inducing the restabilization of the suspension. Electrophoretic mobility measurements further corroborate the occurrence of charge neutralization. Although the addition of either CLARFER or WAC-HB only slightly reduces the negative charge of CSO aggregates at OCC, the restabilization of the suspension nevertheless coincides with the charge reversal of particles. Similar results have been reported for municipal sewage coagulated with alum (Gosh et al., 1994) or with ferric chloride (El Samrani et al., 2003b), and for humic-like polymers aggregated with Al_{13} polycations (Kazpard, 2001). According to Kazpard, this behavior originates from a charge neutralization of organic macromolecules rearranging around positive coagulant species such that the negative charge of functional groups remains displayed to the bulk until charge balance is obtained at the onset of restabilization domain (Kazpard, 2001).

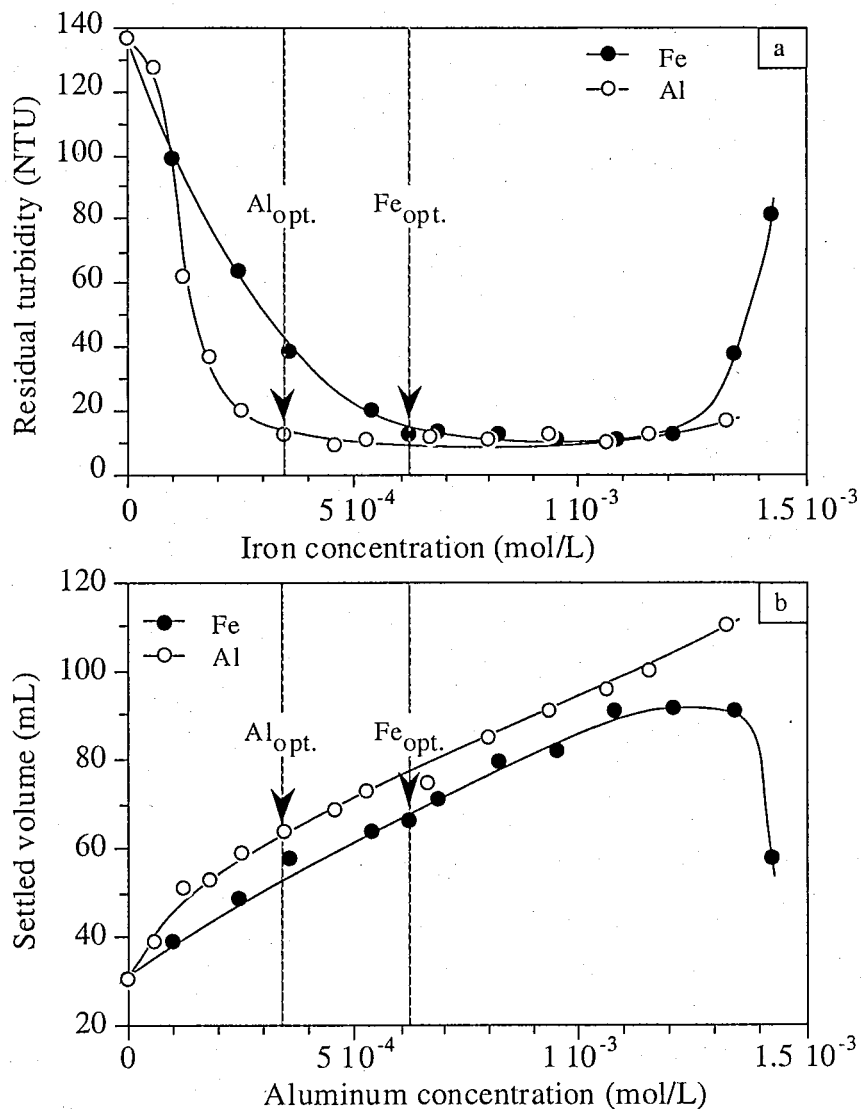


Figure 2. a) Residual turbidity and b) sludge volume variations as a function of aluminum and iron coagulant concentration (initial Suspended Solids=1355mg/L; initial Volatile Solids=1030mg/L-Sampling date: 09-May-2002).

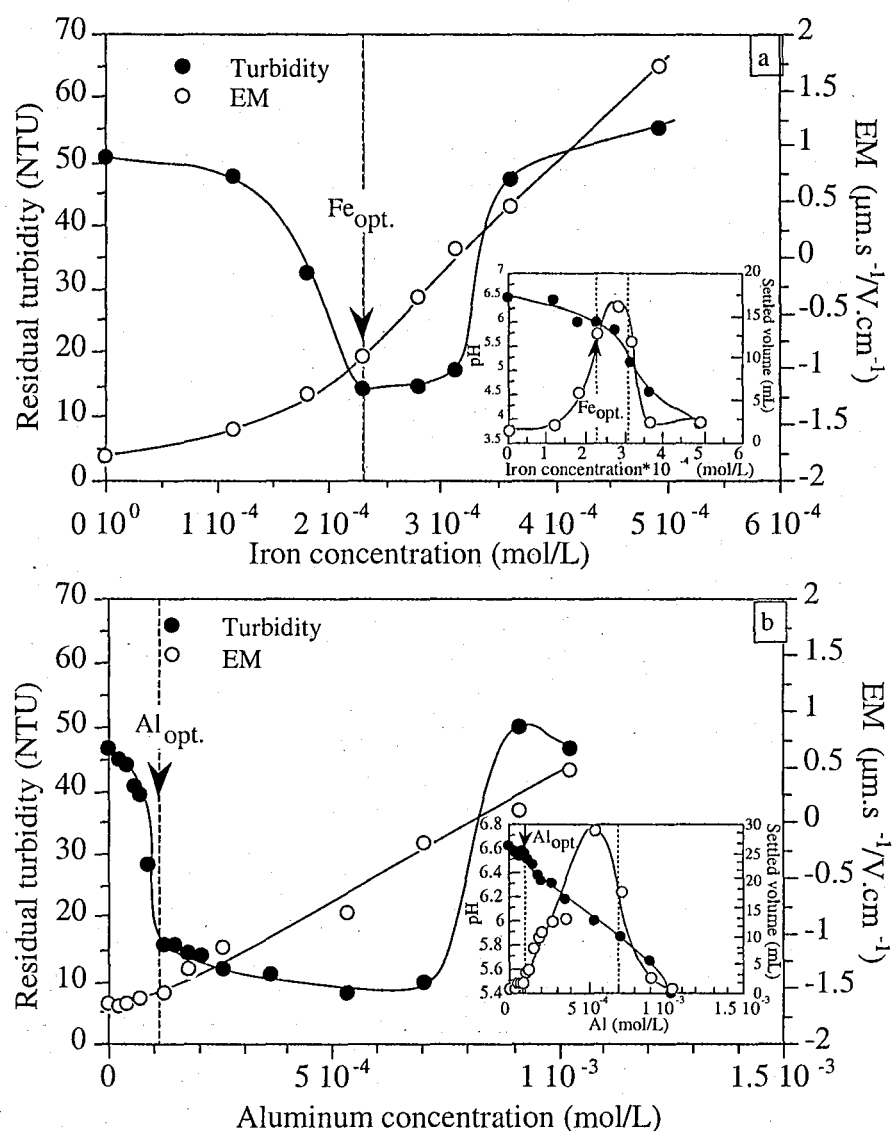


Figure 3. Residual turbidity and aggregate electrophoretic mobility, pH and settled volume (inset) of CSO as a function of (a) iron and (b) aluminum coagulant concentration. Date of sampling: 03-August-2001 for iron experiments (Initial suspended solids=260mg/L; initial volatile solids=210mg/L) and 08-November-2002 for aluminum experiments (Initial suspended solids=150mg/L; initial volatile solids=45mg/L).

Heavy metal removal

Cu, Pb, and Zn in dissolved fraction and in residual suspended solids in supernatants are plotted as a function of coagulant dosages normalized with regards to the optimal coagulant concentration in figure 4. A previous study showed that these metals are the most abundant and representative elements in CSO. They are transported by various species (El Samrani et al., 2003a). It must be pointed out that dissolved and retained Cu, Zn, and Pb in residual suspended

solids represent respectively 69, 85 and 50 % of total metal concentrations initially measured in the samples before coagulation and sedimentation. These amounts were calculated as the difference between total metal in the samples before settling and metals that remain in supernatants after 30 minutes of settling.

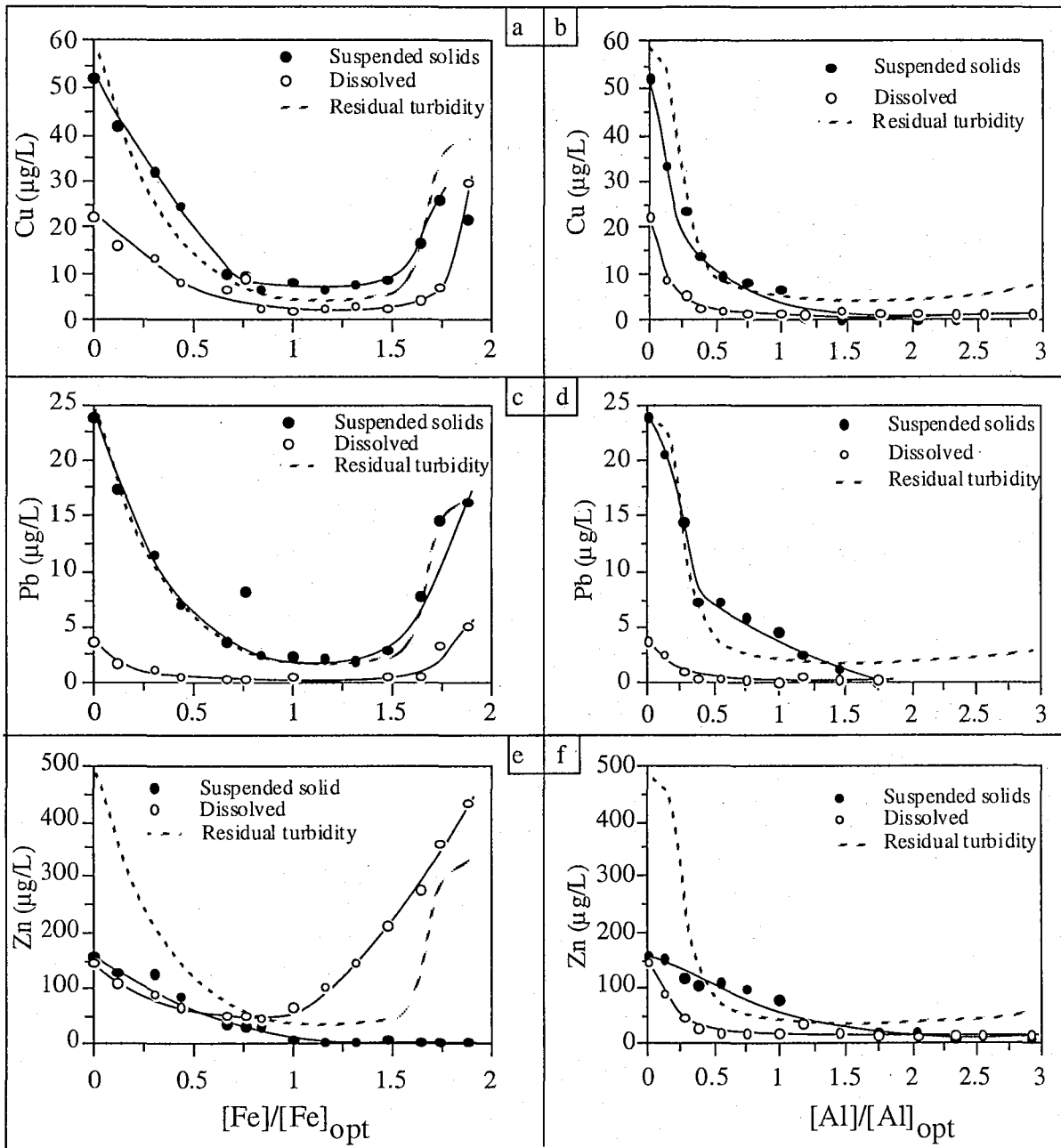


Figure 4. Cu, Pb and Zn variation in dissolved and in suspended solids fractions as a function of Fe and Al concentration. (Sampling date: 09-May-2002).

Cu, Pb and Zn removals show similar behavior during coagulation with Al or Fe salts. As coagulant concentration increases, dissolved Cu, Pb, and Zn decrease in supernatants until a minimal value at a coagulant ratio <1. Dissolved Cu, Pb, and Zn are eliminated similarly by Al

and Fe at a $[\text{coagulant}]/[\text{coagulant}]_{\text{opt}} \sim 0.5$. On the other hand, Cu, Pb, and Zn in suspended solids seem to be removed differently between each other for a given coagulant which is consistent with the presence of various heavy metal carriers in CSO (El Samrani et al., 2003). Furthermore, the elimination of heavy metals associated with suspended solids does not closely follow turbidity removal, which suggests selective aggregation of carriers. Indeed, the maximal removal of Cu, Pb and Zn in suspended solids is reached respectively at $[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_{\text{opt}} \sim 0.65$, 0.80 and 1. In CSO coagulated with aluminum, the three metals in suspended solids are removed in the same order but at different coagulant concentrations ($[\text{Al}]/[\text{Al}]_{\text{opt}} = 1, 1.5$ and 1.75 respectively). It is obvious that dissolved Cu, Pb and Zn are removed from suspension before Cu, Pb and Zn in suspended solids. Such dissolved heavy metals may be eliminated with hydrolyzed coagulant species in a similar manner as complexing anions such as phosphate and dissolved organic matter (El Samrani et al., 2003b).

Restabilization with Fe coagulant influences heavy metal removal, as Cu and Pb are released in supernatants at $[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_{\text{opt}} \geq 1.5$ and Zn at $[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_{\text{opt}} \geq 1$. Zn can be considered as a good example of such behavior. Zn concentration decreases with iron coagulant. After maximum removal, Zn concentration re-increases as dissolved metal. In the restabilisation zone, it reaches concentrations that are greater than the amount of initial dissolved and suspended zinc in the supernatant. This may be explained by the dissolution of some Zn immobilized in settleable sediment without the addition of coagulant. As Zn is associated with soluble species such as phosphates, carbonates, iron oxihydroxides (El Samrani et al., 2003a), its dissolution is likely in the restabilisation zone where pH is less than 4.5. At acidic pH (<5), heavy elements were found to be released drastically from aluminum and iron oxihydroxides species (Zuyi et al., 2000). It is also possible that exchangeable Zn associated with organic matter and clays is replaced by excess of coagulant species. Polymerized aluminum shows no restabilisation as pH remains between 7 and 6.3 and, as a consequence, no release of heavy metal is observed. It has been demonstrated by others that heavy metals are retained in iron species by either isomorphic substitution for Fe or by adsorption (Herbert Jr., 1996; Spadini et al., 1994; Martinez et al., 1998). Sorption models of heavy elements to iron and aluminum species have been extensively studied and were found to occur in a wide range of pH (6-8) (Bellanca et al., 1996; Zuyi et al., 2000).

Some other trace elements like Sr, Ba, Ce, La, Y and Zr have never been found as dissolved species even after suspension restabilization. Rare earth elements (Ce, La, Y) and P in suspended solids are presented as a function of coagulant ratios in figure 5a and 5b. The three rare earth elements were chosen because of their abundance in CSO suspended solids and their constant association with phosphorus (El Samrani et al., 2003b). P and rare earths can not be completely correlated considering that many other elements can associate to phosphate

species. However, they can be used as tracers to follow the removal of species in treated CSO where La and Y are eliminated together at $[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_{\text{opt}} = 0.5$ prior to P that is eliminated in parallel with Ce at $[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_{\text{opt}} = 0.75$. On the other hand, La, Ce, and Y are removed clearly before maximal P removal at $[\text{Al}]/[\text{Al}]_{\text{opt}} = 1$. Likewise, Al and Fe coagulation efficiency is observed in Zr removal where elimination is completed before the optimal coagulant concentration (figure 5c and 5d). This substantiates selective coagulation of element trace carriers in CSO. Rare earth phosphates do not dissolve at slightly acidic pH and their resuspension follows turbidity increase in the restabilization domain. On the other hand, Zr is partially released at the beginning of restabilization at $[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_{\text{opt}} \geq 1.5$. It was been shown by electron microscopy and energy dispersive X ray spectrometry that Zr is associated to silica and zircon particles are released from soils during storms (El Samrani et al., 2003a).

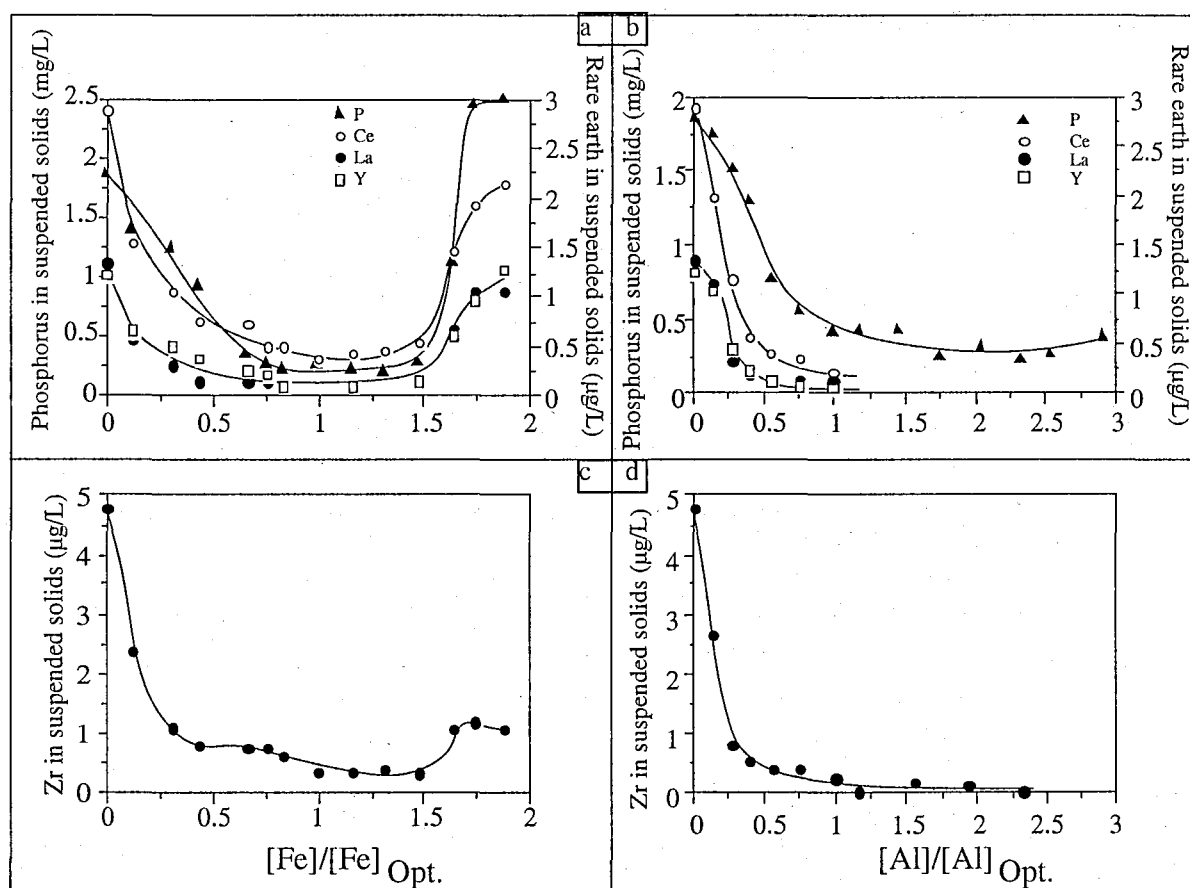


Figure 5. (a), (b) P, Ce, La, Y and (c), (d) Zr variation in suspended solids during CSO aggregation by iron (a), (c) and aluminum (b), (d) coagulant (Sampling date: 09-May-2002).

Optimization of coagulant dosing

For all dissolved and suspended heavy elements and phosphorus shown above, the optimal coagulant concentration (OCC) is obviously the most adequate dose to remove heavy

metals and phosphorus from water. Restabilisation may induce heavy metal and contaminant release in water. When combined sewer flow quality is stable over time, the added coagulant dose may remain constant and presents no risks of restabilisation. During wet weather, the effluent quality of combined sewers changes continuously (Lainé et al., 1998) and the risk of contaminant release as a consequence of inappropriate dosage of coagulant becomes critical.

The risk of resuspension is exemplified in figure 6, where jar-test curves obtained from CSO sampled during two different storms and coagulated by Fe and Al salts are plotted as a function of time and coagulant concentration. Before storm starting at 19h37min, jar-test with Ferric chloride shows no restabilisation, whereas not later than 8 minutes from storm starting, restabilisation takes place rapidly (figure 6a).

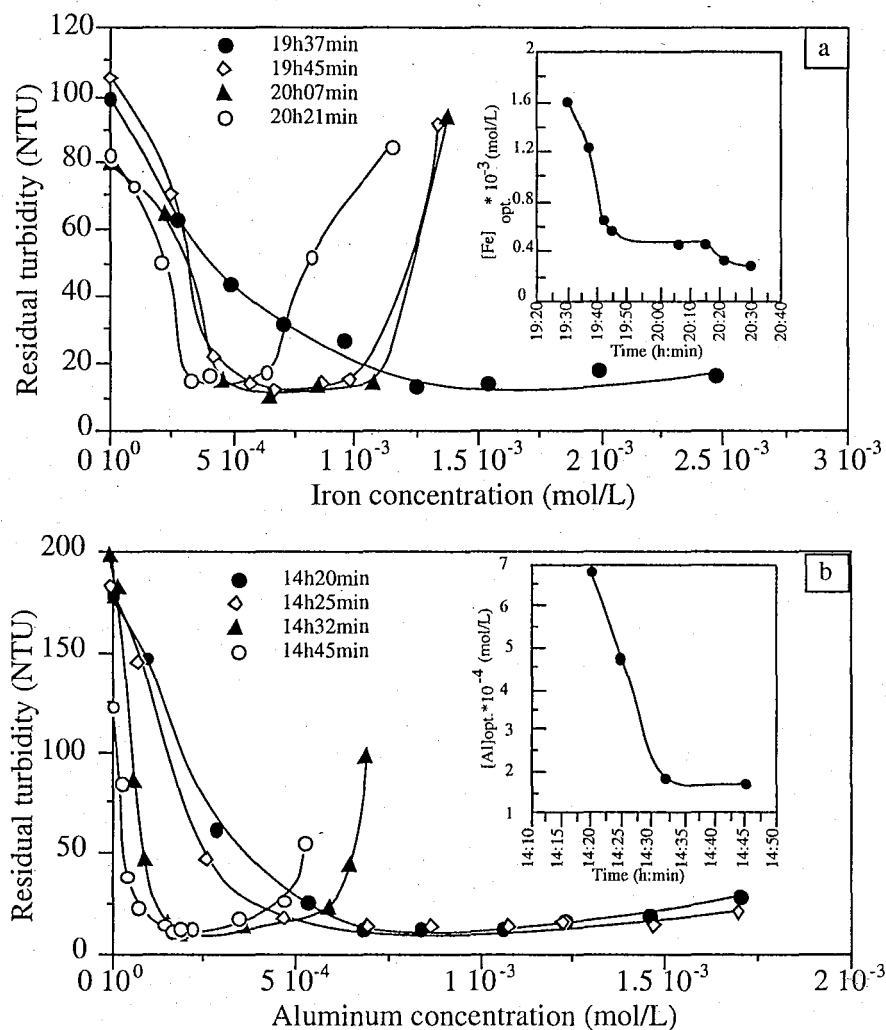


Figure 6. CSO treatability during storm events. Jar-test behavior after aggregation with (a) Fe, and (b) Al coagulant. (Sampling date: 06 July 2001 for iron experiments and 31 October 2001 for aluminum experiments).

Between 19h45min and 20h21min, optimal iron concentration decreases from $5.7 \cdot 10^{-4}$ M to $3.24 \cdot 10^{-4}$ M (inset in figure 6a) and restabilisation concentration decreases from $9.8 \cdot 10^{-4}$ M to $6.4 \cdot 10^{-4}$ M. As the storm goes on, the concentration range between optimal and restabilisation concentration is reduced. Within 36 minutes (19h45-20h21), CSO optimal and restabilisation concentrations lost respectively 43 and 35% of their initial values (figure 6a). CSO treatability with the pre-hydrolyzed Al salt shows the same behavior (figure 6b). Dosages for restabilization are always greater with aluminum coagulant. After 25 minutes (14h20-14h45), optimal aluminum concentration shows a 79 % decrease from the initial optimal value obtained at 14h20min (inset in figure 6b).

For reaching an optimal CSO treatment, the coagulant concentrations must be adjusted rapidly during the storm event, as keeping the same coagulant dosage brings annoying consequences to water treatability as pollutants can be released in receiving water. Indeed, an optimal dosing for some samples could be a sub-dosing or an over-dosing for others. For example, applying $7.5 \cdot 10^{-3}$ M of iron coagulant to samples at 19h45 min and at 20h07min would result in a good water treatment, but it would be considered as over dosage at 20h21min and sub-dosage at 19h37. For avoiding water treatment perturbations, coagulant concentration has to be adjusted continuously as a function of a given CSO physicochemical property.

At storm events and dry weather, average SS and VSS are relatively similar but standard deviations are greater for storm events revealing important SS and VSS fluctuations (table 1). Stormwater shows no dilution effect on SS and VSS. It was shown that during storms, wastewater mixed with runoff of urban surfaces can not explain the high contents of SS and VSS which must be linked to sewer sediment erosion (Gromaire-Mertz et al., 1998; Tait et al., 1998). Heavy metal speciation revealed the presence in CSO of many particle species that are formed specifically inside sewers, and that are resuspended during storm events (El Samrani et al., 2003a). Two kinds of CSO may be distinguished. Average and standard deviations of SS and VSS from long and weak rain events, are much lower than in dry weather and in storms. VSS represents 62 to 68 % of dry weather suspended solids, whereas during storms VSS ranges between 56 and 75 %. Such variation is attributed to changes in rain intensity, dry and wet weather times, deposit resuspension and discharges inside the combined sewer system (Badard et al., 1994). As a consequence of SS and VSS variations, residual turbidity after 30 minutes settling undergoes significant changes between dry and wet weather where the dilution effect of rainwater is clear during weak rain events.

In wet weather, pH decreases from 7.8 (sewage-dry weather) to 6.9 (storms) and to 6.5 (weak rain). The decrease in pH indicates that dissolved buffering agents initially present on urban surfaces and in sewage have become depleted because of the dilution effect. Buffer decrease is related to the decrease in total alkalinity and conductivity. Morrison and Revitt

(1995) observed the same pH decrease in their gully pot liquor during wet weather. It appears that solid balance and electrochemical parameters are perturbed significantly during wet weather especially during storm events.

Table 1. Physicochemical parameters characterizing sewage and CSO of weak rain and storm events (means and standard deviations).

Sample types	Mean and standard deviation (n)					
	SS mg/L	VS mg/L	Turbidity (NTU)	pH	Conductivity ($\mu\text{S/cm}$)	Total Alkalinity (meq/L)
CSF (n=16)	864 ± 87.6	570 ± 82.7	145 ± 30.76	7.82 ± 0.30	889 ± 49.82	1.48 ± 0.164
CSO (weak rain) (n=19)	182.29 ± 51.8	135.57 ± 57.9	44.8 ± 10.4	6.53 ± 0.56	137.6 ± 50.39	0.16 ± 0.05
CSO (storm) (n=18)	869.6 ± 287.5	598.25 ± 269.24	114 ± 40.9	6.92 ± 0.48	385 ± 228.47	0.52 ± 0.37

The variations in physicochemical parameter reflected by standard deviations can be better assessed in a single storm event. Figure 7 illustrates the evolution of flow rate and other physicochemical parameters (SS, initial turbidity, initial pH and initial water conductivity). Flow rate varies abruptly from dry weather to wet weather regime and increases from 0.25 to 3 m³/s in ~17 minutes. After reaching a maximum, flow rate decreases continuously and gets back slowly to the dry weather regime. In parallel, Suspended Solids, turbidity, pH and conductivity undergo considerable variations. Only conductivity seems to decrease systematically during the storm event. All those parameters influence somehow water treatability. It can then be expected that the optimal coagulant concentration can be correlated with such variations (figure 8).

Suspended solids are sometimes used to adjust coagulant concentration (Bridoux, 1998). In that case, figure 8a shows two different domains. The first one is characterized by OCC always greater than 1 mmol/L and corresponds to sewage. The second domain is associated with OCC less than 0.75 mmol/L and corresponds to CSO (Weak rain and storm events). However, no further correlation between SS and optimal coagulant concentration can be derived from this graph. Plotting initial turbidity against OCC does not bring additional information about coagulant dosage requirement, even though the two domains defined above (SS-OCC) remain roughly distinguishable (figure 8b). Hence, water treatability should not be adjusted as a function of effluent turbidity as suggested by Westrelin and Bourdelot (2001). Initial pH variations range between 5.5 and 8.5, and do not provide any possible adjustment of OCC (figure 8c).

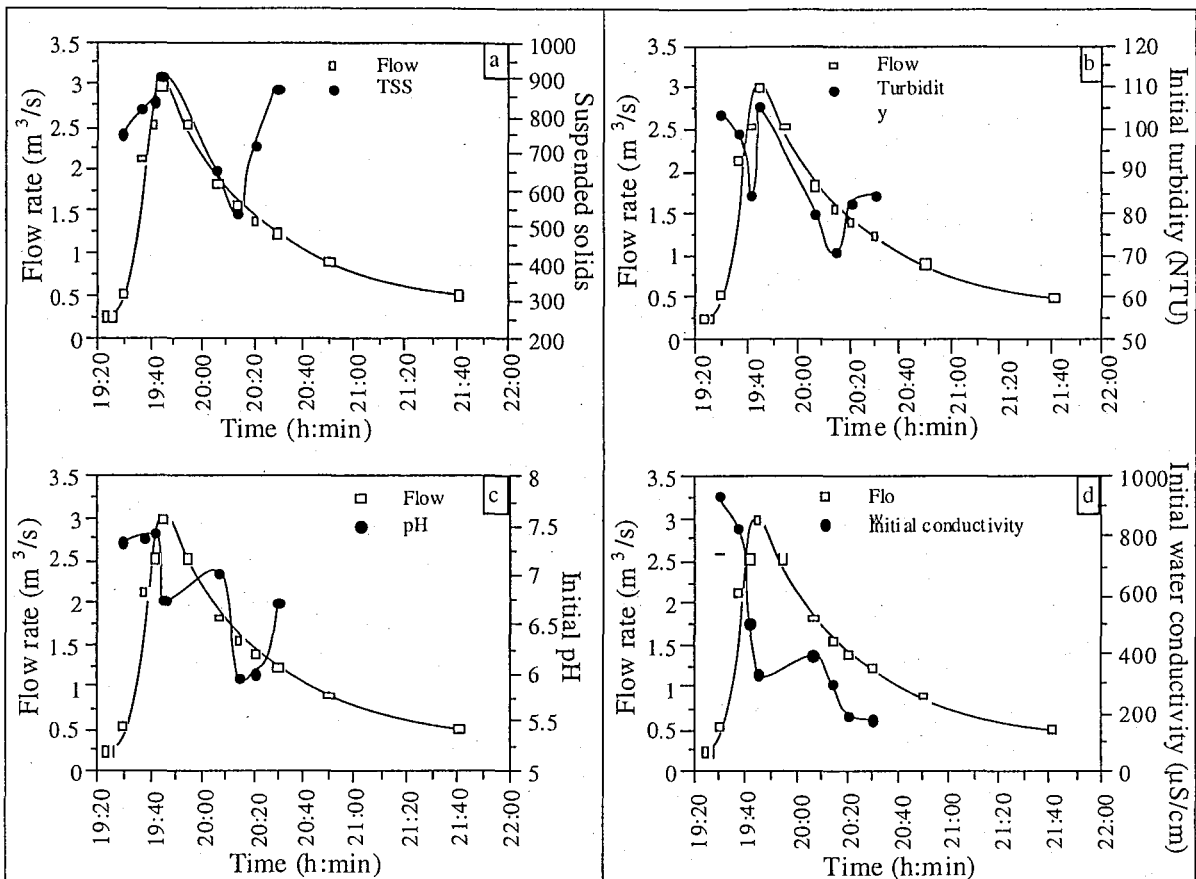


Figure 7. Flow rate variation and (a) suspended solids, (b) initial turbidity, (c) initial pH, and (d) initial water conductivity fluctuation during a storm event (Sampling date: 06-July-2001).

Unlike SS, turbidity and pH, initial effluent conductivity is linearly correlated with OCC for both CLARFER and WAC HB (figure 8d). The difference in slope observed for the two coagulants indicates that for the same conductivity, $[Al]_{opt}$ is always less than $[Fe]_{opt}$. Three main domains can be identified along this correlation: (i) the high conductivity domain ($\geq 800 \mu\text{S/cm}$) that corresponds to sewage, (ii) the second conductivity domain ranges from 600 to $180 \mu\text{S/cm}$ and corresponds to CSO of storm events, (iii) and finally the weak conductivity domain ($< 180 \mu\text{S/cm}$) which corresponds to CSO of weak rain events. In addition, effluent conductivity is proportional to total alkalinity (inset of figure 8d). As a consequence, water with a high total alkalinity requires a higher coagulant dosage than water with a low total alkalinity. By definition, alkalinity corresponds to the acid-neutralizing capacity of effluent and is equal to the sum of all titratable bases (Eaton et al., 1995). The measured value may vary significantly with the end-point pH used, that is defined in this study as $\text{pH}=4.3$. In wastewater alkalinity occurs as CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , salts of Ca, Mg, K, Na, detergents, and soap-based products. Even after dissolving salt deposits, the total alkalinity of runoff, which is less than that of wastewater, and runoff then acts as dilution agent of sewage alkalinity. Water conductivity reflects the presence of all ions, while alkalinity is produced only by chemicals

that are alkaline. Therefore, the two parameters complement each other. Considering the pH definition as a direct measure of H_3O^+ , it may be related to the total alkalinity. The difference is that pH can have the same value with or without alkalis because it depends only on H^+ and OH^- concentrations, while alkalinity is related directly to all alkalis. Normally, carbonates are used in coagulation treatment as buffering agent to minimize pH lowering after coagulant addition (Bache et al., 1997; Lisco, 1997). Previous works have already suggested that the optimal coagulant dose is related to a definite value of the alkalinity (Morison, 1916).

As alkalinity and conductivity are linearly correlated, the adjustment of the optimal coagulant dosage can be done directly by simple conductivity measurement. For this aim, it will be sufficient to use a conductivity electrode in a CSO receiving tank to adjust the coagulant demand. Practically, coagulant adjustment by conductivity measurement is a rapid process that minimizes the start up time of a treatment plant and allows to follow the fluctuations of the physicochemical characteristics of the effluent.

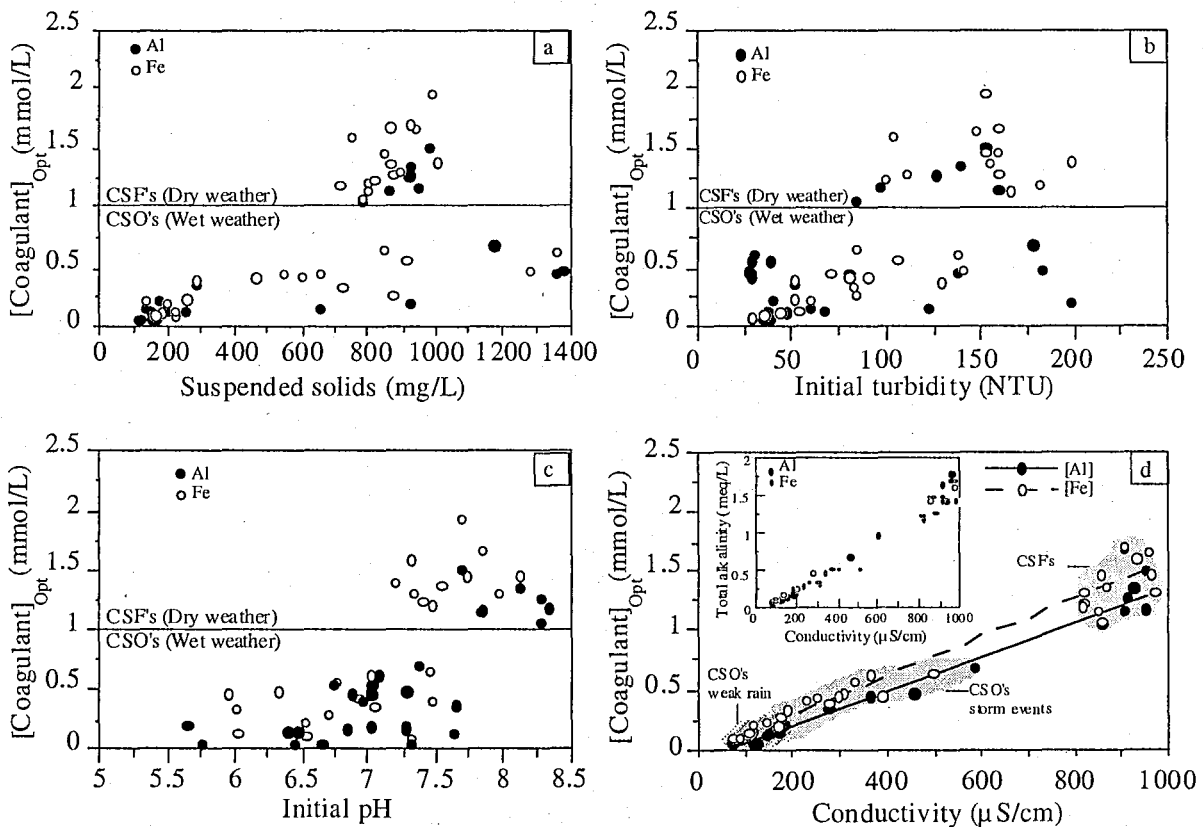


Figure 8. Optimal coagulant concentration as a function of (a) suspended solids, (b) initial turbidity, (c) initial pH, and (d) initial water conductivity.

CONCLUSIONS

Un-hydrolyzed iron and pre-hydrolyzed aluminum coagulant have similar efficiencies in turbidity removal, even though the required concentration of aluminum is always less than iron for optimization and greater for restabilisation. The removal of heavy metals was comprised within a narrow coagulant range around the optimal coagulant concentration as defined by turbidity measurements. Flow rate and CSO quality are very unsteady during wet weather which may then induce easy coagulant sub-dosing or over-dosing. However, it was found that coagulant concentration can be adjusted with respect to the variation in effluent conductivity.

Acknowledgements. Financial support provided by Grand Nancy Urban Community is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Ashley R.M., Wotherspoon D.J.J., Coghlan B.P. and McGregor I. (1992). The erosion and movement of sediments and associated pollutants in combined sewers. *Wat. Sci. Technol.* **25** (8), 101-114.
- Bache D., Johnson C., McGilligan J. and Rasool E. (1997). A conceptual view of floc structure in the sweep floc domain. *Wat. Sci. Tech.* **36**, 49-56.
- Badard M., Beutler E., Binot P., Boissonade G., Delsalle F., Gommery L., Haegel D., Issock J-P., Delville J-F., Lion M., Rouse A. and Sibony J. (1994). Dépolluer les eaux pluviales, Contribution à l'élaboration d'une stratégie. *Ouvrage collectif OTV. Lavoisier TEC&DOC*, 349p.
- Bellanca A., Hauser S., Neri R. and Palumbo B. (1996). Mineralogy and geochemistry of Terra Rossa soils, western Sicily: insights into heavy metal fractionation and mobility. *Sci. Tot. Environ.* **193**, 57-67.
- Bernard C., Herviou P. and Poujol T. (1995). Stormwater treatment by dissolved air flotation: first results from a pilot project. *Wat. Sci. Technol.* **32**, 137-143.
- Boller M. (1997). Tracking heavy metals reveals sustainability deficits of urban drainage systems. *Wat. Sci. Technol.* **35** (9), 77-87.
- Bridoux G., Villeroux A., Riotte M. and Huau M. (1998). Optimized lamellae settling process for runoff water treatment. *Novatech.* **1**, 429-436.
- Chebbo G., Mouchel J.M., Saget A. and Gousailles M. (1995). La pollution due aux rejets urbains par temps de pluie: flux, nature et impacts. *TSM* **90**, 796-806.
- Cole W.C. and Yonge D.R. (1993). Sediment and contaminant removal by dual-purpose detention basins. *Washington State Transportation Center Report*.
- Delporte C., Pujol R. and Vion P. (1995). Optimized lamellae settling for urban storm water waste. *Wat. Sci. Tech.* **32**, 127-136.

Desbordes M., Deutsch J-C. and Ferot A. (1990). Les eaux de pluie dans les villes. *La recherche*. **21** (221), 582-589.

Eaton A.D., Clesceri L.S. and Greenberg A.E. (1995). Standard methods for examination of water and wastewater. **19th edition** (APHA, AWWA, WPCF).

Ellis J.B. and Revitt M. (1982). Incidence of heavy metals in street surface sediments: solubility and grain size study. *Wat, Air, Soil pollut.* **17**, 87-100.

El Samrani A.G., Lartige B.S. Ghanbaja J., Yvon J. and Kohler A. (2003a). Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation. *Wat. Res.* **Submitted**.

El Samrani A.G., Lartiges B.S., Montargès-Pelletier E., Kazpard V., Barrès O. and J.Ghanbaja. (2003b) Clarification of municipal sewage with ferric chloride: the nature of coagulant species. *Wat. Res.* **Submitted**.

Förster J. (1996). Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on practice and regulation of treatment and local infiltration. *Wat. Sci. Technol.* **33** (6), 39-48.

Ghosh M., Amirtharajah A. and Adin A. (1994). Particle destabilization for tertiary treatment of municipal wastewater by filtration. *Wat. Sci. Technol.* Vol. **30** (9), 209-218.

Gregory J. and Dupont V. (2001). Properties of flocs produced by water treatment coagulants. *Wat. Sci. Technol.* **44**, 231-236.

Gromaire-Mertz M-C., Chebbo G. and Saad M. (1998). Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the experimental urban catchment «le Marais » in Paris. *Wat. Sci. Technol.* **37**, 35-43.

Gromaire M.C., Garnaud S., Saad M. and Chebbo G. (2001). Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Wat. Res.* **35** (2), 521-533.

Grout H., Wiesner M. and Bottero J-Y. (1999). Analysis of colloidal phases in urban stormwater runoff. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 831-839.

Hamilton R.S., Revitt D.M. and Warren R.S. (1984). Levels and Physicochemical associations of Cd, Cu, Pb, Zn in road sediments. *Sci. Tot. Environ.* **33**, 59-74.

Harrison R.M. and Wilson S.J. (1985). Runoff water metal speciation characteristics. *Sci. Tot. Environ.* **n°33**, 59-74.

Herbert JR R. (1996). Metal retention by iron oxide precipitation from acidic ground water in Dalarna, Sweden. *Appl. Geochem.* **11**, 229-235.

Kazpard V. (2001). Mécanismes d'agrégation d'un acide humique synthétique: influence de la nature du coagulant et conséquences sur la siccité des gâteaux de filtration. *Thesis-INPL*. 180 pages.

Lainé S., Thierry P., Baron J., Robert P. and Tabuchi J-P. (1998). Physico-chemical and bacteriological pollution removal in urban stormwater by dissolved air flotation-filtration-UV disinfection. *Novatech.* **1**, 371-378.

Lake D.L., Kirk P.W.W. and Lester J.N. (1984). Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: A review. *Environ. Qual.* **13** (2), 175-183.

Lartiges B.S., Bottero J-Y., Derrendinger L., Humbert B., Tekely P. and Suty H. (1997). Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum: An ²⁷Al solid state NMR investigation. *Langmuir.* **13**, 147-152.

Laurenst F. (1998). Caractérisation de la charges métallique des eaux de temps de pluie, Rapport final : phase II : contribution des différents réservoirs à la pollution des eaux de temps de pluie et impact du balayage mécanisé sur la qualité des eaux de ruissellement, **LHRSP-NANCIE- Communauté Urbaine du Grand Nancy- AERM-Ville de Nancy**, 45p.

Liscko I. (1997). Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminum and iron (III) salts. *Wat. Sci. Tech.* **36**, 103-110.

Marchand A., Badot R., De Belly B. and Romain M. (1993). Les bassins de retention des eaux pluviales-*Mode d'emploi*. **NANCIE**, 222p.

Marsalek J., Rochfort Q., Mayer T., Servos M., Dutka B., Brownlee B. (1999). Toxicity testing for controlling urban wet-weather pollution: advantages and limitations. *Urban Wat.* **1**, 91-103.

Martinez C. and McBride M. (1998). Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 743-748.

Mason Y., Ammann A., Ulrich A. and Sigg L. (1999). Behavior of heavy metals, nutrients, and major components during roof runoff infiltration. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1588-1597.

Morison J. (1916). The dose of Alum for the clarification of water by precipitation. *Indian. J. Med. Res.* **3**, 565-613

Morrison G.M.P and Revitt D.M. (1987). Assesment of metal species bioavailability and geochemical mobility in polluted waters. *Environ. Technol. Lett.* **8**, 361-372.

Morrison G.M.P and Revitt D.M. (1995). The gully pot as a biochemical reactor. *Wat. Sci. Technol.* **31**, 229-236.

Nascimento N.O., Ellis J-B., Baptista M.B., and Deutsch J.-C. (1999). Using detention basins : operational experience and lessons. *Urban Wat.* **1**, 113-124.

Paulson C. and Amy G. (1993). Regulating metal toxicity in stormwater. *Wat. Environ. Technol.* **July**, 44-49.

Pilloy J-C., Achet P., Hammouda A., (1998). The use of the Gentilly retention basin in Nancy to reduce rain water pollution. *Novathec*, **2**, 45-52.

Rodier J. (1984). L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Chimie, Physico-chimie, Bactériologie, Biologie. 7^{ème} édition, Dunod, 1365p.

Spadini L., Manceau A., Schindler P. and Charlet L. (1994). Structure and stability of Cd^{2+} surface complexes on ferric oxides; 1. Results from EXAFS Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **168**, 73-86.

Tait S., Rushforth P. and Saul A. (1998). A laboratory study of the erosion and transport of cohesive-like sediment mixtures in sewers. *Wat. Sci. Technol.* **37**, 163-170.

Westrelin J-L and Bourdelot J-C. (2001). High rate primary treatment of waste and stormwaters with DENSADEG. *Second World Water Congress of the International Water Association (IWA), Berlin- Germany.*

Zuyi T., Taiwei C., Jinzhou D., XiongXin D. and Yingjie G. (2000). Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon. *Appl. Geochem.* **15**, 145-151.

IV.1-2 Floculation des effluents unitaires coagulés par Fe et Al

Les mécanismes de déstabilisation des polymères floculants dans les suspensions des eaux pluviales n'ont pas fait l'objet d'études approfondies. Les polymères sont fournis aux traiteurs d'eau sans aucune précision sur leurs caractéristiques physiques et chimiques et leur utilisation se limite à améliorer l'élimination de la turbidité au cours du procédé de clarification. À l'échelle du pilote, le couplage du sulfate d'aluminium et d'un polymère anionique semble être une association performante lors du traitement des eaux pluviales (Lainé et al., 1998 ; Bernard et al., 1995). Par ailleurs, une coagulation par le chlorure ferrique suivie de l'ajout d'un polymère cationique donne de meilleurs résultats en ce qui concerne l'élimination de la turbidité, que le sulfate d'aluminium couplé avec le même polymère (Yonge et Price, 1997). Cependant, ces études ne rendent pas compte des modalités d'action du polymère.

Les jar-tests réalisés sur les eaux pluviales de 7 événements sont récapitulés dans le tableau IV-1. L'efficacité de chaque polymère sur la clarification de l'eau a été évaluée par la mesure de la turbidité résiduelle des surnageants.

Tableau IV-1. Dates des événements pluvieux dont les eaux sont clarifiées par un sel métallique et un polymère organique

Date de prélèvement (j/m/a)	Coagulant	Polymère
25/02/2002	Clarfer	FO4650 (cationique)
18/05/2002		Polyacrylamide (neutre)
10/07/2002		Acide polyacrylique (anionique)
08/05/2002		FO4650 (cationique) Polyacrylamide (neutre) Acide polyacrylique (anionique)
11/09/2002	WAC-HB	FO4650 (cationique)
09/09/2002		Polyacrylamide (neutre)
28/08/2002		FO4650 (cationique) Polyacrylamide (neutre) Acide polyacrylique (anionique)

Les performances relatives des polymères neutre, cationique, et anionique, sont testées à partir des effluents du même événement pluvieux coagulés à la concentration optimale

(figure IV-1). À la concentration optimale de fer (0,756 mmol/L), une diminution supplémentaire de la turbidité résiduelle est observée pour l'ajout du polymère neutre (figure IV-1a). Plus la concentration en polymère augmente, plus la turbidité diminue. Elle finit par atteindre une valeur minimale qui demeure relativement constante au-delà de 1mg/L de polymère.

Quant aux polymères cationique et anionique, la turbidité subit une très légère diminution puis augmente à nouveau avec la concentration en polymère sans toutefois dépasser sa valeur initiale. Bien qu'ils apportent une légère diminution de la turbidité, les polymères anionique et cationique utilisés, comparés au polymère neutre, sont nettement moins performants. En revanche, à la concentration optimale du WAC-HB (0,246 mmol/L), une détérioration de la qualité du surnageant est observée avec l'ensemble des polymères et plus particulièrement avec l'ajout du polymère neutre (figure IV-1b). Même si l'intervalle de variation de la turbidité est très restreint (entre 7 et 10 NTU), le comportement plus ou moins similaire de la turbidité pour les trois polymères confirme cette détérioration. Cependant, le polymère cationique semble dans ce cas être le moins perturbant pour la turbidité.

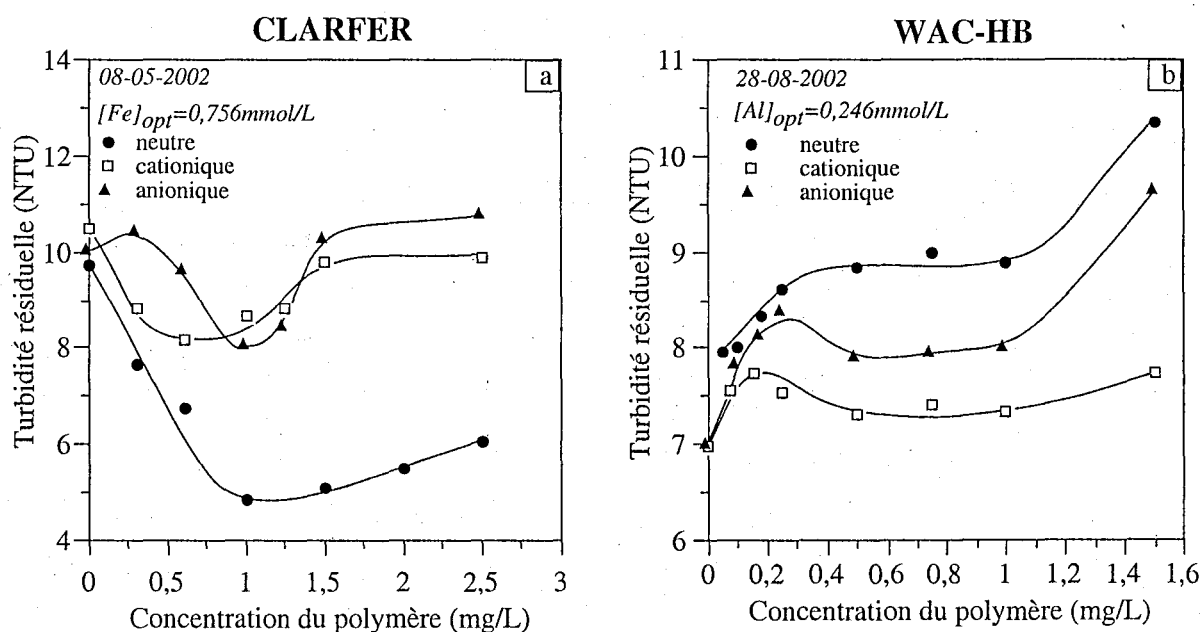


Figure IV-1. Variation de la turbidité résiduelle des suspensions coagulées par (a) le Clarfer et (b) le WAC-HB en fonction de la concentration en polymère neutre, cationique et anionique.

Pour une eau d'un même événement pluvieux, chaque polymère a été testé ensuite en sous-dosage, surdosage et concentration optimale du coagulant (figure III-8). Dans le cas de CLARFER, quelle que soit la concentration en coagulant, une diminution de la turbidité est systématiquement observée avec l'ajout de polymère mais elle ne compense en aucun cas le sous dosage ou le surdosage (figure IV-2a). En revanche, pour le WAC-HB en sous-dosage, surdosage ou concentration optimale, le couplage avec le polymère neutre n'apporte aucune amélioration significative en ce qui concerne l'élimination de la turbidité (figure IV-2b). Pour toutes les concentrations en polymère, le domaine de la variation de la turbidité ne dépasse pas les 3 NTU.

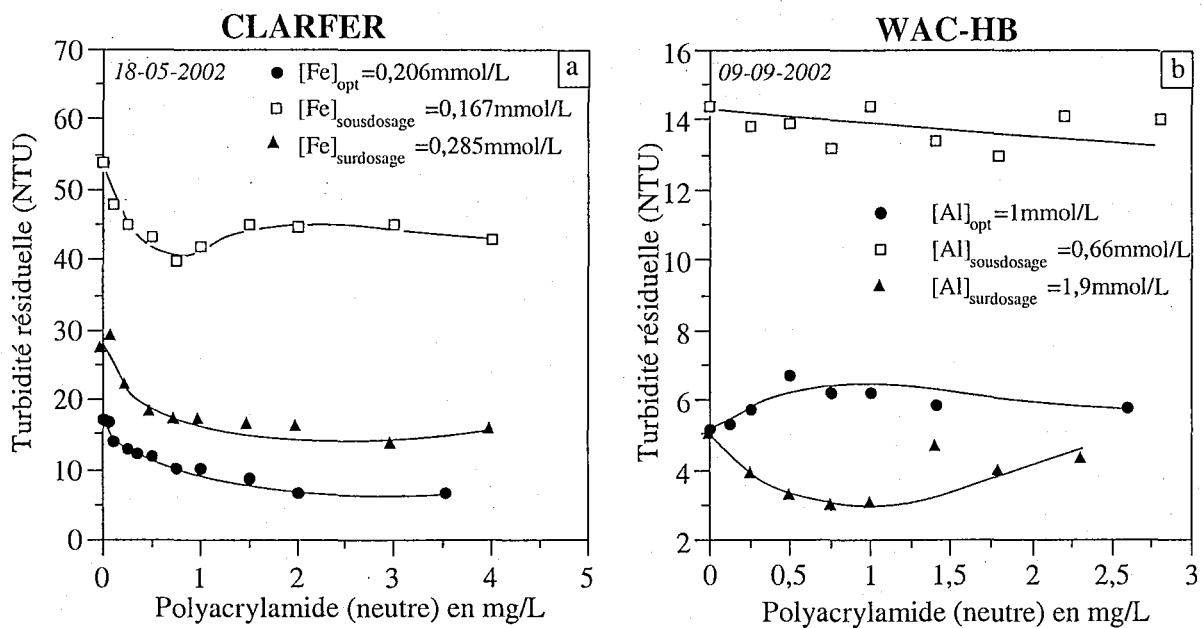


Figure IV-2. Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration du polymère neutre ajouté suite à la coagulation pour (a) le Clarfer et (b) le WAC-HB.

Au sous-dosage et à de faibles concentrations en polymère cationique, la turbidité augmente légèrement pour le CLARFER (figure IV-3a). Elle diminue ensuite lentement à de fortes concentrations en polymère. Une lente augmentation de turbidité peut également être remarquée dans le surnageant à la concentration optimale de Clarfer ce qui est contradictoire avec la courbe présentée dans la figure IV-1. Pour un surdosage de CLARFER, l'élimination de la turbidité est nettement améliorée par l'ajout du polymère cationique, ce qui peut paraître paradoxal puisque la restabilisation coïncide avec une inversion de la charge des particules (cf paragraphe IV-1-1). De même, il est surprenant qu'un sous-dosage en polymère cationique induise une augmentation de la turbidité.

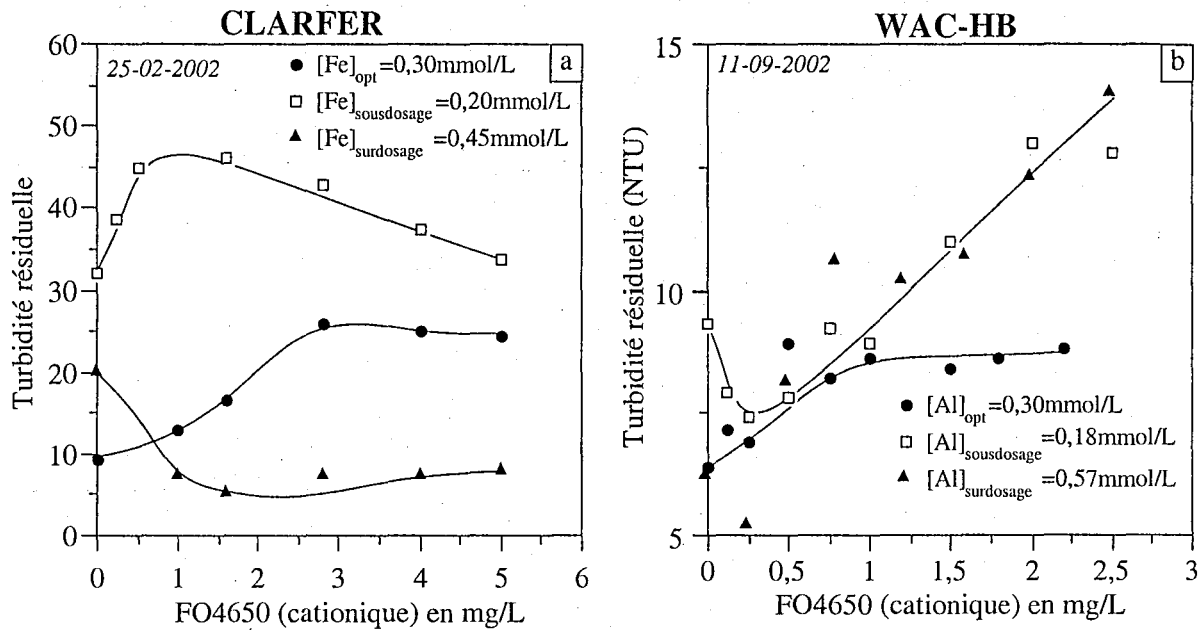


Figure IV-3. Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration du polymère cationique ajouté suite à la coagulation par (a) le Clarfer et (b) le WAC-HB.

Dans le cas du WAC-HB, la détérioration de la turbidité résiduelle est nette en présence du polymère cationique quel que soit le dosage initial en coagulant (figure IV-3b). Là encore, l'ajout de polymère cationique ne compense aucunement un sous-dosage en coagulant. La clarification par le polymère cationique ne semble donc pas liée à un mécanisme de neutralisation de charge. Il faut cependant noter que la combinaison WAC-HB et polymère cationique induit une augmentation considérable de la taille des agrégats. Ceux-ci décantent très mal ce qui perturbe la mesure de turbidité.

Quant au polymère anionique, appliqué après coagulation avec le CLARFER, son efficacité est nettement meilleure en cas de surdosage de fer (figure IV-4a). En concentration optimale ou en sous-dosage de CLARFER, l'élimination de la turbidité n'est pas améliorée, et elle est même légèrement détériorée pour la concentration optimale en CLARFER. Compte tenu de la charge positive des particules obtenue après un surdosage en CLARFER, l'ajout du polymère anionique doit permettre de ré-agréger les particules remises en suspension. Dans le cas du sous dosage et de la concentration optimale en CLARFER, le polymère anionique, étant de même charge que les agrégats, ne semble pas influencer la déstabilisation des suspensions coagulées.

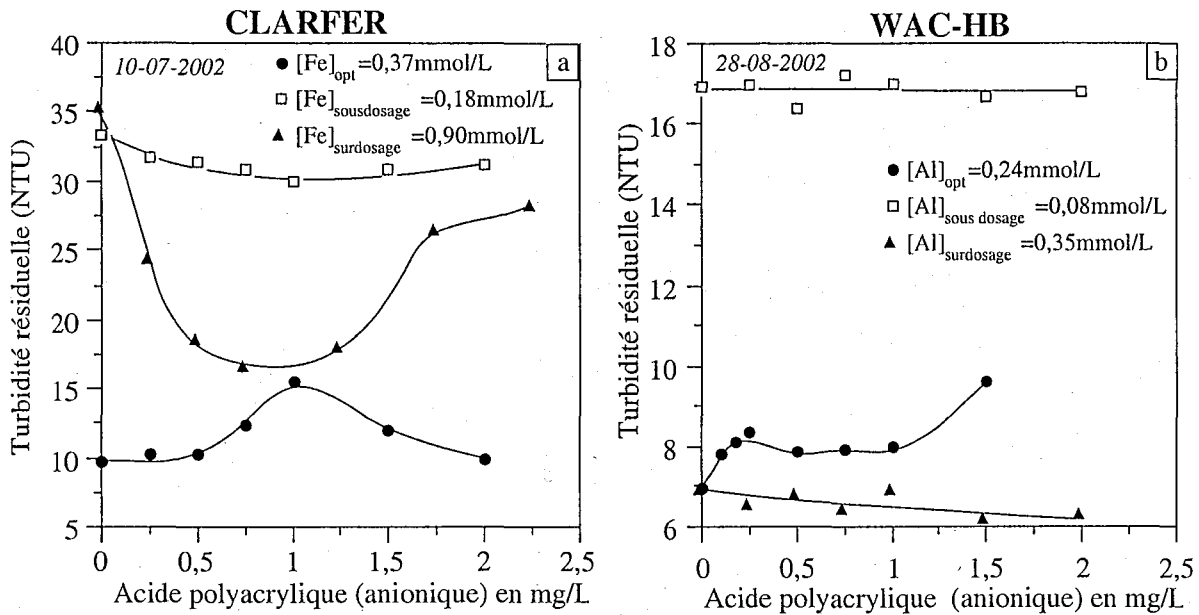


Figure IV-4. Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration du polymère cationique ajouté suite à la coagulation par (a) le Clarfer et (b) le WAC-HB.

Quelle que soit la concentration en WAC-HB, la turbidité reste relativement constante lors de l'ajout du polymère anionique (figure IV-4b). Même en cas de surdosage, le polymère anionique semble incapable d'améliorer significativement l'élimination de la turbidité.

Les résultats obtenus avec les floculants ont été dupliqués, mais ils restent cependant trop partiels pour déterminer des mécanismes d'action. On peut simplement conclure qu'ajouter un polymère neutre en présence d'une suspension coagulée avec du CLARFER, a toujours contribué à diminuer légèrement la turbidité résiduelle. Le tableau IV-2 récapitule les résultats obtenus avec les différents floculants.

Tableau IV-2. Récapitulatifs des principaux résultats obtenus par coagulation-floculation des eaux pluviales. (+)= effet positif, (-)= effet négatif, (0)= pas ou peu d'effet sur le traitement.

Polymère	Clarfer			WAC-HB		
	Sous-dosé	Optimal	Sur-dosé	Sous-dosé	Optimal	Sur-dosé
Cationique	-	0+	+	--	0	--
Neutre	0+	++	0+	0	--	0+
Anionique	0	0+	+	0	-	0+

IV.1-3 Nature des espèces coagulantes formées pendant la coagulation des eaux usées par le chlorure ferrique.

Les eaux pluviales sont en général perçues comme résultant du mélange d'un terme eaux usées et d'un terme eaux de ruissellement. Cette vision est en fait incorrecte compte tenu de l'importance du volume des eaux de ruissellement et de la participation des dépôts du réseau d'assainissement aux matières en suspension. Cependant, les caractéristiques d'une eau usée restent plus proches de celles d'un effluent unitaire en temps de pluie, que de celles des eaux de surface dont le traitement par coagulation fait l'objet d'une abondante littérature. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier la clarification par le chlorure ferrique des eaux usées en tant que référence.

Les premiers résultats ont mis en évidence l'élimination simultanée de la turbidité et des anions phosphates par le chlorure ferrique. Ceci suggérait la participation de ces anions complexants à la formation des espèces coagulantes. Nous avons donc cherché à préciser la nature de celles-ci en utilisant la microanalyse EDX, l'EXAFS au seuil K du fer, et la spectroscopie infrarouge.

Cette étude fait l'objet d'un article soumis à *Water Research*.

CLARIFICATION OF MUNICIPAL SEWAGE WITH FERRIC CHLORIDE: THE NATURE OF COAGULANT SPECIES

A.G. El Samrani ^{*(a)}, B.S. Lartiges ^{*(a)}, E. Montargès-Pelletier *,
V. Kazpard*, O. Barrès * and J. Ghanbaja ‡.

*Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM-ENSG) Pôle de l'Eau
15, Avenue du Charmois –BP 40 – 54 501 Vandœuvre Cedex, FRANCE

‡ Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission. Faculté des Sciences.
Université Henri Poincaré. BP 239. 54 500 Vandœuvre Cedex, FRANCE.

(a) To whom correspondence should be addressed

E-mail: bruno.lartiges@ensg.inpl-nancy.fr

ABSTRACT

The nature of coagulant species formed in the system ferric chloride/municipal sewage was explored with Transmission Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (TEM-EDS) and Fe K-edge X-ray Absorption spectroscopy. Jar-test data combined with chemical analysis of supernatant (dissolved organic carbon, iron, and phosphorus) and Fourier-Transform-Infrared spectroscopy (FTIR) of freeze-dried sediment, provided a detailed description of sewage clarification. The results showed that the nature of coagulant species evolves with Fe concentration. Up to the optimum turbidity removal, mainly iron dimers linked with one phosphate anion are detected. At higher dosages, polymers of hydrolyzed Fe appear even though PO_4 still participates in the formation of coagulant species. TEM observation of freeze-dried sediments corroborates such an evolution of Fe speciation. EDS analyses reveal that minute amounts of sulfur, silicon, aluminum, and calcium, are associated with the coagulant species. Even though the coagulant species change with Fe concentration, the destabilization mechanism, inferred from electrophoretic mobility of aggregates and the evolution of floc size under cyclic changes of stirring conditions, could be identified to a charge neutralization of sewage colloids in the whole range of coagulant concentration.

KEYWORDS

Coagulant species, Coagulation, Ferric Chloride, Hydrolysis, Phosphate, Sewage treatment

INTRODUCTION

When added to water, aluminum and iron salts dissociate and react to yield hydrolysis products. As first evidenced by Mattson in 1928, these hydrolysis products form the coagulant species that remove turbidity and color during water treatment [1]. Recent ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Fe K-edge Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS), and Small Angle X-ray Scattering (SAXS) investigations, have partly unravelled the complex aqueous chemistry of aluminum-based and iron-based coagulants [2], [3], [4], [5]. Thus, in the presence of chloride or nitrate ions, addition of sodium hydroxide to an aluminum solution produces monomers, dimers, dissolved polynuclear species such as Al_{13} polycations, and inorganic metal aggregates that correspond to clusters of Al_{13} units [2], [3]. Trimeric and tetrameric species of hydrolyzed aluminum are also likely to be present in the speciation scheme according to the parallel hydrolytic behavior of aluminum and gallium [6]. Likewise, the hydrolysis of FeCl_3 solutions proceeds with monomers, dimers, double corner trimers, and polycations that consist in the arrangement of 24 Fe atoms in a $\beta\text{-FeOOH}$ local structure [5]. Further neutralization of the Fe solution induces the association of Fe_{24} polycations within fractal clusters [7].

However, the hydrolysis products formed upon base-neutralization of lab-prepared Al or Fe solutions may be significantly different from the coagulant species that promote colloid aggregation during water treatment. Indeed, simple inorganic anions present in natural waters such as PO_4 or SO_4 , are known to alter the pathway of Al/Fe hydrolysis [8], [9], [10]. For instance, an excess of sulfate ions in solution prevents the formation of Al_{13} polycations [10], whereas a sufficient amount of phosphate ions limits the hydrolysis of Fe^{3+} cations to the edge-sharing iron dimer stage [9], [11]. Preformed coagulant species may also be strongly modified during their attachment to the colloidal particles to be removed. In presence of silica nanospheres, Al_{13} polycations have been shown to depolymerize upon contact with the silica surface to yield tetrahedrally coordinated aluminosilicate sites [12]. Depolymerization of Al_{13} into monomers has also been observed when small organic ligands such as lactate, oxalate, or salicylate are present in solution [13], [14].

Until now, only a few studies have been devoted to the identification of true coagulant species formed during the treatment of natural waters. Thus, a combined ^{27}Al NMR and SAXS investigation of a lake water coagulated with pre-hydrolyzed aluminum, revealed that

the natural organic matter had depolymerized most polynuclear Al species into uncondensed Al monomers [15]. Similarly, the Fe species found in flocs from two surface waters treated with ferric chloride, were reported to be poorly polymerized, Fe K-edge EXAFS indicating a predominance of single-corner-sharing trimers [16]. Unlike river or lake waters, municipal sewage provides a system with abundant organic matter and complexing anions that should extend the concentration range in which hydrolyzing coagulant species interact with the raw water content. In this work, we investigate the nature of coagulant species formed during the clarification of municipal sewage with a commercial ferric chloride. Sewage coagulation is assessed by jar-test, whereas the removal of dissolved organic matter and inorganic species is determined using carbon analysis and ICP-MS, respectively. Freeze-dried coagulated sediments are also examined by FTIR. The speciation of Fe within the aggregates is examined with Fe K-edge EXAFS and Transmission Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectrometry. The electrophoretic mobility of aggregates and the evolution of floc size under cycled-shear conditions, are also measured to provide some insight into the coagulation mechanism of municipal sewage with ferric chloride.

EXPERIMENTAL SECTION

Sample collection

Municipal sewage was taken from the inlet of Maxéville wastewater treatment plant (France). This plant deals with sewage from Nancy Urban Community and has a capacity of 300 000 population equivalent. Grab samples were collected in 2 L polyethylene containers, and were used for experiments within 3 hours of sampling. A rough determination of Total Suspended Solid (TSS) content was obtained by drying duplicates of well-mixed 10 mL sewage samples at 105 °C for at least 1 hour. Volatile Solid (VS) content was assessed by further heating the same samples at 550 °C for 3 hours. During the period of the study, TSS and VS averaged 750 ± 32 mg/L and 450 ± 27 mg/L, respectively. The pH of municipal sewage was about 7.8 ± 0.2 .

Coagulation procedure

A commercial ferric chloride coagulant, CLARFER (Elf-Atochem, France), was used as a coagulating agent. It is an unhydrolyzed iron salt solution, 38 %wt in FeCl₃ with a density of

1.4. Coagulation tests were conducted in 1L baffled reactors of known power dissipation characteristics [12]. The stirring rate was fixed at 100 rpm which corresponds to a mean velocity gradient $G = 135 \text{ s}^{-1}$. The coagulant was added under agitation as pure solution using a micro-pipette (Eppendorf), and mixing was continued for 20 minutes. Coagulated suspensions were then allowed to settle in graduated Imhoff cones for 30 minutes.

Supernatant characterization

After the designated settling period, 50 mL of supernatant were withdrawn with a syringe from about 25 mm below the free surface. Residual turbidity (Ratio XR Turbidimeter Hach Chemical Comp.) and pH (Meter Lab PHM 210 Tacussel) were measured, while the remaining supernatant was filtered with 0.2 μm pore size cellulose acetate filters (Macherey-Nagel) for ICP-MS analysis (Jobin-Yvon 70 type B model) of dissolved Fe and P concentrations. Dissolved Organic Carbon (DOC) was also assessed with a Dorhmann 190 analyzer.

The Electrophoretic Mobility of unsettled colloids was determined with a Zetaphoremeter III (Sephy, France) equipped with a CCD camera. The top 400mL of supernatant were first collected by siphoning and centrifuged at 2880 g for 5 minutes (Eppendorf Centrifuge 5804). The centrifugate was then re-suspended in 50mL of supernatant before being pumped to the measurement cell.

Sediment characterization

Following volume measurement, the sediments were collected and freeze-dried (Benchtop 3.3 EL105 Sentry). For infrared analysis, 1mg of freeze dried sediment was mixed with 250 mg KBr (FTIR grade, Merck), and a pellet was prepared using a press connected to a vacuum pump. Transmission Fourier-Transform InfraRed (FTIR) spectroscopy was conducted with a Bruker IFS 55 spectrophotometer. The spectra were recorded in the 4000-400 cm^{-1} range with 200 scans collected at 2 cm^{-1} resolution.

Elemental microanalyses of freeze-dried coagulated sewage were carried out with a Philips CM20 Transmission Electron Microscope equipped with an Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDAX). A sample of freeze-dried sediment was first re-suspended in ethanol

under ultrasonication, and a drop of suspension was then evaporated on a carbon-coated copper grid. For each coagulant concentration, about 50 TEM-EDS spectra were recorded with a 70 nm probe size at different locations within the organic matrix of aggregates. K_{α} X-ray emission lines of Na, Al, Si, Mg, Ca, S, P, Cl and Fe were integrated and quantified after a 30 s counting time. In order to improve the accuracy of Fe/P molar ratio determinations, EDS calibration standards were prepared from freeze-dried precipitates obtained by hydrolyzing ferric chloride in the presence of various amounts of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Labosi).

Fe K-edge EXAFS measurements were carried out at LURE (Orsay, France) on the D44 station of the DCI storage ring (1.85 GeV and 300 mA). Freeze-dried sediment was studied as solid pellets mixed with cellulose. X-ray absorption spectra were recorded at room temperature in the transmission mode around the Fe K edge (7133 eV) from 7000 to 8100 eV with 2 eV steps and 2 s collecting time. EXAFS data reduction was carried out according to standard procedures [17] with software written by Michalowicz [18]. A Kaiser window (3.5 - 14.7 \AA^{-1}) was used for deriving Fourier transforms from EXAFS spectra. The Radial Functions (RDF) thus obtained are not corrected for phase shifts, which leads to peaks shifted down by about 0.3 \AA compared with crystallographic distances. For modeling experimental spectra, theoretical phase shifts and amplitude backscattering functions were determined from γ -FeOOH. The structural and chemical parameters R_j (distances from the central atom), N_j (number of atoms), and nature of atomic neighbors in the j th shell around Fe, were determined by least-squares fitting of partial EXAFS spectra. The uncertainties on R and N are 0.06 \AA and 10%, respectively.

Aggregate size measurements

The dynamics of aggregation was investigated by following the floc size distribution under various conditions of agitation. Floc size distributions were measured on-line in the range 1.2 - $600 \mu\text{m}$ with a Malvern MasterSizer (Malvern Instruments) based on Fraunhofer diffraction. To avoid multiple scattering in the measurement cell, the sewage colloids were first diluted with the supernatant of centrifuged sewage ($7120g$ for 35 min -Beckman-L8-55M Ultracentrifuge) to yield a suspended solid concentration of 150 mg/L . This suspension was agitated in the baffled reactor, passed through the analyzer beam with a peristaltic pump located downstream the measurement cell, and then recycled to the reactor. Previous investigations have revealed that shearing in the transport tubing alters the size distribution of

flocs in the reactor [19]. However, the same studies also showed that the relative variations in floc size measured with the particle sizer remain correlated with the changes in agitation conditions within the reactor [19]. As a consequence, on-line floc size measurements are appropriate to follow the evolution of floc size as a function of time and agitation conditions. A pumping flow rate of 55mL/min, and a transport tubing (Masterflex) of 4.6 mm in internal diameter and 16 cm in length were selected for the experiments. Size measurements were averaged over 1 s and taken every 2 s. The results obtained are volume based and they are represented as particle volume versus sphere diameter of equivalent volume.

RESULTS AND DISCUSSION

Sewage clarification

Figure 1 shows typical results obtained during jar test studies of Nancy municipal sewage. As illustrated in figure 1a, destabilization occurs from low coagulant dosages since residual turbidity decreases continuously to reach an almost constant value over the range $7.7 \cdot 10^{-4}$ - $1.8 \cdot 10^{-3}$ M. The ferric chloride concentration of $7.7 \cdot 10^{-4}$ M can then be set as the optimum coagulant concentration (OCC). Above $2.2 \cdot 10^{-3}$ M, further coagulant addition induces the restabilization of the suspension: the residual turbidity increases strongly and exceeds the value measured for untreated settled sewage. The inverse pattern is observed for sediment volume: it builds up rapidly at low coagulant dosages, then more slowly above the occ, and finally diminishes gradually as the suspension is restabilized. pH measurements reveal three domains . For concentrations $\leq 4.5 \cdot 10^{-4}$ M, the pH decreases linearly from 7.9 to 7, for $4.5 \cdot 10^{-4} \leq [\text{Fe}] \leq 1.7 \cdot 10^{-3}$ M, the pH decreases with a lesser slope down to a pH value of 5.5; it then exhibits a drop from pH 5 to pH 3 around the restabilization concentration (fig. 1b). On the other hand, residual Fe is negligible with values close to the detection limit in the destabilization domain, whereas it increases rapidly above a $2.2 \cdot 10^{-3}$ M coagulant concentration (fig. 1b).

Such results are in agreement with the coagulation behavior classically described with metal hydrolyzing coagulants [20]. Indeed, for aluminum or iron salts, efficient particle destabilization occurs when hydrolysis products acting as coagulant species can be formed. In our case, the initial pH of the suspension (7.8 ± 0.2) and the high iron concentration of the commercial coagulant, facilitate hydrolysis upon ferric chloride addition to municipal

sewage. Capture of OH^- ions during hydrolysis lowers the pH and enables the formation of iron polymeric species that promote turbidity removal [21]. As coagulant dosage increases, the buffer capacity of the solution is eventually exceeded. The pH then drops drastically provoking the formation of less or non-hydrolyzed metal ions much less effective for aggregation and hence, the restabilization of the suspension. Interestingly, the pH of optimum coagulation is about 6.5, which falls in the 5-7 pH range of adequate turbidity removal usually reported for iron(III)-based coagulants [16], [22], [23].

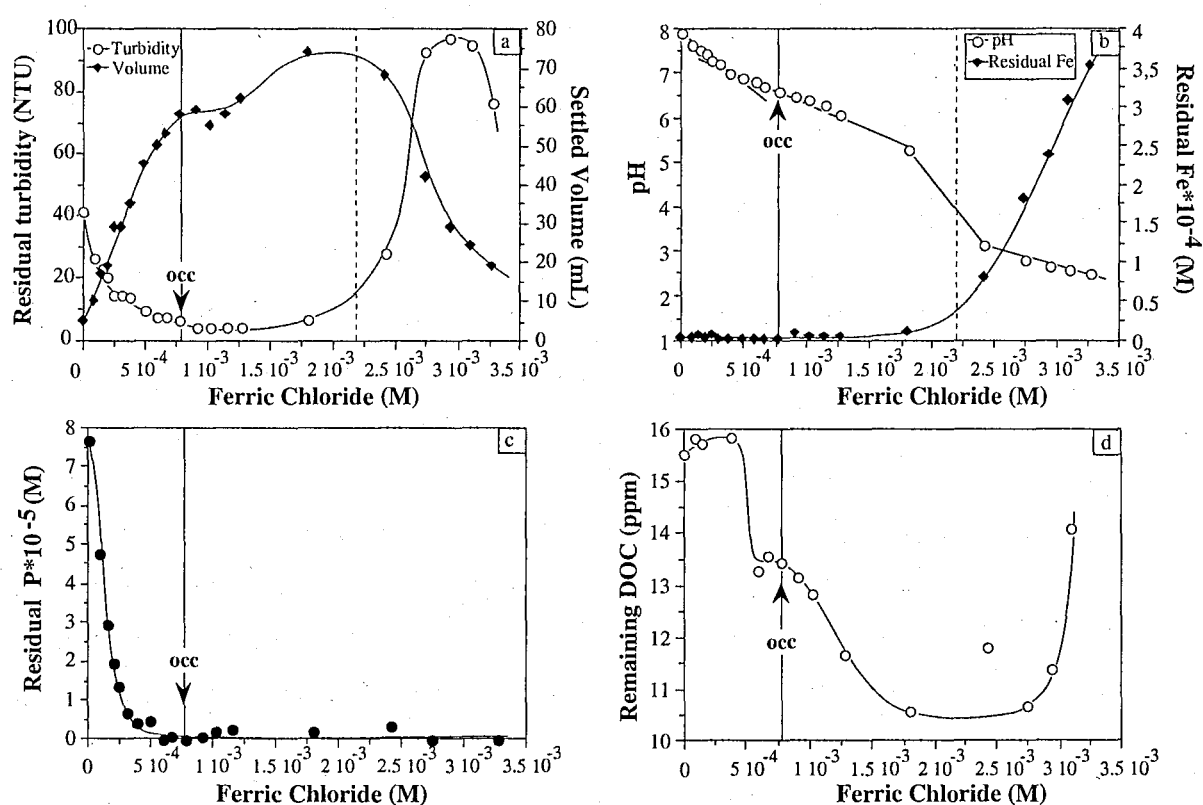


Figure 1. Evolution as a function of ferric chloride concentration of (a) Residual turbidity and settled volume, (b) pH and residual iron, (c) residual phosphorus, and (d) residual dissolved organic matter.

Figure 1c shows the evolution of residual P as a function of ferric chloride concentration. The sharp decrease in phosphorus concentration observed at low coagulant dosages is expected as iron salts are known to interact strongly with phosphate compounds [9]. The removal of dissolved P is completely achieved at about neutral pH for $[\text{Fe}] = 6 \times 10^{-4}$ M, which can be related to the linear decrease in pH with coagulant concentration in the $[0-6 \times 10^{-4}$ M] range (fig. 1b). Given the pKa values of the phosphate anions ($\text{pKa}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2.2$; $\text{pKa}(\text{HPO}_4^{2-}) = 7.2$), the predominant species above pH 7.2 is HPO_4^{2-} . Although the exact

mechanism of phosphate removal with hydrolyzed Fe is not known, it is possible that the binding of HPO_4^{2-} to Fe oligomeric species implies the release of a proton, thus reinforcing the decrease in pH due to ferric chloride hydrolysis.

DOC removal occurs in three main stages (fig. 1d). At low coagulant concentrations, DOC increases slightly until $[\text{Fe}] = 3.8 \cdot 10^{-4}$ M. In that same range, residual turbidity was noted to decrease strongly. It can then be inferred that organic particulates are more effectively removed than dissolved organic matter in municipal sewage, which agrees with similar results established with natural organic matter (NOM) from various surface waters [24], [25], [26], [16]. Increasing the coagulant dosage induces the destabilization of DOC: a reduction of about 20 % of initial DOC is first achieved just before the OCC; then, DOC diminishes again gradually at higher ferric chloride concentrations to reach 40 % removal at $[\text{Fe}] = 2 \cdot 10^{-3}$ M. This latter decrease in DOC yields settleable aggregates which accounts for the supplementary increase in settled volume beyond the OCC (fig. 1a). Finally, DOC is again released in the clarified water at a coagulant dosage slightly higher than the restabilization concentration determined from the evolution of turbidity removal.

It should first be noted that DOC removal starts occurring once almost all phosphorus is eliminated from the solution by Fe hydrolysis products, which agrees with the numerous examples of competitive interaction between phosphate compounds and natural organic matter for metal oxides reported in the literature [27], [28], [29], [30]. In particular, the presence in solution of phosphate species is known to substantially inhibit NOM adsorption on iron oxyhydroxides especially above pH 7 [31].

Therefore, it is likely that, at low coagulant concentrations and basic pH, phosphorus uptake by Fe polymeric species significantly hinders the removal of dissolved organic matter. On the other hand, the two steps of DOM elimination could be explained by the presence of two kinds of organic matter. Indeed, NOM is known to be a very complex mixture of organic components the relative amounts of which can influence destabilization performance. For instance, the hydrophobic fraction is more easily destabilized than hydrophilic compounds [24], [26], polyhydroxyaromatics are more amenable to removal by ferric chloride than polysaccharides [16], and high content of carboxylic functional groups within organic molecules requires a higher coagulant demand [23], [22], [32].

The FTIR spectra of freeze-dried sediments provide further evidence for a sequential elimination of dissolved organic matter. All peaks observed and the corresponding assignments are listed in Table 1.

Table 1. Transmission Fourier –Transformed Infrared bands of freeze-dried sediments of treated sewage water with ferric chloride. Assignments band as they given in literature.

Band (cm ⁻¹)	Assignment proposed	Reference
3400	Water OH, Phenolic, aliphatic and with a partial contribution of N-H	Niemeyer et al., 1992 [33]
2920	C-H asymmetric stretching in CH ₂	Gu et al., 1994 [30]
2955	C-H asymmetric stretching in CH ₃	Dignac et al., 2000 [34]
2850	C-H symmetric stretching in CH ₂	
1725	C=O in COOH groups	Lobartini and Tan, 1988
1650	Strong asymmetrical stretch of COOH and C=O vibration in secondary amides	[35]
1544	Asymmetrical stretching of –C=O in the complexed carboxylate groups	Ricca and Severini, 1993 [36]
1410	Symmetrical stretching of –C=O in the complexed carboxylate groups	Gu et al., 1995 [37]
1462	OH deformation in phenolic groups	Yost et al., 1990 [38] Gu et al., 1995 [37] Zhou et al., 2000 [39]
875	P-OH in H ₂ PO ₄ ⁻ and H ₃ PO ₄	Tjedor-Tjedor and Anderson, 1990 [40]
475, 615, 670	α-FeOOH (goethite) and β-FeOOH (akaganeite)	Dousma and de Bruyn, 1976 [41] Zhang et al., 1993 [42]

As shown in figure 2, the spectra exhibit similar features although the relative intensities of individual bands vary noticeably as a function of ferric chloride concentration. Thus, absorption at 2920 cm⁻¹ and 2850 cm⁻¹ (C-H asymmetric and symmetric stretching in CH₂, respectively) decrease at low coagulant dosages, while the intensity of the peak at 2955 cm⁻¹ (C-H asymmetric stretching in CH₃) remains nearly constant. In other terms, the CH₂/CH₃ relative abundance within the coagulated sediment decreases as a function of ferric

chloride concentration, indicating that molecules with long aliphatic chains are removed prior to organic structures presenting a higher branching level. This can be further illustrated by the evolution of peak intensity ratios I_{2920}/I_{2955} and I_{2850}/I_{2955} (fig. 3a). Both ratios exhibit similar trends and reach a stable value above $[\text{Fe}] = 1.2 \cdot 10^{-3}$ M.

Absorbance peaks related to carboxylic functional groups also evolve distinctly with coagulant concentration: the band at 1725 cm^{-1} (C=O stretching vibration in COOH groups), initially present as a well defined shoulder, becomes gradually weaker around OCC, and is then replaced by a better resolved peak at high dosages. In parallel, the band at 1570 cm^{-1} (asymmetrical stretching of C=O in COOH groups) disappears progressively with increasing ferric chloride concentration and is virtually absent beyond $[\text{Fe}] = 2 \cdot 10^{-3}$ M. The peak at 1544 cm^{-1} , assigned to asymmetrical stretching of C=O in complexed carboxylate groups, remains well defined up to OCC, and then broadens and diminishes in intensity at higher coagulant concentration. Similarly, the peak at 1410 cm^{-1} (symmetrical stretching of C=O in complexed carboxylate groups) increases sharply to reach a maximum at $[\text{Fe}] = 1.2 \cdot 10^{-3}$ M, before decreasing at higher ferric chloride concentrations. Such modifications can be readily explained by the effect of pH on the binding capacity of carboxylic groups.

At the pH of untreated municipal sewage, carboxylic moieties are deprotonated and available for association with Fe hydrolysis products [43], [37]. As a result, absorbance bands assigned to complexed carboxylate groups become increasingly dominant with coagulant concentration. As iron hydrolysis takes place, the pH is lowered and COO^- convert to COOH functional groups. Carboxyl groups are then less involved in complexation reactions with iron (III) hydrolyzed species, which leads to an enhanced absorption of COOH groups and weaker bands for complexed carboxylates. Such an evolution can also be visualized by plotting the ratios of peak heights of complexed carboxylates and carboxyl groups.

Thus, figure 3b shows that I_{1410}/I_{1725} and I_{1544}/I_{1725} increase with coagulant dosage to a maximum around OCC, and decrease upon further increase in Fe concentration. Finally, the minor peak at 1310 cm^{-1} , previously assigned to asymmetric COO^- stretch affected by Ca^{2+} , Mg^{2+} cations [33], gradually disappears with ferric chloride concentration, suggesting that substitutions between Fe hydrolyzed products and bivalent cations complexed with carboxylic moieties, may also occur.

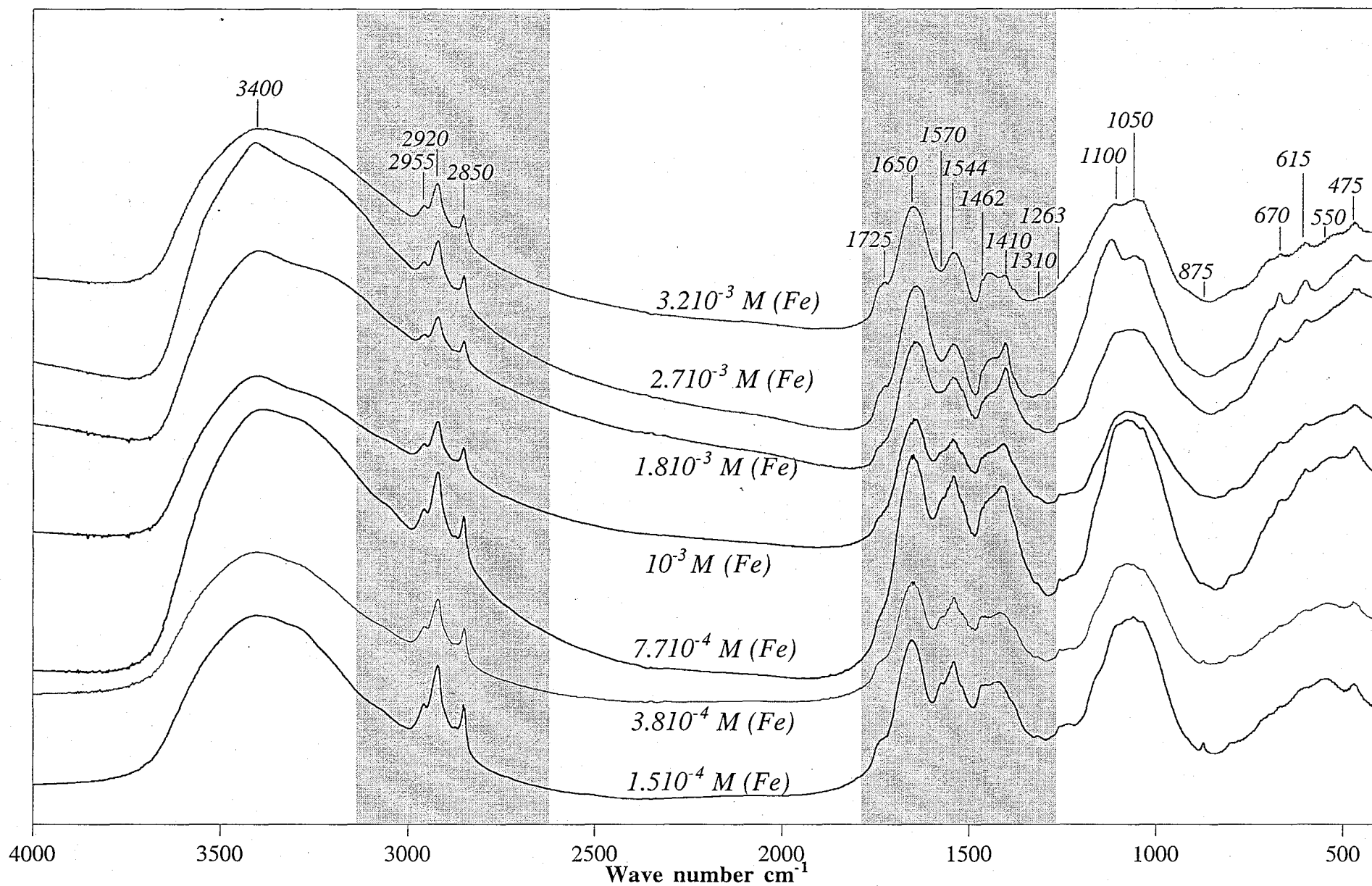


Figure 2. FTIR spectra of freeze dried sediments obtained with increases iron concentration

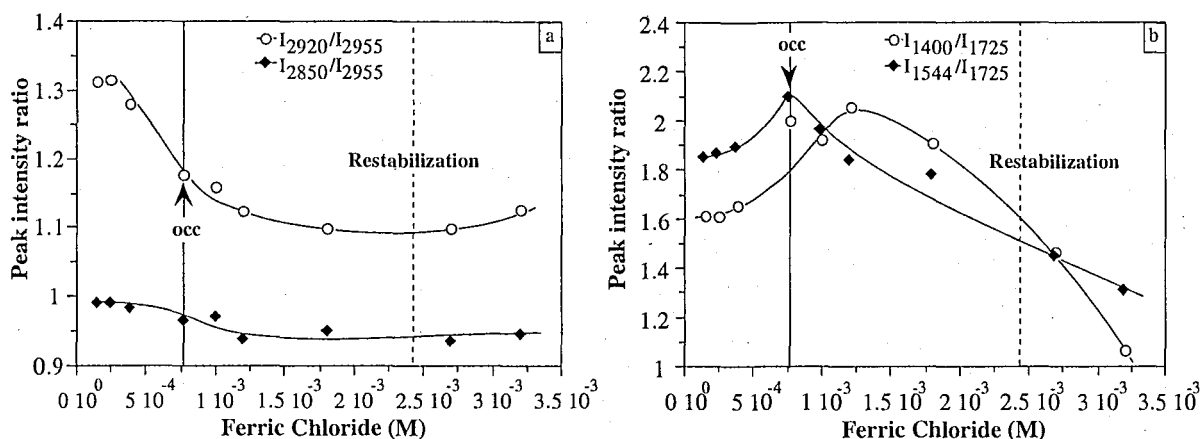


Figure 3. (a) Variation of peak intensity ratio for symmetric and asymmetric CH_2 (2850 and 2920 cm^{-1}) and CH_3 groups in the sediments as a function of ferric chloride. (b) Variation of peak intensity ratio of symmetric and asymmetric carboxylate (1400 and 1544 cm^{-1}) and COOH (1725 cm^{-1}) groups in the sediments as a function of ferric chloride.

Identification of coagulant species

Examination of infrared spectra also provides some information about the nature of coagulant species. Peaks at 475, 615, and 670 cm^{-1} , which are more pronounced above OCC, can be compared with those reported for iron oxyhydroxides such as α -FeOOH (goethite) and β -FeOOH (akaganeite) [41], [42]. Interestingly, EXAFS studies of ferric chloride hydrolysis have shown that the local structure of Fe-polymeric species resembles that of akaganeite and/or goethite [44], [45], [5]. On the other hand, the absorption band at 875 cm^{-1} , tentatively assigned to P-OH stretching vibrations [40], [46], can be distinguished in the Fe-concentration range of phosphorus removal. Other contributions which would unambiguously identify phosphate species in the sediment, can not be isolated from the spectra, particularly within the broad bands of the 1000-1150 cm^{-1} region.

Further insight into the formation of coagulant species can be obtained from TEM-EDS observation of freeze-dried sediments. In comparison with recent advanced protocols developed for studying aquatic colloidal material (e.g. [47]), freeze-drying is not the least perturbing preparatory technique for TEM examination of hydrated samples. Still, electron micrographs shown in figure 4 reveal obvious changes in the morphology of coagulated sewage as a function of ferric chloride concentration. At low coagulant dosages (fig. 4a), the sediment appears as an organic matrix with dispersed electron-dense granules of about 80 nm

in diameter. In the $[3 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}]$ concentration range, these colloids grow slightly in size and form aggregates of 140 nm subunits bridging organic particulates (fig. 4b and 4c). At still higher dosages, the organic material of coagulated sewage seems to be enveloped in a diffuse film of nanocolloids (5-10 nm) (fig. 4d).

EDS analyses indicate that these colloids contain essentially iron and phosphorus with lesser amounts of silicon, calcium, sulfur, and aluminum. Such morphology and composition of Fe-granules are in accordance with previous observations of hydrous iron oxides formed in aquatic environments [48], [49] and engineered systems [50]. Thus, in the concentration range of phosphorus removal, the iron-rich colloids resemble both in size and composition those found in lakes [49] and in biological sludge treated with iron salts [50], whereas overdosages in ferric chloride yield nanocolloids similar to that observed in freshly precipitated iron hydroxide gel [4], [50]. The relative proportions of Si, Al, S, and Ca incorporated in iron-rich colloids were found to vary from analysis to analysis without showing any definite trend with coagulant dosage. In contrast, the distributions of EDS peak intensity ratios of iron and phosphorus are clearly related to the amount of ferric chloride applied as coagulant (figure 5). For coagulant concentrations lower than $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, the average Fe/P molar ratio in Fe-colloids is about 1. Iron (III) salts have long been used as phosphate removing agents, and systematic studies of phosphate precipitation have shown that, in presence of excess PO_4 ions and at moderate acidity, one mole of phosphate is removed per mole of iron (III) [8], [51]. Slightly higher Fe-concentrations, $3 \cdot 10^{-4} \leq [\text{Fe}] \leq 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, reveal monomodal distributions of Fe/P ratios comprised between 2 and 4.5, with the mode of the distribution unexpectedly shifting toward lower values of Fe/P with coagulant dosage. In that concentration range, phosphate is almost completely eliminated from solution and pH is close to 6.5. The elemental compositions found for Fe-colloids can then be compared with various results from the literature. Indeed, effective phosphate precipitation is known to occur for a Fe/P molar ratio equal to 2 in the 5-7 pH range [51]. Likewise, Lienemann et al. (1999) reported that PO_4 ions are stoichiometrically incorporated into hydrous iron oxide colloids such that $\text{P/Fe} = 0.48 \pm 0.11$ at the oxic-anoxic interface of an eutrophic lake [48]. Furthermore, Fe K-edge and P K-edge EXAFS spectroscopy revealed that PO_4 ions hinder the hydrolysis of Fe(III) at the edge-sharing iron dimer stage [9], [11]. The same studies suggested that the basic unit of the precipitate formed during hydrolysis of Fe(III) in presence of phosphate, corresponds to one PO_4 tetrahedron bridging two Fe-dimers. Such observation is consistent with our Fe/P molar ratios close to 4 determined from EDS analyses.

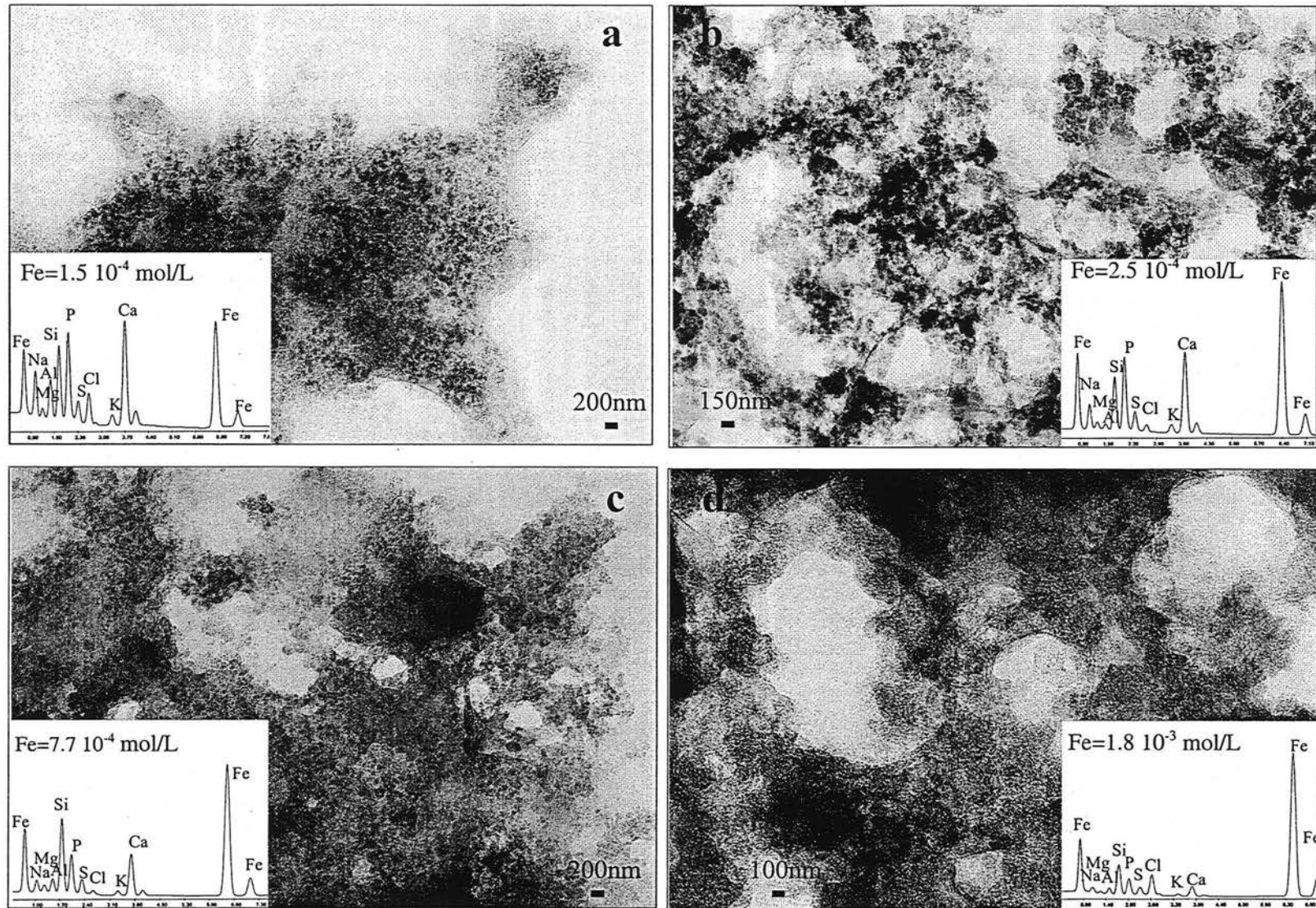


Figure 4. Electron micrographs and corresponding EDS spectra of aggregates obtained at various ferric chloride concentrations.

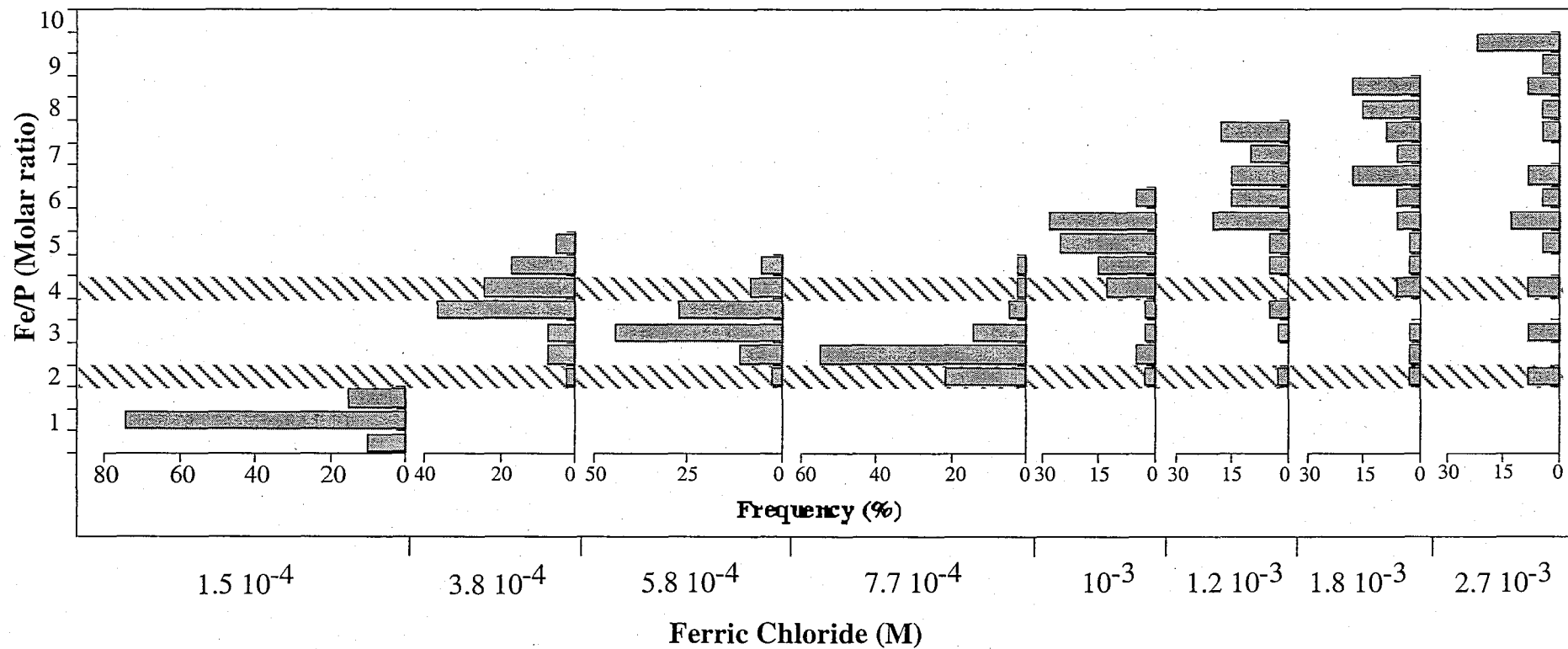


Figure 5. Frequency distributions of EDS peak intensity ratios of Fe/P determined inside aggregates obtained at various ferric chloride concentration.

More recently, a stopped-flow investigation of the kinetics of iron(III)-phosphate reaction evidenced the existence of the tetranuclear complex $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}^{7+}$ in aqueous solution [52]. The formation of such a species is pH dependent and is favored at neutral pH. This may then account for the decrease in average Fe/P molar ratio in the $[3 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}]$ concentration range as hydrolysis of added coagulant lowers the pH. Above OCC, the peak intensity ratios become more uniformly spread out from Fe/P = 2 to a Fe/P maximum value which is roughly proportional to coagulant dosage. In addition, the average Fe/P molar ratio resumes its increase with ferric chloride concentration. A smoother distribution of EDS peak intensity ratios may originate in part from the formation of much smaller Fe-colloids in comparison with the EDS probe size. Actually, at overdosages, the formation of coagulant species should be essentially controlled by iron hydrolysis, complexing ions such as PO_4 being simply trapped within Fe-polymeric chains.

EXAFS data at Fe K-edge provide complementary information about the status of iron at the local scale within coagulant species. The EXAFS spectra obtained from samples of sewage coagulated at underdosage ($[\text{Fe}] = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$), OCC, and overdosage ($[\text{Fe}] = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$), are shown in figure 6a.

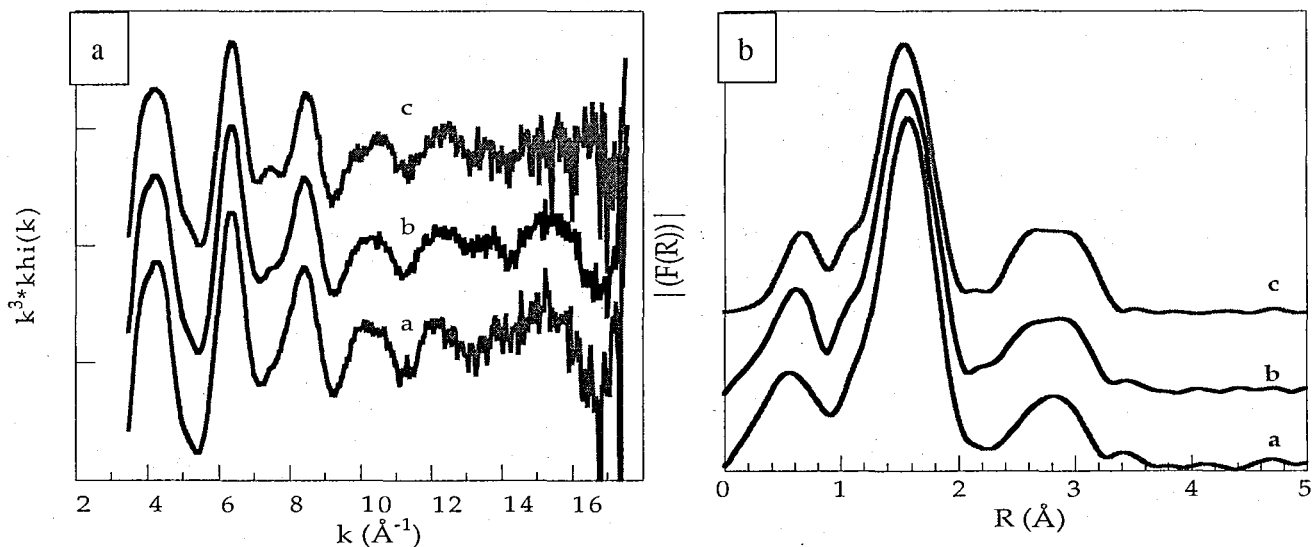


Figure 6. (a) EXAFS spectra of freeze dried sediments : a- underdosage ($2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), b- OCC ($7.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), c- overdosage ($1.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) and (b) corresponding radial distribution functions.

A slight modification of the EXAFS curves can be observed around $k = 7.4 \text{\AA}^{-1}$, a new resonance appearing in this range at high coagulant concentration. The corresponding radial

distribution functions (RDF) exhibit two main peaks (fig. 6b): the first peak centered at 1.5 Å (uncorrected from phase shift) corresponds to the first coordination shell of Fe atoms, i.e. 6 oxygen neighbors, and changes very little with Fe concentration. The second peak, which extends from 2.2 to 3.7 Å, corresponds to second coordination bondings with single- and double sharing of one hydroxyl group. Our analysis was focused on this second peak as it can reveal the nature, number, and distance of second neighbors of iron.

Figure 7a-c show the experimental and calculated curves for the second coordination shell of iron. The general shape of the three sine waves appears nearly constant as in this distance range, the oscillations mainly result from the presence of iron atoms whose backscattering amplitude is much higher than that of the other atoms supposed to be present, such as C and P.

However, at low coagulant dosage, the fit of the second coordination shell implies that iron coagulant species are mainly dimers with edge-sharing and corner-sharing bondings at 3.08 and 3.60 Å, respectively. There was no evidence of trimeric units, characterized by the presence of a double corner-sharing distance at 3.45-3.5 Å [44]. Furthermore, a Fe-P contribution at 3.29 Å could be evidenced ($N_{\text{Fe-P}} \sim 0.7$). Therefore, for this sample, the addition of ferric chloride to sewage could have induced the formation of iron dimers linked with one PO_4^{3-} tetrahedron with monodentate or bidentate structure. At OCC, EXAFS analysis revealed an increase in the number of Fe-Fe pairs at 3.1 Å such that $N \sim 1.9$. Moreover, the fit was improved by using P and C as backscatterers in the second coordination sphere, suggesting that Fe-O-C and Fe-O-P bonds are also present in coagulant species.

Such Fe-C and Fe-P contributions can be related to the decrease of DOC and complete removal of phosphorus at OCC, and are consistent with TEM-EDS results. At $[\text{Fe}] = 1.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l, a new Fe-Fe contribution at 3.42 Å appears that corresponds to trimeric units with double corner sharing. The presence of such a contribution indicates that the degree of polymerization of iron is higher at this concentration in accordance with FTIR spectra. Indeed, the double corner sharing trimer is a known precursor of akaganeite that forms upon hydrolysis of iron chloride [4].

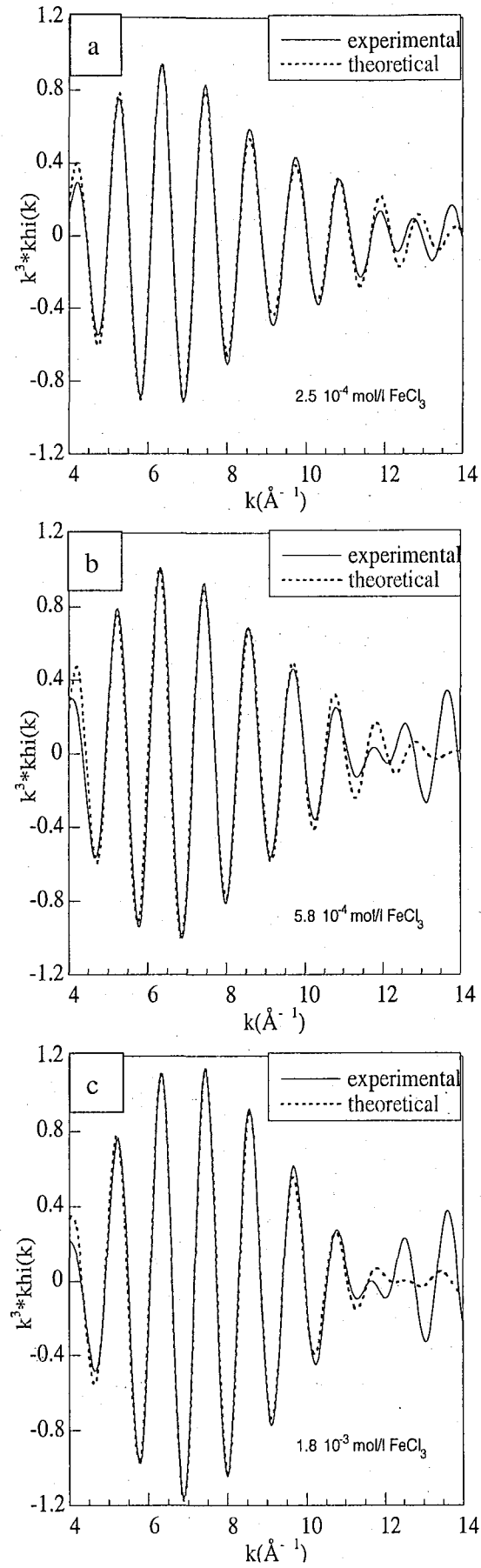


Figure 7. Experimental and calculated curves for the second coordination shell of iron.

Destabilization mechanism

The identification of iron-rich colloids as the effective coagulant species for municipal sewage material seems relatively straightforward. It should nevertheless be emphasized that their size and chemistry change drastically with ferric chloride concentration as the formation of Fe-hydrolyzed species strongly depends on the amount of incorporated complexing ions and pH. Such a variability of coagulant species suggests that the destabilization mechanism might also evolve with Fe-concentration. In general, two major mechanisms are invoked to explain coagulation with hydrolyzing metal salts: at low pHs, charge neutralization of anionic colloidal material with positively charged metal hydrolyzed species is thought to occur, whereas at higher coagulant dosages and pH, precipitation of amorphous metal hydroxide is assumed to enmesh colloidal particles [53]. In our case, Fe-PO₄ hydrolyzed species involved in the coagulation process are likely to be positively charged. Indeed, the polycation formed from one phosphate and two iron dimers is charged 7+ [52]. More generally, anions such as sulfate are known to improve the precipitation of iron(III)-phosphate in acidic conditions [8]. The coagulation of municipal sewage with ferric chloride should then be accomplished by a charge neutralization phenomenon. Experimental evidence for such a destabilization mechanism is usually obtained from electrophoretic studies [54]. Figure 8 shows the effect of ferric chloride concentration on the electrophoretic mobility (EM) of municipal sewage. The mobility of aggregates is negative and increases slightly at low coagulant dosages. It then remains fairly constant in the [3.8 10⁻⁴ - 7.8 10⁻⁴ M] concentration range, becomes gradually less negative above OCC, and is reversed in the restabilization domain. This pattern indicates that charge neutralization participates in the destabilization of sewage colloids. However, even though maximum DOC elimination is observed near neutral electrophoretic mobility, the optimum turbidity removal is achieved with negative EM.

Recent work with humic-like compounds bearing a known acidity and coagulated with Al₁₃ polycations [55], revealed that settleable aggregates with an overall charge balance but negative electrophoretic mobility were obtained at OCC. Such a behavior was explained by a reformation of organic macromolecules in contact with coagulant species as supported by pyrene fluorescence data. In view of the amount of organic matter contained in municipal sewage, it is likely that a similar charge neutralization mechanism with reformation of organic polymers, is operating during the treatment of municipal sewage with ferric chloride.

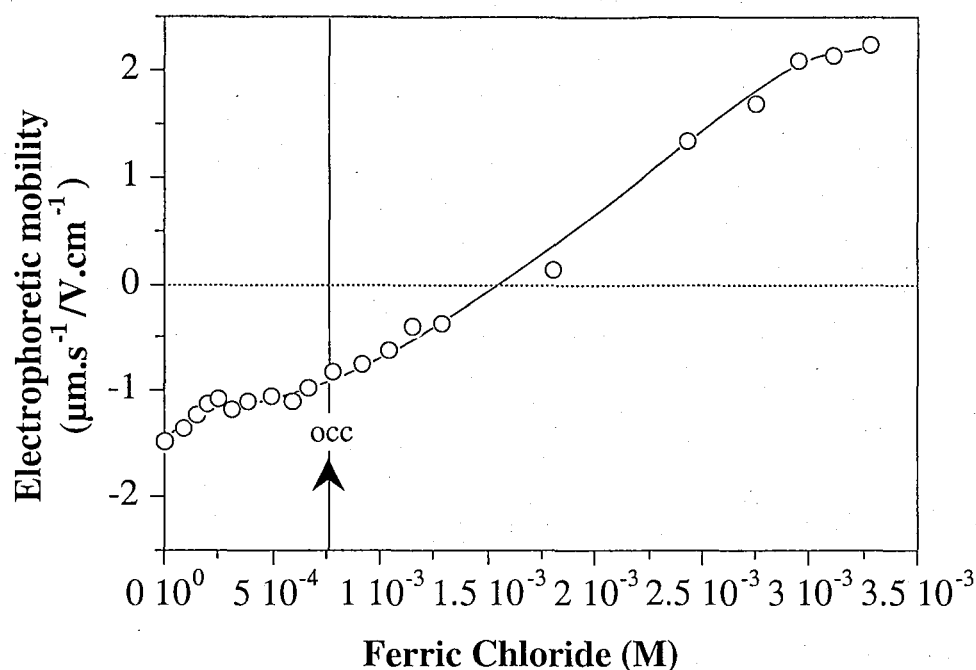


Figure 8. Aggregate electrophoretic mobility as a function of ferric chloride concentration.

The destabilization mechanism may also be inferred from the behavior of coagulated sewage under agitation. Indeed, the evolution of floc size under cyclic changes of stirring allows to distinguish between charge neutralization and bridging of colloid particles with the coagulant species [56], [57], [58], [59] : a definite and reversible stable average floc size is reached for a given shear rate in the case of charge neutralization, whereas bridging within aggregates is associated with an irreversible floc dynamics and a partial re-formation of flocs after shearing.

Figure 9 shows the effect of consecutive cyclic step changes in stirrer speeds from 100 to 200 rpm and vice versa during 15 min periods, for samples of sewage coagulated around OCC and under excess coagulant. In both cases, it is clear that a stable floc size is reached for a given stirring rate, which substantiates a charge neutralization mechanism for coagulation of municipal sewage with ferric chloride.

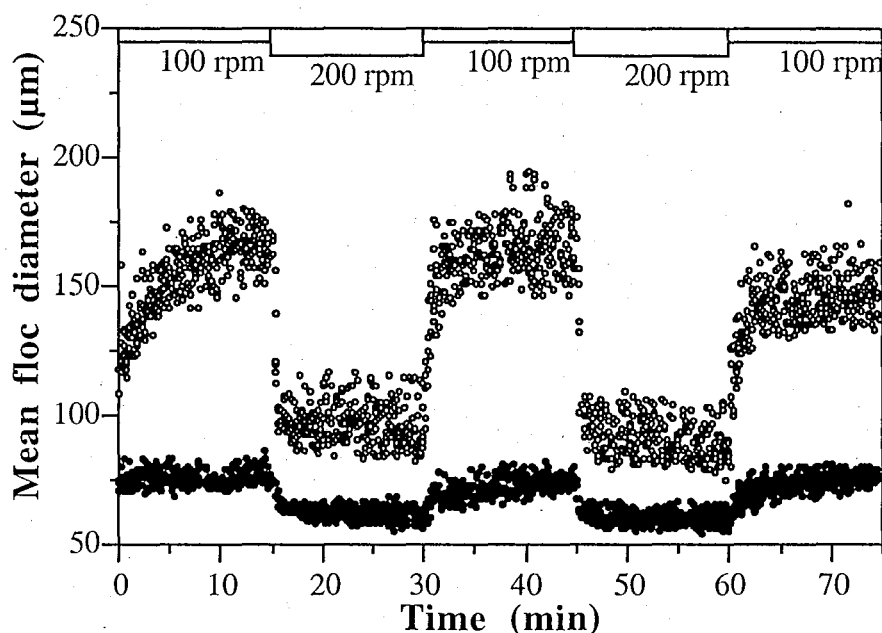


Figure 9. Variation of average floc size as a function of time during consecutive cyclic step changes in agitation intensity. ● $4.1 \cdot 10^{-4}$ M (FeCl_3) ○ $1.9 \cdot 10^{-3}$ M (FeCl_3).

CONCLUDING REMARKS

The results reported in this study show unambiguously that the nature of coagulant species formed during the treatment of municipal sewage with ferric chloride, drastically varies with Fe concentration. At low and moderate coagulant dosages, the formation of coagulant species is strongly influenced by the reactions between the hydrolyzing metal species and the anions contained in raw water, and to a lesser extent by organic colloids. In contrast, at higher dosages, the hydrolyzed species become similar to that obtained during base-neutralization of pure salts of the metal coagulant. Nevertheless, the destabilization mechanism remains the same in the whole range of investigated concentrations, and can be compared with an overall charge neutralization of colloids by positive coagulant species.

Identification of various coagulant species clearly represents an important step that may help to explain the low efficiency removal of dissolved organic matter usually observed in water treatment. Obviously, a similar work should be undertaken with river or lake waters to extend this approach to drinking water treatment. It would also be interesting to investigate

aggregation kinetics associated with the various interacting coagulant species, as it may open new perspectives in the formulation of commercial coagulants.

Acknowledgements: Elf Atochem is gratefully acknowledged for providing CLARFER. A.G. E., B.S.L., and E.M-P. wish to express sincere thanks to Valérie Briois (LURE) for her help during the EXAFS experiments. The authors gratefully acknowledge the authorization of sampling granted by the Grand Nancy Urban Community.

REFERENCES

- [1] Mattson S. Cataphoresis and the electrical neutralization of colloidal material. *J. Phys. Chem* 1928; 32: 1532-1552.
- [2] Bottero J.Y., Cases J.M., Fiessinger F., Poirier J.E. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1; Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions. *J. Phys. Chem* 1980; 84: 2933-2939.
- [3] Bottero J.Y., Tchoubar D., Cases J.M., Fiessinger F. Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small angle X-ray scattering. *J. Phys. Chem* 1982; 86: 3667-3673.
- [4] Bottero J-Y., Tchoubar D., Arnaud M. and Quienne P. Partial hydrolysis of Ferric Nitrate Salt. Structural investigation by Dynamic Light Scattering and Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir* 1991; 7: 1365-1369.
- [5] Bottero J-Y., Manceau A., Villieras F. & Tchoubar D. Structure and mechanisms of formation of FeOOH(Cl) polymers. *Langmuir* 1994; 10: 316-319.
- [6] Michot L.J., Montargès-Pelletier E., Lartiges B.S., Espinose de la Caillerie J.B., Briois V. Formation mechanism of the Ga₁₃ Keggin ion: a combined EXAFS and NMR study. *J. Am. Chem. Soc.* 2000; 122: 6048-6056.
- [7] Tchoubar D., Bottero J.Y., Quienne P., Arnaud M. Partial hydrolysis of ferric chloride salt. Structural investigation by photon-correlation spectroscopy and small angle X-ray scattering. *Langmuir* 1991; 7: 398-402.
- [8] Hsu P. Complementary role of iron (III), sulfate and calcium in precipitation of phosphate from solution. *Environmental letter* 1973; 5 (2): 115-136.
- [9] Rose J., Manceau A. Bottero J-Y., Masion A. & Garcia F. Nucleation and Growth Mechanisms of the Fe Oxyhydroxide in the presence of PO₄ ions. 1. Fe K-Edge EXAFS Study. *Langmuir* 1996; 12: 6701-6707.

- [10] Parker D.R. and Bertsch P.M. Formation of the «Al₁₃» Tridecameric polycation under diverse synthesis conditions. *Environ. Sci. Technol.* 1992; 26: 914-921.
- [11] Rose J., Flank A-M, Masion A., Bottero J-Y and Elmerich P. Nucleation and growth mechanisms of Fe oxyhydroxide in the presence of PO₄ ions. 2. P K-edge EXAFS study. *Langmuir* 1997; 13: 1827-1834.
- [12] Lartiges B.S., Bottero J.Y., Derrendinger L.S., Humbert B., Tekely P., Suty H. Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum: a ²⁷Al solide state NMR investigation. *Langmuir* 1997; 13: 147-152.
- [13] Masion A., Thomas F., Tchoubar D., Bottero J.Y., Tekely P. Chemistry and structure of Al(OH)/organic precipitates. A small angle X-ray scattering study. 3. Depolymerization of the Al₁₃ polycation by organic ligands. *Langmuir* 1994; 10: 4353-4356.
- [14] Molis E., Thomas F., Bottero J.Y., Barrès O. and Masion A. Chemical and structural transformation of aggregated Al₁₃ polycations, promoted by silicate ligand. *Langmuir* 1996; 12: 3195-3200.
- [15] Masion A., Vilgé-Ritter A., Rose J., Stone W.E.E., Teppen B.J., Rybacki D., Bottero J.Y. Coagulation-flocculation of natural organic matter with Al salts: speciation and structure of the aggregates. *Environ. Sci. Technol* 2000; 34: 3242-3246.
- [16] Vilgé-Ritter A., Rose J., Masion A., Bottero J-Y and Lainé J-M. Chemistry and structure of aggregates formed with Fe-Salts and natural organic matter. *Colloids and surfaces* 1999; 147: 297- 308.
- [17] Teo B.K. EXAFS: Basic principles and data analysis, *Inorganic Chemistry Concepts Series*; Springer-Verlag: New York 1986; 9.
- [18] Michalowicz A. *Methods and Softwares for X-ray Absorption Spectra Analysis. Applications for studying local order and crystalline disorder in inorganic materials.* PhD Thesis, Université Paris Val de Marne; 1990: 211-241.

- [19] Kemoun A., Lusseyran F., Skali-Lami S., Mahouast M., Mallet J., Lartiges B., Lemelle L., Bottero J-Y. Hydrodynamic field dependence of colloidal coagulation in agitated reactors. *Récents progrès en Génie des procédés* 1997; 11 (52): 33-40.
- [20] Stumm W. and O'Melia C.R. Stoichiometry of coagulation. *JAWWA* 1968; 60: 514-539.
- [21] Gray K.A., Yao C., O'Melia C.R. Inorganic metal polymers: preparation and characterization. *JAWWA* 1995; 87: 136-146.
- [22] Lefebvre E. and Legube B. Iron (III) coagulation of humic substances extracted from surface waters: effect of pH and humic substances concentration. *Wat. Research* 1990; 24 (5): 591-606.
- [23] Randtke S.J. Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations. *AWWA* 1988; 80: 40-56.
- [24] Collins M.R., Amy G.L., Steelink C. Molecular Weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment. *Environ. Sci. Technol* 1986; 20: 1028-1032.
- [25] Dennet K., Amirtharajah, Moran T. and Gould J. Coagulation: its effect on organic matter. *Journal AWWA* 1996; 88: 129-142.
- [26] Bose P. and Reckhow D.A. Adsorption of natural organic matter on preformed aluminum hydroxide flocs. *J. Env. Engng* 1998; 124: 803-811.
- [27] Hawke D., Carpenter P. and Hunter K. Competitive adsorption on goethite in marine electrolytes. *Environ. Sci. Technol* 1989; 23: 187- 191.
- [28] Violante A., Colombo C. and Buondonno. Competitive adsorption of phosphate and oxalate by aluminum oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1991; 70: 55-65.
- [29] Mesuere K. and Fish W. Chromate and oxalate adsorption on goethite.2. Surface complexation modelling of competitive adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 1992; 26 (12):

2365-2370.

[30] Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. and McCarthy J. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol* 1994; 28: 38-46.

[31] Geelhoed J., Hiemstra T. and Van Riemsdijk. Competitive interaction between phosphate and citrate on goethite. *Environ. Sci. Technol* 1998; 34: 2119-2123.

[32] Specht C., Kumke M., Frimmel F. Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography. *Wat. Research* 2000; 34 (16): 4063-4069.

[33] Niemeyer J., Chen Y. and Bollag J-M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier –Transform Infrared Spectroscopy. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 1992; 56: 135-140.

[34] Dignac M-F., Derenne S., Ginestet P., Bruchet A., Knicker H. and Largeau C. Determination of structure and origin of refractory organic matter in bio-epurated wastewater via spectroscopic methods. Comparison of conventional and ozonation treatments. *Environ. Sci. Technol* 2000; 34: 3389-3394.

[35] Lobartini J. and Tan K. Differences in humic acid characteristics as determined by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance, Scanning Electron Microscopy, and Infrared analysis. *Soil. Sci. Soc. J.* 1988; 52: 125-130.

[36] Ricca G. and Severini F. Structural investigations of humic substances by IR-FT, ¹³C-NMR spectroscopy and comparison with maleic oligomer of known structure. *Geoderma* 1993; 58: 233- 244.

[37] Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. and McCarthy J. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochemica et Cosmochemica Acta* 1995; 59 (2): 219-229.

[38] Yost E., Tejedor-Tejedor M. and Anderson M. In situ CIR-FTIR characterization of salicylate complexes at the Goethite /Aqueous solution interface. *Environ. Sci. Technol* 1990;

24: 822-828.

[39] Zhou L., Yang H., Shen Q., Wong M. and Wong J-W-C. Fractionation and characterization of dissolved organic matter derived from sewage sludge and composted sludge. *Environmental Technology* 2000; 21: 765- 771.

[40] Tejedor-Tejedor I. & Anderson M. Protonation of phosphate on the surface of Goethite as studied by CIR-FTIR and Electrophoretic mobility. *Langmuir* 1990; 6: 602-611.

[41] Dousma j. & De Bruyn P. Hydrolysis-Precipitation studies of Iron solutions, I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) Nitrate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 1976; 56 (3): 527-539.

[42] Zhang Z., Boxall C. and Kelsall G.H. Photoelectrophoresis of colloidal iron oxides. 1. Hematite (α -Fe₂O₃). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993; 73: 145-163.

[43] Stevenson F. and Goh K. Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochemica et Cosmochemica Acta* 1971; 35: 471- 783.

[44] Combes J.M., Manceau A., Calas G., Bottero J.Y. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy. I. Hydrolysis and formation of ferric gels. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1989; 53: 583-594.

[45] Manceau A. and Drits V. Local structure of Ferrihydrite and Feroxyhite by EXAFS spectroscopy. *Clay Minerals* 1993; 28; 165-184.

[46] Persson P., Nilsson N. and Sjöberg S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide –aqueous interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 1996 ;177: 263-275.

[47] Lienemann C.P., Heissenberger A., Leppard G.G., Perret D. Optimal preparation of water samples for the examination of colloidal material by transmission electron microscopy. *Aqua. Microb. Ecol* 1998; 14: 205-213.

[48] Lienemann C-P., Monnerat M., Dominik J. and Perret D. Identification of stoichiometric iron-phosphorus colloids produced in a eutrophic lake. *Aquatic Sciences* 1999; 61: 133- 149.

- [49] Perret D., Gaillard J-F., Dominik J. and Atteia O. The diversity of natural hydrous Iron oxides. *Environ. Sci. Technol.* 2000; 34: 3540-3546.
- [50] He Q., Leppard G., Paige C. and Snodgrass W. Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloid structure of iron hydroxide. *Wat. Research.* 1996; 30 (6): 1345- 1352.
- [51] Hsu P. Comparison of iron (III) and aluminum in precipitation of phosphate from solution. *Water research* 1976; 10: 903-907.
- [52] Lente G., Magalhaes M.E. and Fabian I. Kinetics and mechanism of complex formation reactions in the Iron (III) – Phosphate ion system at large Iron (III) excess. Formation of a tetranuclear Complex. *Inorg. Chem* 2000; 39: 1950-1954.
- [53] Dempsy B.A., Ganho R.M., O'Melia C.R. The coagulation of humic substances by means of aluminum salts. *JAWWA*1984 ;76: 141-150.
- [54] Black A.P. and Chen C.L. Electrophoretic studies of coagulation and flocculation of river sediment suspensions with aluminum sulfate. *JAWWA* 1965; 57: 354-362.
- [55] Kazpard V., Lartiges B.S., Görner T., Frochot C., Viriot M.L., Bersillon J.L. Aggregation of Humic-like macromolecules with polycations (Al_{13} and PEI): A combined pyrene fluorescence, electrophoretic mobility and SEC investigation. *Water Research* 2003; Submitted.
- [56] Tomi D. and Bagster D. The behaviour of aggregates in stirred vessels. II. an experimental study of the flocculation of Galena in a stirred tank. *Trans. I. Chem. E* 1978; 56: 9-18.
- [57] Gregory J. Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. *Colloids Surfaces* 1988; 31: 231-253.
- [58] Oles V. Shear-induced aggregation and break-up of polystyrene latex particles. *J. Colloid Interface Sci* 1992; 154: 351-358.
- [59] Chaignon V., Lartiges B.S., El Samrani A., Mustin C. Evolution of size distribution and transfer of mineral particles between flocs in activated sludges: an insight into floc exchange dynamics. *Wat. Research* 2002; 36: 676-684.

Conclusions intermédiaires

Les expériences de jar-test ont montré que la concentration optimale en coagulant définie à partir d'une mesure de turbidité résiduelle, détermine également le dosage à mettre en œuvre pour l'élimination des métaux lourds dans les effluents unitaires en temps de pluie. La comparaison des deux coagulants commerciaux montre que la concentration optimale est toujours inférieure pour le WAC HB même si les capacités de dépollution sont similaires pour les deux coagulants à la concentration optimale. De plus, le WAC HB semble plus facile à utiliser puisque la restabilisation de la suspension est obtenue à des dosages plus élevés que pour le CLARFER. Une diminution supplémentaire de la turbidité du surnageant peut être obtenue par un ajout de polymère neutre dans le cas du chlorure ferrique. Un ajustement rapide et continu de la concentration optimale peut être réalisé à partir de la mesure de l'alcalinité totale de la suspension ou plus simplement à partir de la mesure de la conductivité.

L'étude de la coagulation des eaux usées par le chlorure ferrique montre que la nature des espèces coagulantes change avec le dosage. A faible et moyenne concentration en CLARFER, la formation des espèces coagulantes est fortement influencée par les réactions qui se produisent entre les espèces hydrolysées du fer et les anions complexants tels que le phosphate. A des concentrations plus élevées, l'hydrolyse du chlorure ferrique est moins sensible à la présence du phosphate. Le mécanisme de déstabilisation reste néanmoins équivalent à une neutralisation de charge dans la gamme de concentrations en CLARFER étudiée.

CHAPITRE (V)

***NATURE DES ESPÈCES
COAGULANTES ET
DÉSHYDRATATION DES
SÉDIMENTS DANS LE SYSTÈME
LUDOX-PHOSPHATE- $FeCl_3$***

V.1 CARACTÉRISATION DU SYSTÈME SILICE-PHOSPHATE-FeCl₃

Optimiser la coagulation-floculation des eaux pluviales sous-entend que l'on s'occupe également du devenir des boues de traitement. Cependant, lors de l'étude de la déshydratation des boues issues de la coagulation des eaux usées ou pluviales, nous avons été confronté à des problèmes de reproductibilité, de représentativité, et de quantité d'échantillons. En effet, la qualité d'un effluent unitaire en temps de pluie varie trop rapidement pour accumuler un volume de sédiment coagulé suffisant pour étudier la déshydratation des boues. La figure V-1 illustre la variation de résistance spécifique et de siccité des boues d'eaux usées coagulées avec du chlorure ferrique. Les fluctuations des données expérimentales sont importantes et ne permettent pas de rendre compte des mécanismes de rétention en eau dans les boues, et en particulier de relier les caractéristiques de coagulation aux paramètres de déshydratation des boues.

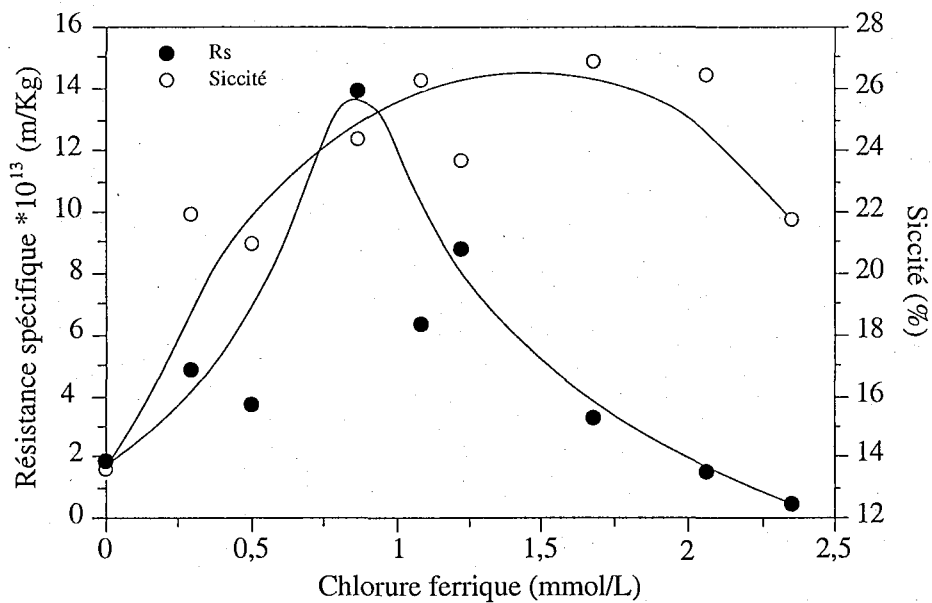


Figure V-1. Variation de la résistance spécifique et de la siccité des boues des eaux usées en fonction de la concentration en chlorure ferrique.

Pour s'affranchir de la complexité de ces systèmes naturels et obtenir des résultats expérimentaux reproductibles, il a été décidé de travailler avec des suspensions synthétiques. Cette eau donne l'avantage de connaître les concentrations exactes de colloïdes et des ions complexants et permet de garder une qualité d'eau constante pendant les essais.

Un sol de silice (Ludox HS40) a été utilisé pour modéliser les particules en suspension. Le Ludox se présente sous forme d'une dispersion aqueuse de sphères isolées de diamètre

approximativement égal à 19nm (Spécifications fournies par le fabricant-SPCI S.A.). Les mesures de surface spécifique, les images de microscopie électronique à transmission et les expériences de diffusion X aux petits angles ont permis de vérifier la forme et la valeur du diamètre moyen de ces particules (Ramsay et Booth, 1983 ; Axelos et al., 1989). Lartiges (1994) a observé une augmentation de la taille au cours du vieillissement des dispersions de Ludox HS. La suspension mère de Ludox a donc été renouvelée chaque année. On a montré précédemment que les ions phosphates jouent un rôle particulier dans la définition de la nature des espèces coagulantes à base de fer hydrolysé, et ils ont donc été retenus dans ce modèle comme anions complexants au cours du processus de coagulation des suspensions de silice. Un tel système permet de mieux comprendre l'influence de la présence d'ions complexants sur la formation des espèces coagulantes ainsi que leur pouvoir à modifier la filtrabilité des suspensions coagulées.

V.1-1 Procédure de coagulation de la silice

Le Ludox HS 40 est dilué à 500 mg/L avec de l'eau ultrapure (MilliQ-plus) dans laquelle 336 ppm de NaHCO₃ sont ajoutés pour donner un pouvoir tampon à l'eau similaire à celui d'une eau de surface. Une concentration en phosphate donnée est rajoutée aux suspensions de silice à partir d'aliquots de Na₂HPO₄ · 2H₂O 0,1M (Labosi), et le pH des suspensions est alors ajusté à 7,5 par ajout de HCl 1M (Figure V-2). Pour déterminer l'influence du phosphate sur le processus de coagulation des suspensions de silice par le chlorure ferrique, les expériences ont été réalisées de deux manières différentes. La première consiste à faire des jar-tests en présence d'une concentration constante de phosphate (A), et la deuxième consiste à fixer la concentration en chlorure ferrique et à faire varier la quantité de phosphate dans les suspensions (B).

Le chlorure ferrique (Clarfer 38 %) est utilisé comme coagulant des particules de silice. Le mélange du coagulant et de la suspension de silice est effectué dans un réacteur de mélange de 1L. La vitesse d'agitation a été maintenue à 100 tours/min pendant toute la durée du mélange. Après 40 minutes d'agitation, les suspensions coagulées sont laissées à décanter dans des cônes d'Imhoff pendant 24 heures. La turbidité du surnageant prélevé avec une seringue à 3 cm sous la surface libre est alors mesurée à l'aide d'un turbidimètre Hach, et les concentrations en Fe, Si, et P, sont déterminées par ICP-MS (Jobin-Yvon 70) après filtration du surnageant à 0,22µm. La mobilité électrophorétique des agrégats a été déterminée par microélectrophorèse (Zetaphoremeter III Sephy) à l'aide d'une caméra CCD.

La distribution en taille des agrégats a également été suivie au cours du temps en utilisant la même procédure expérimentale que celle décrite dans le paragraphe II.2-2-2-2. Les

sédiments récupérés des cônes d'Imhoff sont ensuite lyophilisés et préparés pour l'analyse élémentaire des agrégats en microscopie électronique à transmission (SEM-EDS). L'environnement local des atomes de fer a été déterminé par la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS). La méthode est décrite dans le paragraphe II.2-2-3-2 et l'annexe B.

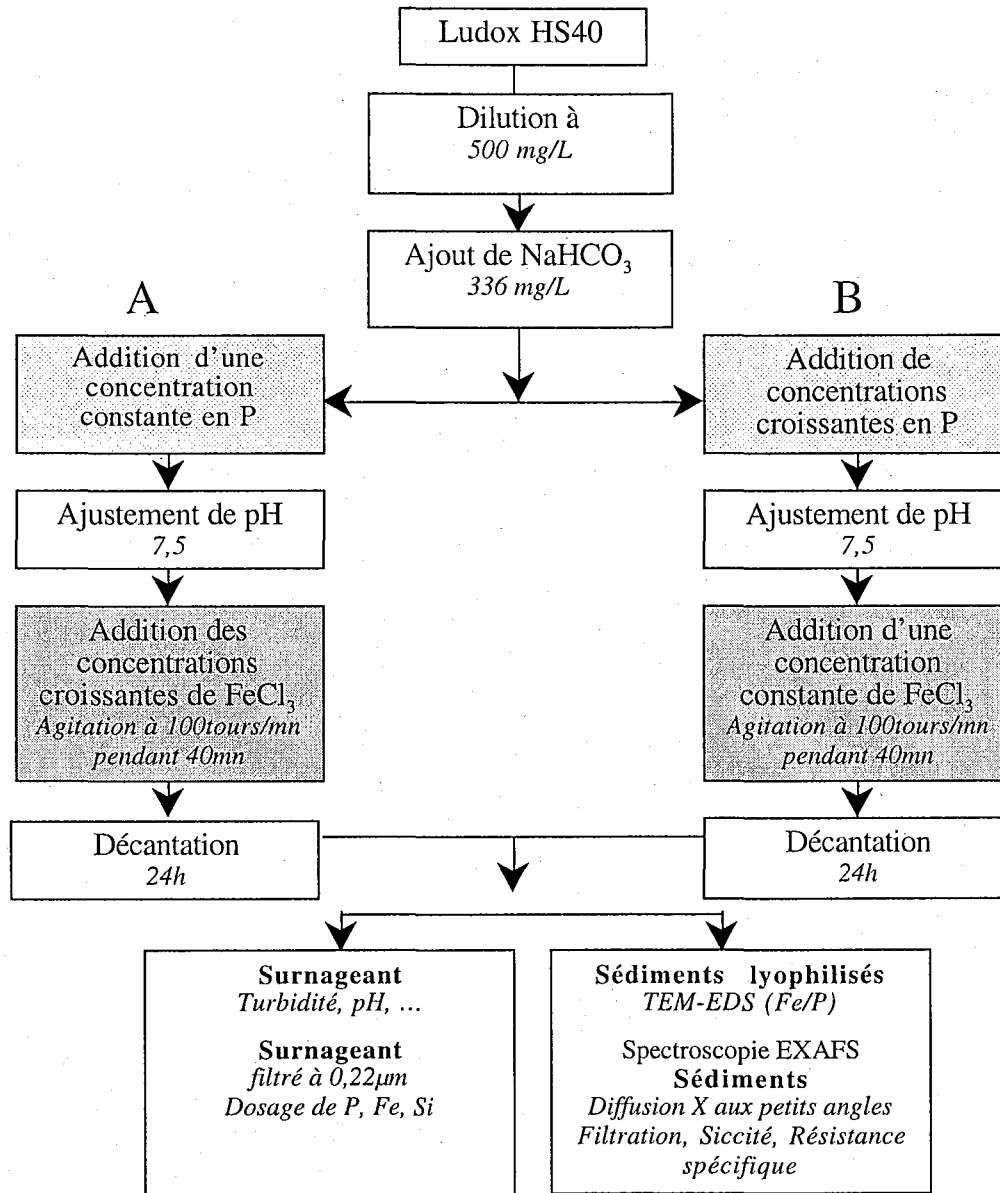


Figure V-2. Protocoles de coagulation des suspensions de silice par le chlorure ferrique en présence de phosphate.

V.1-1-2 Étude de la structure à l'échelle semi-locale par diffusion aux petits angles des rayons X

Les expériences de diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS) ont été réalisées sur les agrégats des sédiments afin de déterminer leur dimension fractale. La dimension fractale

est un paramètre qui évalue l'organisation de la matière au sein des agrégats. La SAXS donne des informations sur la taille, la forme et le mode d'agencement des particules entre elles dans une échelle variant de quelques angströms jusqu'à 1000 angströms environ pour les assemblages les plus courants. Le principe de la DPAX est détaillé dans l'annexe D.

Dans cette étude, les expériences ont été réalisées sur la ligne D24 de l'anneau de stockage DCI du synchrotron de LURE à l'université Paris Sud-Orsay (Laboratoire pour l'Utilisation des Rayonnements Electromagnétiques).

L'allure d'une courbe expérimentale de diffusion pour des particules identiques est représentée dans la figure V-3. On distingue trois domaines caractéristiques sur cette courbe :

- Le domaine d'observation de la loi de Guinier. $I(q) \sim I(0) e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$. R_g est le rayon de giration de la particule. Lorsque l'on est en présence de particules anisotropes ou d'une distribution en taille de particules, il est difficile d'observer cette loi.
- La partie centrale est sensible à la géométrie des particules. La dimension fractale d'un agrégat peut être déduite dans ce domaine en calculant la pente de la partie linéaire du tracé $\log(I(q))$ en fonction de $\log(q)$ où q est l'amplitude du vecteur de diffusion et $I(q)$ est l'intensité diffusée par un agrégat.

En effet, l'intensité diffusée par un agrégat s'écrit: $I(q) = K * I_0(q) * G(q)$ avec K une constante, $I_0(q)$ l'intensité diffusée par une particule de l'agrégat et $G(q)$ la fonction d'interférence qui dépend de l'arrangement des particules dans les agrégats. $G(q)$ est valable pour des valeurs de q comprises entre $1/L$ et $1/R_0$ avec $L =$ la longueur caractéristique de l'agrégat et $R_0 =$ la taille d'une particule de l'agrégat. Dans ce cas, $G(q)$ est approximativement égal à q^{-D_f} , D_f étant la dimension fractale. Pendant les expériences, q était compris entre $2,5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-1} \AA^{-1} avec $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ où 2θ est l'angle de diffusion et λ est la longueur d'onde ($1,49 \text{ \AA}$). Un détecteur de 512 canaux ($605 \mu\text{m}/\text{canal}$) a été placé à $2,52 \text{ m}$ de la cellule de mesure.

- Le domaine de Porod, $\lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I_N(q) = 2\pi\sigma$. Dans ce domaine, la variation de l'intensité est sensible à la surface externe de l'élément diffusant. Pour de grandes valeurs de q , le produit $q^4 I(q)$ tend vers une constante qui est proportionnelle à la surface spécifique de l'objet. L'allure de la courbe aux grands angles dépend de la surface de la particule ou dans le cas de suspension colloïdale de l'interface solide-liquide.

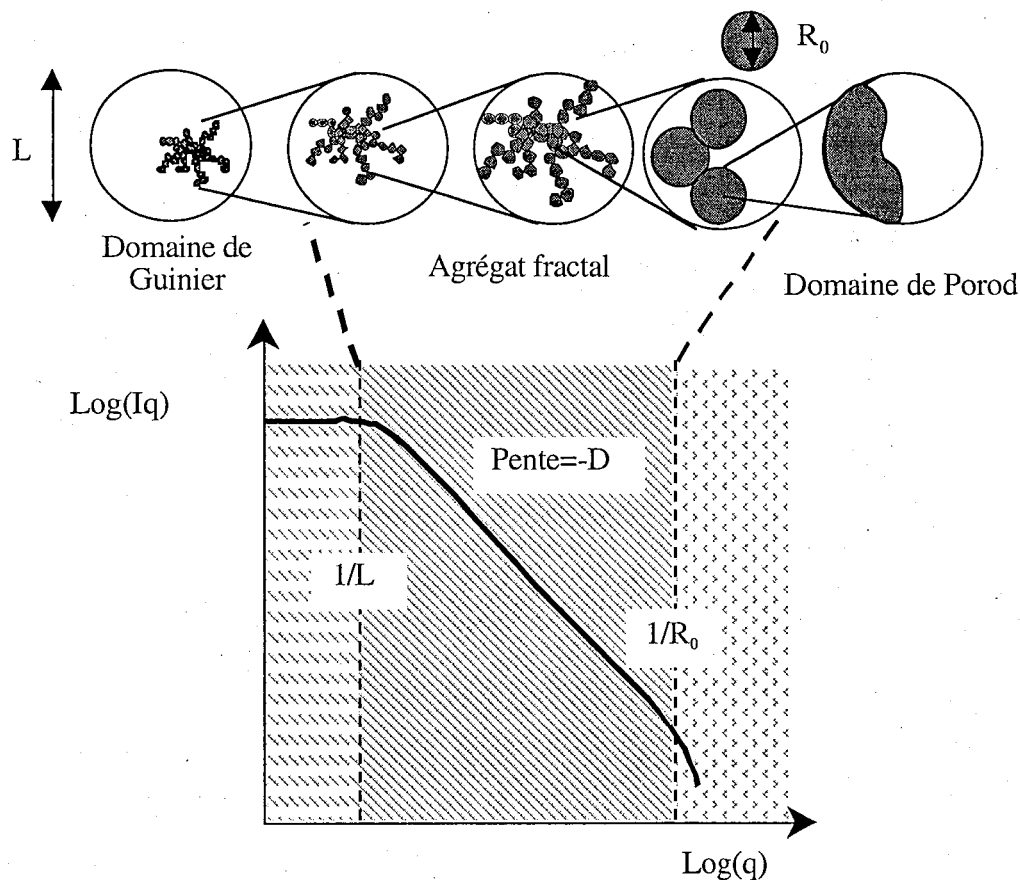


Figure V-3. Allure d'une courbe de diffusion et détermination de la dimension fractale.

V.1-1-3 La filtration des boues

Par définition, la filtration consiste à séparer les solides d'un liquide à l'aide d'un milieu filtrant. La filtration est un sujet préoccupant pour les traiteurs d'eau à cause des problèmes qu'elle engendre comme le colmatage des membranes de filtration et la rétention en eau dans les gâteaux de filtration (Knocke et Wakeland, 1983). Dans le cadre de notre étude, on s'intéressera à deux paramètres principaux : la résistance spécifique et la siccité des boues.

Le montage de filtration, fabriqué au laboratoire, est composé de trois parties (Figure V-4) : (a) Un couvercle de 3,5cm de diamètre intérieur. (b) Un réservoir porteur d'échantillon de 50mL de volume. (c) Un support pour la membrane de filtration. Le montage est supporté par un support métallique à trois pieds posé sur une balance. L'étanchéité du système est assurée par des joints qui s'intercalent entre les différents composants de l'appareil. La membrane de filtration utilisée est en nitrate de cellulose (diamètre des pores de 0,22 μm). Cette membrane est déposée sur un papier-filtre (Whatman silicone treated 1PS) qui repose à son tour sur un support poreux de 2mm d'épaisseur formé de billes de cuivre de 0,5 mm de diamètre.

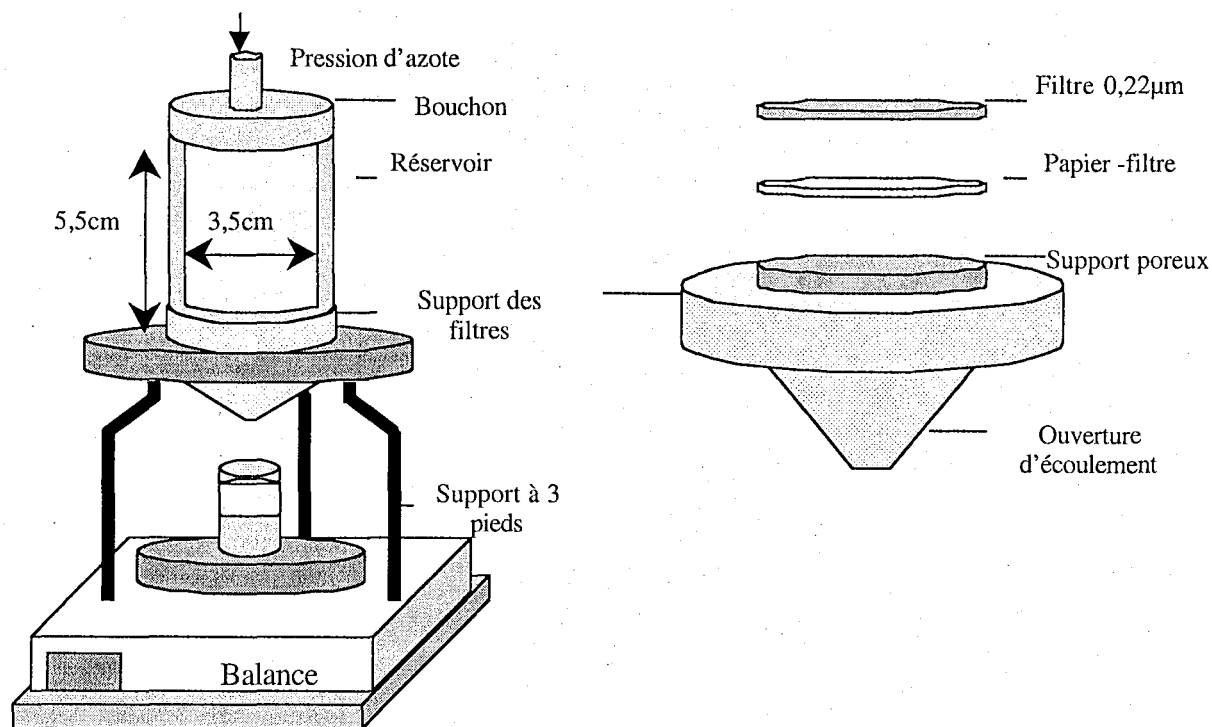


Figure V-4. Schéma du montage de filtration

Un volume de 30mL de sédiments est récupéré des cônes d'Imhoff après 30 minutes de décantation et filtré sous pression d'azote dans l'appareil de filtration. Le filtrat est récupéré dans un bécher (50mL) posé sur une balance tarée. La variation de masse du filtrat est suivie tout au long de l'expérience avec un intervalle d'une pesée toutes les 30 secondes. Généralement la pression exercée dans les essais de filtration est de 0,5 bars (Knocke et al., 1987 ; Knocke et Wakeland, 1983, Olivier, 1996 ; Wu et al., 1997). Dans ce travail, on a choisi de filtrer sous une pression de 1 bar. Après filtration de l'ensemble du volume, le gâteau est pesé puis séché dans une étuve à 105°C pendant 24h. Le poids du gâteau après séchage permet de déterminer la teneur en matière sèche. En pratique la siccité est déterminée par la relation suivante :

$$S(\%) = (\text{Matière sèche}/\text{Matière humide}) * 100$$

Détermination de la résistance spécifique : La résistance spécifique (Rs) est définie comme étant la résistance qu'oppose à la filtration (cheminement du filtrat) une quantité de gâteau déposé sur 1m² de surface filtrante et contenant 1kg de produit sec. En théorie, le processus de filtration est régi par la loi de Darcy :

$$\partial V/\partial t = P.S^2/\eta.m.Rs.V \quad (I), \text{ où}$$

∂t = temps de filtration en seconde.

P = Pression de filtration en N/m².

S = Surface de filtration en m².

V = Volume filtré à l'instant (t) en m³.

η = Viscosité dynamique du filtrat en N.s/m² (10⁻³ N.s/m² pour l'eau à 20 °C).

R_s = Résistance spécifique à la filtration en m/kg.

m = masse de matière solide déposée par unité de volume de filtrat en kg/m³.

$m = M/V_f$, où M est la masse totale de matière sèche du gâteau en kg et V_f est le volume final du filtrat en m³.

En intégrant la loi de Darcy et en supposant que la résistance du gâteau de filtration est négligeable devant la résistance opposée par le support filtrant, une relation linéaire entre le temps et le volume de filtrat écoulé peut être établie :

$$t/V = \eta.m.R_s.V / 2.P.S^2 \quad (II)$$

La résistance spécifique sera donc définie par la relation suivante :

$$R_s = 2.a.P.S^2 / \eta.m \quad (III)$$

où (a) représente la pente de la droite $t/V = f(V)$.

En pratique, la détermination de la résistance spécifique consiste donc à mesurer le volume du filtrat en fonction du temps et à tracer $f(V)=t/V$. On voit dans la figure V-5 que la courbe $f(V)$ est composée de deux phases : (a) Une phase ascendante linéaire qui indique la diminution de l'écoulement au cours du temps. (b) Une deuxième phase qui correspond à la stabilisation de l'écoulement au cours du temps. La pente (a) correspond à la partie linéaire de la courbe. Une fois que la pente (a), la masse du gâteau sec, et le volume du filtrat sont déterminés, la résistance spécifique est calculée d'après la relation (III).

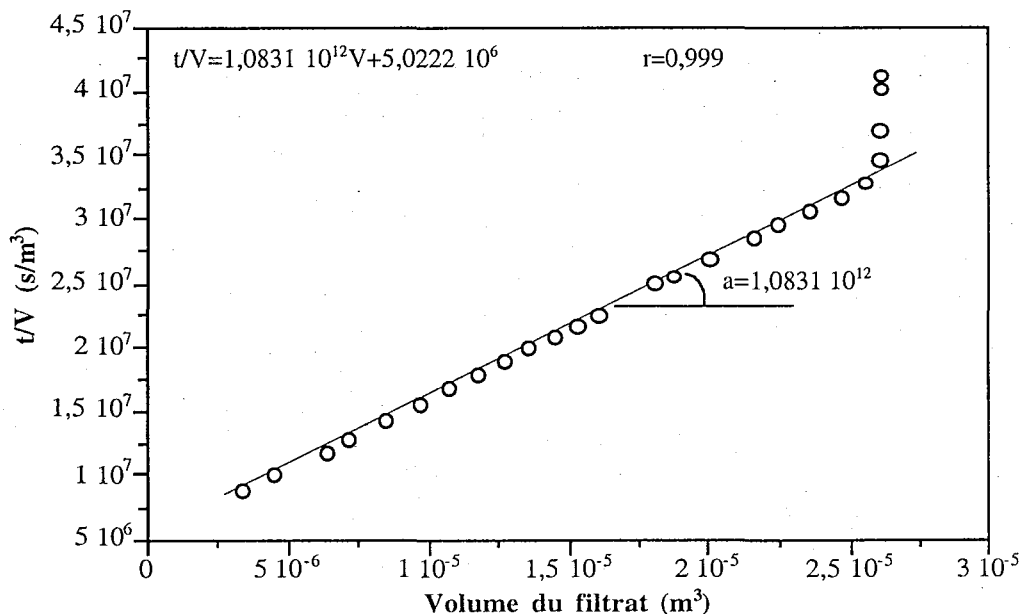


Figure V-5. Calcul de la pente (a) dans la partie linéaire de $f(t/V)$ pour une boue issue de la coagulation des eaux usées par $7,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L de chlorure ferrique.

RÉSUMÉ

Cette partie est présentée sous forme de deux articles en préparation. Une partie des résultats reste à mûrir et nécessite une exploitation plus approfondie. Ces deux articles ont néanmoins été insérés dans la thèse pour illustrer la démarche mise en œuvre dans cette étude.

- Le premier article s'intéresse à la nature des espèces coagulantes formées en présence d'anions phosphates. Les expériences de jar-test réalisées en utilisant des concentrations variables en chlorure ferrique et une concentration constante en phosphore ont montré que la concentration optimale en coagulant augmente linéairement avec la concentration en phosphate. Le dosage de Fe, P, et Si a révélé que leur élimination du surnageant est simultanée, suggérant l'incorporation des ions phosphates avec les espèces hydrolysées du fer. Pour un rapport Fe/P=7,5, on observe que la vitesse d'agrégation devient maximale et que la turbidité résiduelle correspondante est minimale. Dans les sédiments de rapport Fe/P =7.5, les abondances relatives des rapports Fe/P mesurées par TEM-EDX montrent un maximum compris entre 3 et 4. Ces rapports suggèrent la présence d'espèces coagulantes formées à partir de dimères ou de trimères de Fe en liaison avec un anion de phosphate. La modélisation des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS au seuil K du Fe) ont confirmé la présence de ces espèces et ont permis de comprendre le mode d'agencement de fer à l'échelle locale.

Dans le deuxième article, on s'intéresse à la déshydratation des sédiments produits par le système précédent, en essayant de relier les caractéristiques des agrégats formés lors de la coagulation (taille, structure, mobilité électrophorétique) aux paramètres des gâteaux de filtration. L'augmentation de la concentration en anion phosphate semble déterminer une diminution de la dimension fractale des agrégats. Pour une même concentration de fer et une même dimension fractale, le gâteau de filtration est nettement moins résistant en absence de phosphate alors qu'il possède une résistance plus importante en présence de phosphate. Pour la même concentration en coagulant, les boues coagulées en présence de phosphate ont donné une siccité de 10 points supérieure aux sédiments obtenus avec le seul chlorure ferrique. Il semble qu'un nombre important d'espèces coagulantes augmente la rigidité des agrégats et détermine en conséquence une siccité plus faible du gâteau.

AGGREGATION OF COLLOIDAL SILICA WITH FERRIC CHLORIDE IN PRESENCE OF PHOSPHATE ANIONS. I- THE NATURE OF COAGULANT SPECIES

A.G. El Samrani ¹, E. Montargès- Pelletier ¹, B. S. Lartiges ^{1 (a)} and V. Briois ^{II}.

¹Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM-ENSG) Pôle de l'Eau
15, Avenue du Charmois –BP 40 – 54 501 Vandœuvre Cedex-Nancy-France

^{II}Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE), CNRS-UMR130,
BP34- 91898 Orsay Cedex-Paris-France

(a) To whom correspondence should be addressed

E-mail: samrani@ensg.inpl-nancy.fr

bruno.lartiges@ensg.inpl-nancy.fr

ABSTRACT

The influence of phosphate anions on the coagulation of colloidal silica by ferric chloride is evaluated by studying aggregation dynamics and the formation coagulant species. Aggregation dynamics were followed with jar-tests, laser diffraction, and coagulant species were determined using ICP-AES, Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray spectrometry and Fe K-edge Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS). Computation of experimental data revealed that optimal iron concentration, $[\text{Fe}]_{\text{opt}}$, increases linearly with phosphate addition. Turbidity removal and aggregation velocity were enhanced at an optimal phosphate concentration around 0.05 mmol/L (Fe/P between 7 and 8). For further addition of phosphate ($[\text{P}] > 0.05$ mmol/L), there is thus a decrease of coagulation efficiency with a subsequent turbidity rise. The analysis of coagulant species showed up inhibition of iron hydrolysis with phosphate addition and the formation of weak coagulant species with high phosphate loadings (Fe/P<7).

Keywords

Coagulant species, coagulation, phosphate anions, TEM-EDX, EXAFS, Ferric chloride.

INTRODUCTION

Iron and aluminum salts are used as coagulants in most water treatment plants. Coagulation is the result of different types of interactions between suspended matter and coagulant. The most common mechanisms proposed in the literature are surface charge neutralization, interparticle bridging, adsorption and particles enmeshment in Al or Fe hydroxide precipitates (Amirtharajah and Mills, 1982, Ghosh et al., 1994; Adin et al., 1998). However, such mechanisms give a rough description of interactions between coagulant and suspended matter without sufficient details about the nature and the efficiency of coagulant products in water. Nevertheless, many studies have been dedicated to determine speciation diagrams of the chemistry of coagulant products and to understand their efficiency in water treatment. Evoked as coagulant species since 1928 by Mattson (Mattson, 1928), Al and Fe hydrolysis products are actually well characterized in pure metal-base solutions by ²⁷Al Nuclear Magnetic Resonance, Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) and Fe K-edge Extended X-ray Absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy (Bottero *et al.*, 1980, 1982, 1991, 1994). The most common products identified while hydrolyzing aluminum salts by NaOH are monomers, dimers and Al₁₃ polycations (Bottero et al., 1982). Likewise, monomers, dimers, double corner trimers and polycations of 24 Fe are formed respectively with OH/Fe molar ratio increasing (Tchoubar et al., 1991; Manceau and Drits, 1993; Bottero et al., 1994).

Speciation diagrams of iron-base solutions are drastically modified in presence of organic and inorganic ligands (Vilgé-Ritter et al., 1999; Doelsch et al. 2000), such as phosphate anions (Hsu, 1973, 1976; Rose et al., 1996). Hence, FeCl₃ hydrolysis is hindered at the dimer stage in presence of phosphate (Rose et al., 1996; Rose et al., 1997). The role of phosphate was also demonstrated in more complex systems such as biological sludge or aquatic systems, where phosphate incorporation into nanometric iron hydroxide colloids was proposed as the mechanism of phosphate removal (He et al., 1996; Lienemann et al., 1999). Moreover, it was demonstrated that phosphate plays a significant role in the formation of iron coagulant species during sewage clarification (El Samrani et al., 2003). At low and moderate coagulant dosages, coagulant species are mainly influenced by the reactions between hydrolysis products and phosphate anions contained in sewage. The very complex chemistry of sewage and the multiple natures of complexing ligands make it very difficult to evaluate coagulant species interactions with each ligand. Considered as a determinant factor in the final chemistry of iron species, phosphate ligands were chosen in the present study for elucidating their interaction with iron hydrolysis products in presence of colloidal suspensions. Colloidal silica particles and Na₂HPO₄ salt solutions are used for this purpose as simplified products that substitute colloidal suspensions and complexing ligands in water. Used as a coagulant, ferric chloride interaction with phosphate within the aggregates is investigated by transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy (TEM-EDX) and Extended X-ray Absorption Fine

Structure Spectroscopy (EXAFS). Aggregate size is evaluated by particle size measurements and residual concentrations of Fe, Si and P after settling are determined by ICP-MS.

EXPERIMENTAL SECTION

Sample preparation

Colloidal silica suspensions were prepared from a concentrated silica sol (Ludox HS40; SPCI, France). It consists of discrete, nonporous and almost spherical particles whose mean diameter is about 19nm (Axelos et al., 1989). The stock solution was diluted to 500mg/L with ultra pure water (18.2mΩ/cm; MilliQ-plus) in which 336 mg/L of NaHCO₃ (Labosi) were added to provide pH and ionic strength buffers similar to that of typical surface water (Lartiges et al., 1997). Various phosphate doses were added to silica suspensions from 0.1 mol/L Na₂HPO₄ · 2H₂O (Labosi) stock solution before adjusting the pH suspension to 7.5 with 0.5 mol/L HCl solution.

An unhydrolyzed iron salt solution (CLARFER, Elf-Atochem, France) of 38 % wt in FeCl₃ and of density 1.4 was used as coagulant. Coagulation experiments were conducted in 1L reactors (9cm diameter, 15cm high) equipped with 4 plexiglas baffles (1.2x15cm). CLARFER was added under agitation as pure solution with a micro-pipette (Eppendorf) and stirring was carried out for 40 minutes with a rectangular paddle (1.5x5.4cm) positioned at one-third of the reactor height. Janke & Handel RW 20 DZM motor was used to provide stirring rate of 100rpm that corresponds to an averaged velocity gradient G of 135s⁻¹. Coagulated suspensions were allowed to settle in graduated Imhoff cones for 24 hours.

Supernatant characterization

After settling, 50mL of supernatant were sampled with a syringe from about 25mm below the free surface. Residual turbidity of supernatants was measured with a Hash XR ratio turbidimeter while 30mL of supernatant were filtered on 0.22μm pore size filter (Cellulose acetate, Machery-Nagel) to analyze residual Fe, Si and P by ICP-AES (Jobin-Yvon 70 type B model).

Floc size measurements

Floc size distributions were measured on-line with a particle sizer (Malvern Mastersizer) using a particle size detection range of 1.2-600 μm. Stirred suspension was continuously withdrawn from the bottom of the reactor, passed through the analyzer beam with a peristaltic

pump located downstream to the measurement cell before being recycled to the reactor. The pumping flow rate was adjusted at about 55 mL/minutes (plastic tubing: L=16cm; \varnothing_{in} =4.6mm). Previous experiments under similar operating conditions with shear-sensitive aggregates of colloidal silica coagulated with Al₁₃ revealed that relative variations in floc size were related to changes in agitation conditions inside the reactor rather than to shearing in the transport tubing (Lartiges, 1994). Size measurements were recorded every 3 s to allow a complete renewal of aggregates that intercept the laser beam. Results were expressed as suspended particle volume versus sphere diameter of equivalent volume. Under conditions of monomodal floc size distributions recorded during coagulation time, the mean floc diameter D₅₀ can be deduced only from.

Sediment characterization

Sediments were freeze-dried for examination with a Philips CM20 TEM at an accelerating voltage of 200 keV. Microscope used was equipped with an EDX energy dispersive X-ray spectrometer allowing elemental analysis for the determination of Fe/P molar ratios within the aggregates. A sample of freeze-dried sediment was re-suspended in ethanol under ultra-sonication and a drop of suspension was then evaporated on a carbon-coated copper grid. For each iron concentration, about 50 TEM-EDX spectra were recorded at different locations within the aggregates using a 70nm probe size and a 30 seconds counting time. Phosphosiderite (FePO₄.H₂O) was used as an EDX calibration standard allowing a more precise quantification of Fe and P inside the silica aggregates.

Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy at the Fe K-edge was carried out with the LURE synchrotron source (Orsay-France). Measurements were conducted at the D42 station of the DCI storage ring (1.85GeV and 325mA). The freeze-dried sediments were studied as solid pellets prepared by mixing with cellulose powder. X-ray absorption spectra were recorded at room temperature in the transmission mode around the Fe K-edge from 7000 to 8100eV with 2eV steps and 2 seconds collecting time. EXAFS data reduction was carried out according to a standard procedure previously described (Manceau and Calas, 1986). A Kaiser window (3.5-14.7 Å⁻¹) was used for deriving Fourier transforms from EXAFS spectra (Bonnin et al., 1985). The Radial Functions (RDF) thus obtained are not corrected for phase shifts, which leads to peaks shifted down by about 0.3 Å compared with crystallographic distances. Fitting was essentially carried out on the second coordination shell, on the backfiltered k³khi(k) curves in the [2.1-3.5] Å range. Theoretical phase and amplitude functions were employed for determination of numbers and distances of neighbours, as well as Debye-Waller factors (σ). Electron free mean path related factor ($\Gamma = k/\lambda$) and energy shift (ΔE) were respectively fixed to 0.82 Å⁻² and 5 eV.

RESULTS

Silica destabilization in presence of phosphate anions

Residual turbidity of silica suspensions containing various amounts of phosphorus (0, 0.048, 0.32 and 0.64 mmol/L) is plotted as a function of coagulant concentration (figure 1a). The jar-test plots for all suspensions have similar profiles; at low coagulant dosages, supernatant turbidity increases until a maximum then it decreases abruptly to lower values upon further addition of coagulant. The minimal turbidity corresponds to a minimal coagulant dosage that is defined as the iron optimal concentration ($[\text{Fe}]_{\text{Opt}}$). While phosphorus increases in suspensions, higher coagulant concentrations must be added to reach a maximal turbidity removal. Hence, $[\text{Fe}]_{\text{Opt}}$ increases from 0.8 mmol/L at $[\text{P}] = 0$ mmol/L to 1.3 mmol/L at $[\text{P}] = 0.64$ mmol/L in suspensions. A low phosphorus concentration (0.16 mmol/L) yields a different turbidity removal behavior. At the same coagulant dosage, maximal attained turbidity for the 0.16 mmol/L phosphorus suspensions is lower than for suspensions without phosphorus. Nevertheless, optimization in suspensions of 0.16 mmol/L P requires higher coagulant dosage than suspensions without phosphorus.

Optimal iron concentration increases with phosphorus dosage increase (figure 1b). With the 500 mg/L SiO₂ suspensions, $[\text{Fe}]_{\text{Opt}}$ and phosphorus concentrations are linearly correlated. In absence of silica, for high phosphorus concentrations (> 0.5 mmol/L), $[\text{Fe}]_{\text{Opt}}$ always determined at the minimal turbidity of the Fe-PO₄ system, kept its linear evolution upon phosphorus variation. Such finding reveals that reaching optimal iron dosage is significantly related to phosphorus in suspensions or in solution. However, for low phosphorus dosages (< 0.5 mmol/L), $[\text{Fe}]_{\text{Opt}}$ values exhibit a more drastic shift towards lower values. This suggests that for low phosphorus loading, optimization of coagulation process is mainly driven by silica colloids.

Figure 1c illustrates typical variation behaviors of residual P and SiO₂ as a function of the increase in coagulant. In that figure, P and SiO₂ variations in supernatants of suspensions containing 500 mg/L SiO₂ and 0.64 mmol/L phosphorus are plotted against coagulant concentration. Residual P and SiO₂ remain constant while turbidity is increasing. Such behavior is due probably to the formation of non-settleable aggregates easily desintegrated during filtration through the 0.22 μm membrane. Their elimination from supernatant is achieved in parallel with turbidity removal. They are removed simultaneously and reach their lowest concentrations at $[\text{Fe}]_{\text{Opt}}$. The simultaneous removal of P and SiO₂ and the optimal iron concentration dependence to phosphate doses in suspensions suggest that P, silica colloids and iron are combined together and that phosphorus is involved in the coagulation process.

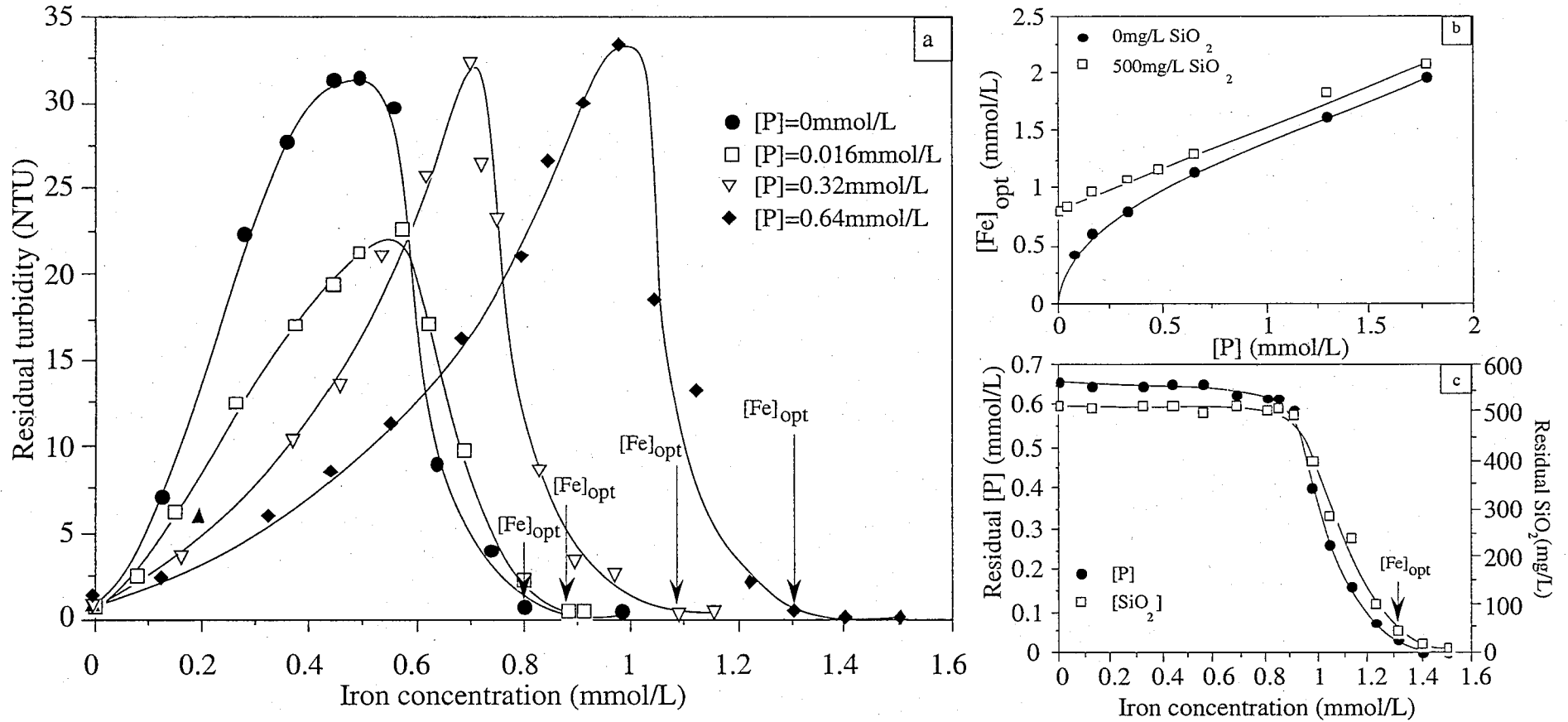


Figure 1. (a) Residual turbidity as a function of iron concentration in presence of different phosphorus dosages in the suspensions of 500mg/L SiO₂ (b) Optimal iron concentration as a function of phosphorus concentration in solution without colloidal silica and in suspensions of 500mg/L SiO₂ (c) Residual phosphorus and SiO₂ variation as a function of iron concentration for suspensions containing 500 mg/L SiO₂ and 0.64 mmol/L phosphorus.

Such influence of phosphorus can be evaluated more precisely with addition of increasing amounts of phosphorus to SiO₂ suspensions (500mg/L) and performing coagulation with a fixed amount of coagulant. In figure 2a, residual turbidities and sediment volumes obtained at [Fe]= 0.36 mmol/L are plotted as a function of phosphorus concentration. Iron concentration was selected to obtain an aggregate size distribution that does not exceed the measurement range of the particle sizer. As a result of phosphorus increase in suspensions, the Fe/P molar ratio decreases. Phosphorus addition lowers considerably the residual turbidity from about 26 NTU at [P]= 0 mmol/L to about 12 NTU at a phosphorus concentration range between 0.045 and 0.05 mmol/L ($8 \geq [\text{Fe}]_{\text{tot}} : [\text{P}]_{\text{tot}} \geq 7$). Simultaneously, sediment volume increases and reaches a maximum at the same Fe/P range. Beyond [P]= 0.05 mmol/L ($[\text{Fe}]_{\text{tot}} : [\text{P}]_{\text{tot}} < 7$), the best turbidity removal and maximal sediment volume are followed by a considerable deterioration: sediment volume decreases rapidly and higher turbidity values are attained in the supernatants.

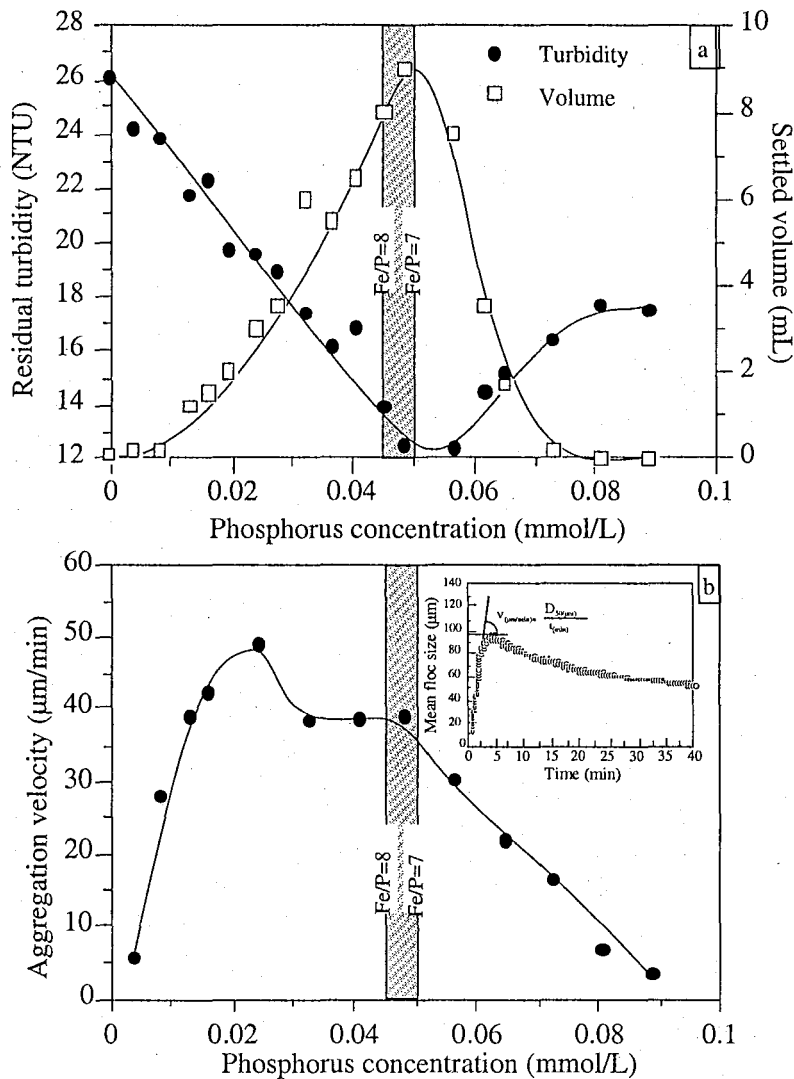


Figure 2. (a) Residual turbidity, settled volume and (b) aggregation velocity of coagulated suspensions with 0.36 mmol/L Fe as a function of phosphorus concentration and an example of aggregate size distribution as a function of time for $[\text{Fe}]_{\text{tot}} : [\text{P}]_{\text{tot}} = 7.5$ suspension (inset).

Similarly to turbidity and sediment volume changes, aggregation velocity shows a strong dependence to variation in phosphorus concentration in suspensions (figure 2b). Aggregation velocity is deduced from mean floc size measurement as a function of time (inset in figure 2b). For given phosphorus and iron concentrations, the increase of D_{50} as a function of time is defined by a $D_{50}=Vt$ linear equation where D_{50} [μm] is the mean floc diameter that increases linearly, t [min] is the time needed by aggregates to reach a higher mean floc diameter and V [$\mu\text{m}/\text{min}$] corresponds to the slope of the linear equation that defines the aggregation velocity.

For phosphorus loadings varying from 0.005 to 0.023 mmol/L ($70 > ([\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} > 15)$), aggregation velocity exhibits a strong linear increase until a maximum value (about 50 $\mu\text{m}/\text{min}$). For a phosphorus concentration range between 0.023 and 0.05 mmol/L ($15 > ([\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} > 7)$), aggregation velocity stabilizes around 40 $\mu\text{m}/\text{min}$. For higher phosphorus concentrations it decreases linearly and suggests that the efficiency of coagulant species decreases. It appears that a $([\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}}$ ratio between 8 and 7 is a preferable range for obtaining a better turbidity removal and an efficient aggregation velocity. Therefore, aggregation dynamics are affected by different phosphorus concentrations in suspensions, for a predefined concentration of coagulant. Such findings highlight the influence of phosphorus on the nature of coagulant species and probably on their abundance in suspension.

Nature of coagulant species

When iron and SiO_2 concentrations are fixed respectively at 0.36mmol/L and 500mg/L, determined by TEM-EDX, atomic Fe/P ratios in the sedimented aggregates seem to be related to the amount of phosphorus present in the system (figure 3). For suspensions obtained with $[\text{P}] < 0.045$ ($[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} > 8$), the $[\text{Fe}]_{\text{aggr}}:[\text{P}]_{\text{aggr}}$ ratios within the aggregates range between 1 and 10 without any noticeable trend. For higher P concentrations ($[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} \leq 8$), TEM-EDX analysis reveals a narrower distribution of $[\text{Fe}]_{\text{aggr}}:[\text{P}]_{\text{aggr}}$, with a shift towards low Fe/P values ($[\text{Fe}]_{\text{aggr}}:[\text{P}]_{\text{aggr}}$ between 3 and 6). This shift is noticeable at $[\text{P}] = 0.045$ mmol/L and $[\text{P}] = 0.048$ mmol/L ($[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} = 8$ and 7.5) where about 65-70 % of aggregates present a Fe/P ratio between 3 and 6. Upon further addition of phosphorus, $[\text{Fe}]_{\text{aggr}}:[\text{P}]_{\text{aggr}} = 6.4$ and $[\text{Fe}]_{\text{aggr}}:[\text{P}]_{\text{aggr}} = 5.8$, the proportions of iron entities with such a Fe/P ratio grow up respectively to 88% and 97%.

The different distributions evidenced by EDX analysis are interpreted in terms of complexing competition between phosphate anions and the two other predominant ligands present in solution, i.e., hydroxyl and silicate anions. Thus, with phosphate loading higher than 0.04 mmol/L ($[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} < 9$), the nature of the coagulant species becomes less variable and phosphate-iron interactions get predominant.

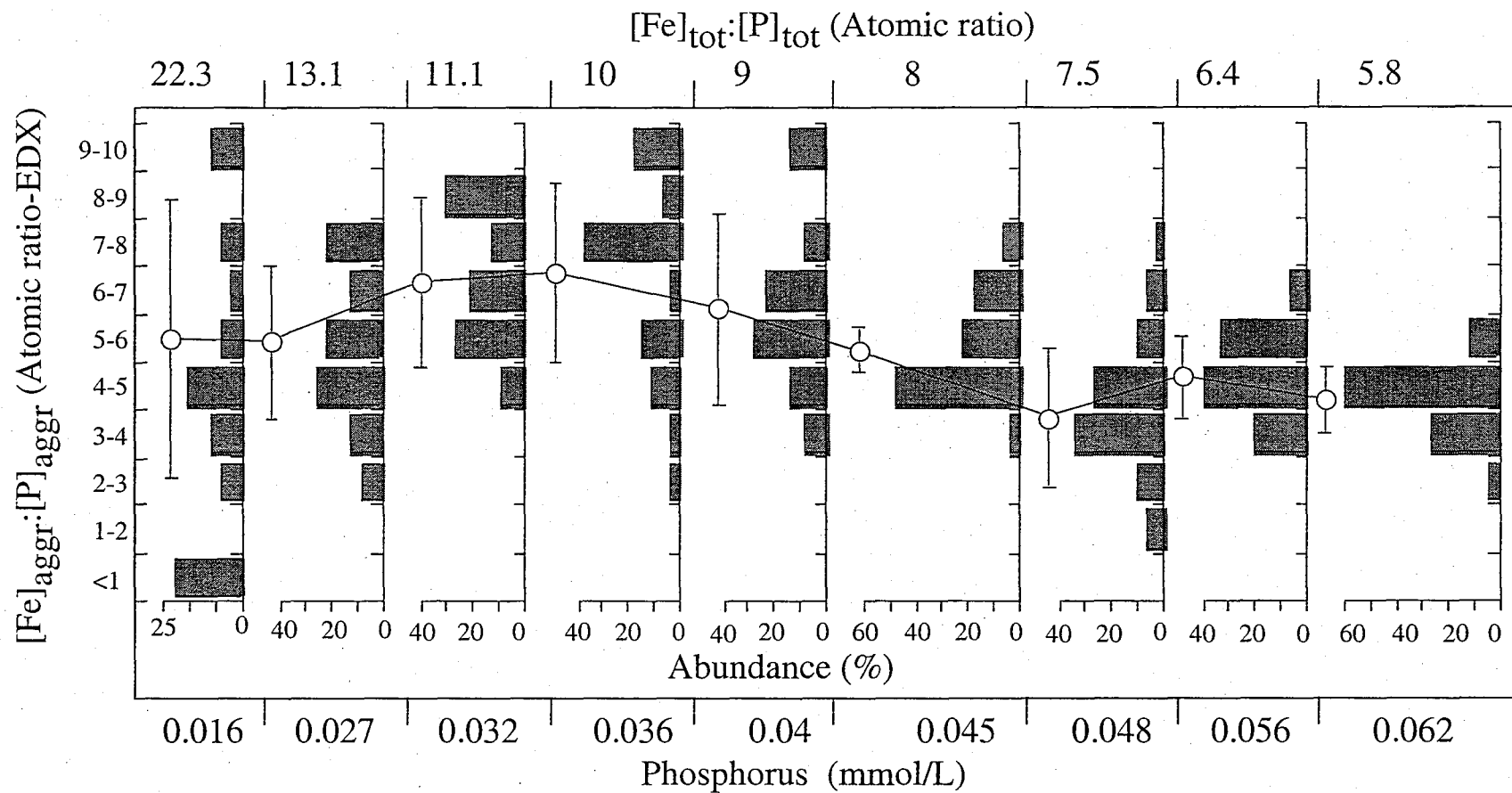


Figure 3. Frequency histograms of $[Fe]_{aggr}:[P]_{aggr}$ atomic ratio within the aggregates obtained at 0.36 mmol/L of Fe coagulant as a function of phosphorus concentration in the suspensions.

EXAFS curves and corresponding Fourier Transforms are reported on figure 4. The first peak of the Fourier Transform or radial distribution function, RDF, centered at 1.5 Å, corresponds to the first coordination shell around iron atoms, composed of 6 oxygens with a Fe-O bond length close to 2 Å. The second peak, centered at 2.7-2.8 Å, is of greater interest as it is related to polymerization state of iron. Upon hydrolysis, and with no other ligands than the chloride ions coming from FeCl₃, iron octahedra link to each other to form dimers and trimers (see Figure 5 A and B) with typical bond length values (Rose 1996). From the fitting of the filtered $k^3\chi(k)$ curves, an average number of neighbours can be determined as well as the corresponding bond length values. In that case, three different kinds of atoms are expected in the second coordination shell of iron central atom, Fe, P and Si, considering single scattering phenomena only. From a first qualitative analysis of the $k^3\chi(k)$ curves (Figure 4), it is observed that a small oscillation centered at 7.5 Å⁻¹, typical of heavy atoms (so is Fe) contribution in the second shell, rapidly decrease and disappears with the increase in phosphorus loading (going from curve a to h). In a same way, the second peak of the Fourier Transform exhibits an intensity decrease.

The fitting results are reported in Figure 6 and Table 1. For coagulation in the absence of phosphorus, $[P]_{\text{tot}}:[Fe]_{\text{tot}}=0$ sample, two iron neighbours sub-shells are needed for fitting. The obtained distances, 3.0 and 3.14 Å correspond to edge sharing bonding (Bottero et al., 1994). The curve was fitted with addition of a third shell, corresponding to bonding between iron octahedra and silica tetrahedra. As silicium is a light atom in comparison with iron, its contribution as a backscatterer in the EXAFS oscillations could be discussed. Its contribution was kept as it yields better fitting, but there is no accuracy for the given number of Si neighbours. For the sample obtained with the lowest phosphorus addition (Fe/P=45, $[P] = 0.008$ mmol/L), EXAFS curve is fitted using not only two sub-shells of Fe-Fe edge-sharing bonding but also one supplementary shell of iron atoms linked by double corner sharing (Figure 5 B). Upon further phosphorus addition, the number of iron neighbours linked by edge sharing decreases rapidly from 2.5 (± 0.5) to 1.5 (± 0.5) with distance varying from 2.98 to 3.04 Å (± 0.1 Å) for the first sub-shell and varying from 3.13 to 3.15 Å (± 0.1 Å) for the second sub-shell. There was no detectable contribution of double corner sharing Fe-Fe bonding, which is a first evidence of lower polymerization degree of iron entities. Phosphorus anions are known to delay and even block iron hydrolysis due to their complexing properties (Rose et al., 1996; 1997). For the samples with phosphorus loadings higher than 0.008 mmol/L, fitting was performed with mainly edge sharing Fe-Fe bonding, corner sharing Fe-P bonding, and for the two last samples P/Fe=6 and P/Fe=5, with corner sharing Fe-Fe bonding. The Fe-Fe bond length values (3.56 and 3.58 Å respectively for Fe/P=6 and Fe/P=5) could correspond to double corner sharing trimer (figure 5B) or to Fe₂P complex (scheme E, figure 5). The latter solution should be preferred as phosphorus neighbours are needed for fitting.

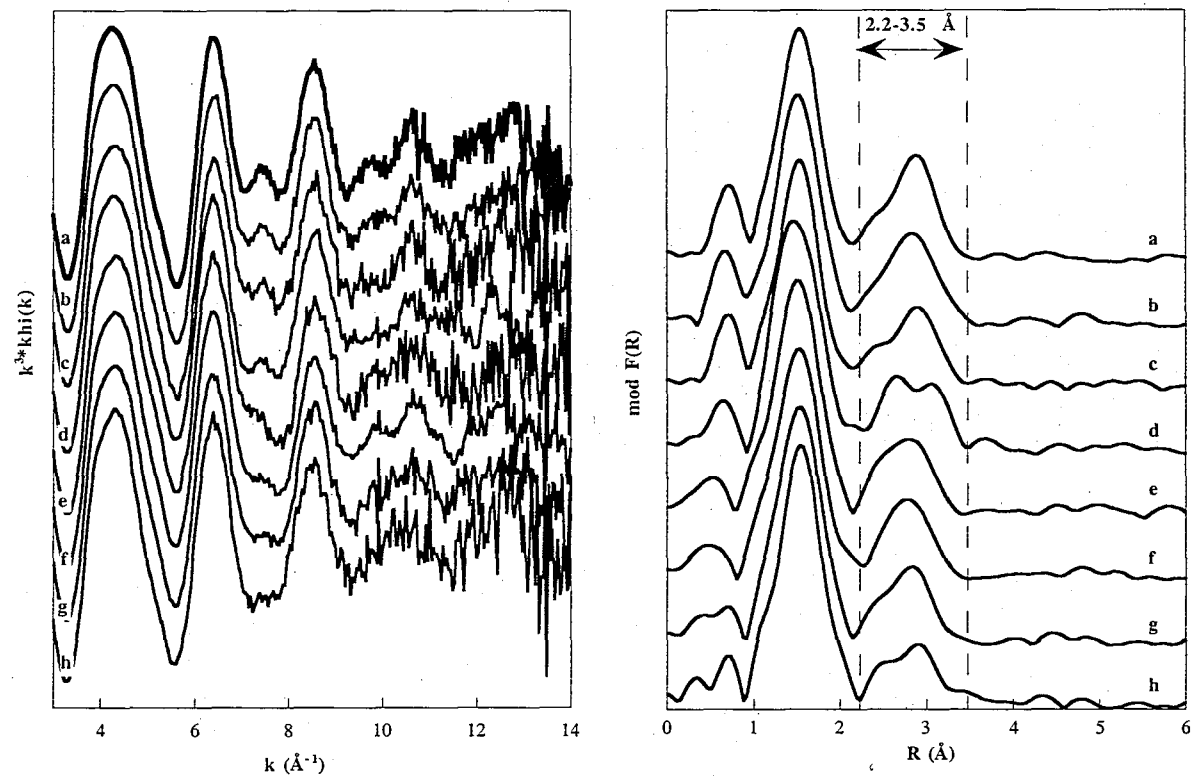


Figure 4. EXAFS oscillations ($k^3 \cdot \chi(k)$) and Fourier Transform curves calculated in the $[3.7-13] \text{\AA}^{-1}$ range with a Kaiser window, $\tau=3$; a: P/Fe=0; b: Fe/P=45 (0.008mmol/L P); c: Fe/P=18 (0.02mmol/L P); d: Fe/P=15 (0.024mmol/L P); e: Fe/P=9 (0.04mmol/L P); f: Fe/P=7.5 (0.048mmol/L P); g: Fe/P=6 (0.06mmol/LP); h: Fe/P=5 (0.072mmol/L P).

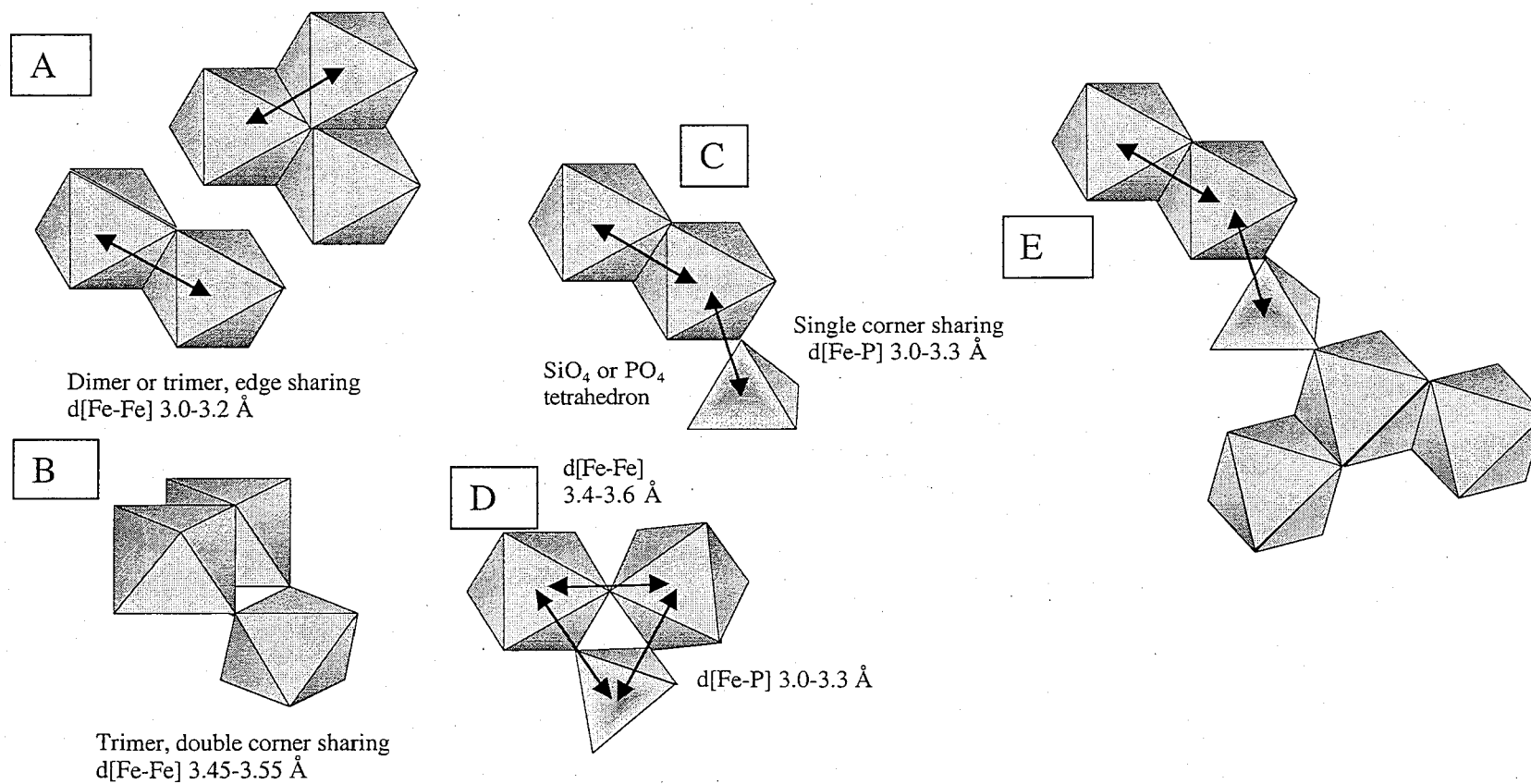


Figure 5. Possible local structures in hydrolyzed FeCl₃ solutions with phosphorus loadings.

Table 1. Fitting results. Ni number of neighbours constituting the i shell. R: bond length value (Å). σ : Debye Waller factor (Å). Energy shift was fixed to 5 eV and mean free path related factor, Γ , was fixed to 0.82 Å⁻².

Sample	N1 Fe-Fe	R1	σ 1	N2 Fe-Fe	R2	σ 2	N3 Fe-P or Fe-Si	R3	σ 3	N4 Fe-Fe	R4	σ 4
P/Fe=0	1.2	3.0	0.08	1.3	3.14	0.07	1.0	3.28	0.100			
Fe/P=45	1.4	3.04	0.100	0.9	3.15	0.09	0.9	3.28	0.1	0.7	3.46	0.09
Fe/P=18	0.9	2.99	0.08	1	3.14	0.07	0.9	3.29	0.08	-	-	-
Fe/P=15	0.9	3.04	0.06	0.7	3.20	0.06	1.0	3.28	0.06			
Fe/P=9	0.8	2.99	0.06	0.9	3.13	0.06	0.8	3.328	0.1			
Fe/P=7.5	0.6	3.03	0.06	0.7	3.15	0.06	1.2	3.29	0.11			
Fe/P=6.4	0.8	3.01	0.07	0.8	3.14	0.06	0.6	3.34	0.1	0.6	3.58	0.07
Fe/P=5.8	0.7	2.98	0.06	0.8	3.13	0.06	0.4	3.26	0.06	0.9	3.56	0.06

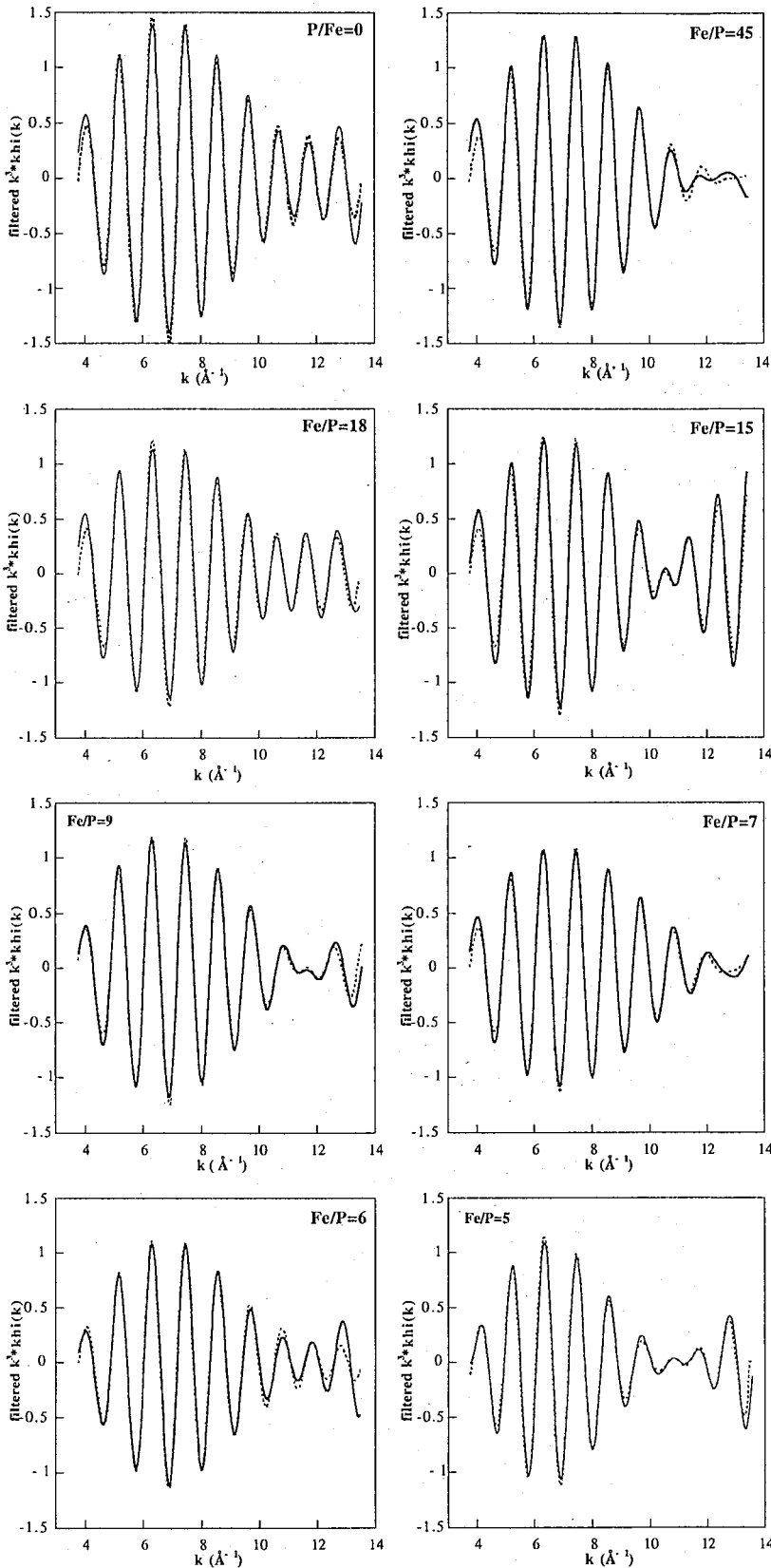


Figure 6. Experimental and theoretical (dashed line) back filtered $k^3 \cdot k_{hi}(k)$ curves corresponding to 2nd coordination shell [2.2-3.5]Å. a: P/Fe=0; b: Fe/P=45 (0.008mmol/L P); c: Fe/P=18 (0.02mmol/L P); d: Fe/P=15 (0.024mmol/L P); e: Fe/P=9 (0.04mmol/L P); f: Fe/P=7.5 (0.048mmol/L P); g: Fe/P=6 (0.06mmol/LP); h: Fe/P=5 (0.072mmol/L P).

The fitting of local iron aggregates structure reveals the influence of phosphorus not only by the decrease of iron neighbours but also by the appearance of phosphorus contribution. The numbers of phosphorus neighbours show high variation from one sample to another, but one has to note that there is no strict accuracy on these numbers, they are just given to evidence the presence of Fe-P linkages. However, the Fe-P bond length values could be taken as real values and reveal the predominant formation of single corner sharing bonding (see Figure 5 D, and E) with bond length values between 3.26 and 3.34 Å.

The number of edge sharing Fe-Fe bonding remains quite stable for Fe/P ratios lower than 18. The phosphorus ligand substitution does not prevent dimers and trimers formation, and the number of neighbours (subshells 1 and 2) remain higher than 1. Phosphorus likely acts on the size of iron polymers. As fitting was performed in the [2.5-3.8] Å distance range, nothing can be concluded about the aggregates size and semi-local structure. Whatever, EXAFS analysis reveals the evolution of local chemistry of the coagulant species.

DISCUSSION

On the basis of EXAFS and EDX results, several hypotheses emerge on the nature of the coagulant species and on the relationship between their local chemistry and their reactivity towards silica particles. In the absence of phosphate, the coagulation experiment can be considered as the reference. In this case, no direct assumption can be derived on the structure and the size of the iron polymers involved in the aggregation of SiO₂ colloids. There is no direct evidence of the formation of cluster-type polymers as described by Rose (Rose, 1996). The number of iron neighbours close to 2.5 suggests the formation of trimers and tetramers beside less clusterized structures. The comparison of our results with those obtained on pure iron base solutions is not feasible as the presence of silica particles may influence the hydrolysis process and the final iron products. Recent studies on iron hydrolysis in the presence of silicate ions evidenced the formation of less clusterized iron colloids and the authors clearly showed that no single or double corner sharing Fe linkages were formed (Doelsch et al. 2000).

Upon phosphate addition however, it is obvious, from our study and from others (Rose et al., 1996), that iron hydrolysis is modified, and that, shorter and more linear coagulant species may be formed as the number of iron neighbours decreases. The formation of less clusterized iron polymers should also explain their increase in reactivity towards silica particles.

For a constant amount of coagulant, the increase in efficiency of turbidity removal as well as in aggregation rate, could thus be explained by a higher number of shorter coagulant species linking a higher proportion of silica colloids. Figure 5 (C, D and E) presents some of the possible local structures that can be encountered in hydrolyzed FeCl₃ solutions upon

phosphorus addition. For instance, the EDX for $[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}}=7.5$ sample revealed $[\text{Fe}]_{\text{aggr}}:[\text{P}]_{\text{aggr}}$ ratios ranging between 3 and 5. In that case, the local structure of aggregate could be similar to the structure F on figure 5. Such a structure would theoretically yield 1.2 iron neighbours with edge sharing and 0.4 phosphorus neighbours.

These hypotheses are in agreement with the observed evolution of coagulation for $[\text{P}]_{\text{tot}}$ in the range of 0-0.05 mmol/L. However, for $[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} < 7.5$, turbidity removal decreases as well as aggregation velocity. Thus, the ratio $[\text{Fe}]_{\text{aggr}}:[\text{P}]_{\text{aggr}} = 7.5$ appears as a key point in the understanding of the influence of phosphorus on the nature of coagulant species and on their properties and behavior. From TEM-EDX analysis, the final $[\text{Fe}]_{\text{aggr}}:[\text{P}]_{\text{aggr}}$ ratios is close to 4 with only little variability, for lower $[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}}$ ratios. From EXAFS analysis, the same samples suggest the presence of Fe₂P complexes (Figure 5 E). The formation of such Fe-P linkages corresponds to the inversion of turbidity removal variation, which suggests that such Fe-P interactions hamper coagulant properties.

CONCLUSIONS

In itself our study on the hydrolysis of ferric chloride coagulant in the presence of a controlled, yet semi-complex (SiO₂ colloids and phosphates) attempts to bridge the gap between fundamental studies on pure solution (Bottero et al. 1991; 1994, Rose et al. 1996) and applied studies performed on real water systems (Ødegaard 1995; Narkis and Rebhun 1997).

The suspension of silica model was used to evidence the influence of phosphate on the value of optimal coagulant concentration. Indeed, the influence of phosphate in turbidity removal and aggregation velocity was clearly evidenced. When used at a $[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} = 7.5$, phosphate is favoring the aggregation velocity increase and the turbidity removal. Accordingly, for equivalent and higher phosphate loadings, the final $[\text{Fe}]_{\text{aggr}}:[\text{P}]_{\text{aggr}}$ ratios within the aggregates ranged between 3 and 6. At such $[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}}$ ratios, short range chemistry revealed by EXAFS study evokes the formation of iron dimers and trimers linked by a phosphate anion. The reactivity of coagulant species increases with addition of phosphate until $[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}}$ close to 7. Further phosphate loadings lead to increased turbidity in supernatant, thus to the formation of less efficient coagulant species. The resulting sediments show some modifications in the local structure around iron atoms, where specific iron-phosphate linkage could be evidenced.

Our results demonstrate the usefulness of coupling microscopic and spectroscopic approaches to understand coagulation mechanisms and to reveal the initiate nature of reactive species in suspension.

Acknowledgements: Elf Atochem and SPCI are gratefully acknowledged for providing CLARFER and Ludox.

REFERENCES

- Adin A., Soffer Y. and Ben Aim R. (1998). Effluent pretreatment by Iron coagulation applying various dose-pH combinations for optimum particle separation. *Wat. Sci. Tech.* **38** (6), 27-34.
- Amirtharajah A. and Mills K.M. (1991). Rapid-Mix design for mechanisms of Alum coagulation. *J. AWWA.* **80**, 36-46.
- Axelos M.A.V., Tchoubar D. and Bottero J.Y. (1989). Small Angle X-ray Scattering investigation of the silica /water interface: Evolution of the structure with pH. *Langmuir.* **5**, 1186-1190.
- Bonnin D. Calas G., Suquet H. and Pzerat H. (1985). Site occupancy of Fe³⁺ in garfield nontronite: a spectroscopy study. *Phys. Chem. Miner.* **12**, 55-65.
- Bottero J-Y., Cases J-M., Fiessinger F. and Poirier J.E. (1980) Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1; Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **84**, 2933-2939.
- Bottero J-Y., Tchoubar D., Cases J-M. and Fiessinger F. (1982) Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small angle X-ray scattering. *J. Phys. Chem.* **86**, 3667-3673.
- Bottero J-Y., Tchoubar D., Arnaud M. and Quienne P. (1991) Partial hydrolysis of Ferric Nitrate Salt. Structural investigation by Dynamic Light Scattering and Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir.* **7**, 1365-1369.
- Bottero J-Y., Manceau A., Villieras F. and Tchoubar D. (1994). Structure and mechanisms of formation of FeOOH(Cl) polymers. *Langmuir.* **10**, 316-319.
- Doelsch E., Rose J., Masion A., Bottero J-Y., Nahon D. and Bertsch P. (2000). Speciation and crystal chemistry of iron (III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO₄ ligands. 1. An Fe K-edge EXAFS study. *Langmuir.* **16**, 4726-4731.
- El Samrani A.G., Lartiges B.S., Montargès-Pelletier E., Kazpard V., Barrès O. and Ghanbaja J.. (2003). Clarification of municipal sewage with ferric chloride: the nature of coagulant species. *Wat. Res.* **Submitted**.

Ghosh M., Amirtharajah A. and Adin A. (1994). Particle destabilization for tertiary treatment of municipal wastewater by filtration. *Wat. Sci. Tech.* **30**, 209-218.

Ødegaard H. (1995) Optimization of flocculation/flotation in chemical wastewater treatment. *Wat. Sci. Tech.*, **31**, 73-82.

He Q., Leppard G., Paige C. and Snodgrass W. (1996). Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloid structure of iron hydroxide. *Wat. Res.* **30**, 1345-1352.

Hsu P. (1973). Complementary role of iron (III), sulfate and calcium in precipitation of phosphate from solution. *Environ lett.* **5**, 115-136.

Hsu P. (1976). Comparison of iron (III) and aluminum in precipitation of phosphate from solution. *Wat. Res.* **10**, 903-907.

Lartiges B.S. (1994). Déstabilisation d'une suspension de silice colloïdale par un sel d'aluminium. Relations entre les phénomènes de surface, la structure et la granulométrie des floes. Thesis-I.N.P.L. 140 pages.

Lartiges B.S., Bottero J.Y., Derendinger L.S., Humbert B., Tekely P., Suty H. (1997). Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum: a ²⁷Al solid state NMR investigation. *Langmuir.* **13**, 147-152.

Lienemann C-P., Monnerat M., Dominik J. and Perret D. (1999). Identification of stoichiometric iron-phosphorus colloids produced in a eutrophic lake. *Aquatic Sciences.* **61**, 133-149.

Manceau A. and Calas G. (1986). Nickel-bearing clay minerals: II. Intracrystalline distribution of Nickel: An X-ray absorption study. *Clay Miner.* **21**, 341-360.

Manceau A. and Drits V., 1993 – Local structure of Ferrihydrite and Ferroxihite by EXAFS spectroscopy. *Clay Minerals.*, **28**, 165-184.

Mattson S. (1928). Cataphoresis and the electrical neutralization of colloidal material. *J. Phys. Chem.* **32**, 1532-1552.

Narkis N. and Rebhun M. (1997) Flocculation in presence of organic macromolecules of natural water and secondary effluents. *Wat. Sci. Tech.*, **36**, 85-91.

Rose J. (1996). Interactions entre Fe(III) et les ions nitrates, phosphates et carboxylate: mécanismes de complexation, nucléation, croissance. **Thesis**. INPL. 260 pages.

Rose J., Manceau A. Bottero J-Y., Masion A. and Garcia F., (1996). Nucleation and Growth Mechanisms of the Fe Oxyhydroxide in the presence of PO₄ ions. 1. Fe K-Edge EXAFS Study. *Langmuir*. **12**, 6701-6707.

Rose J., Flank A-M., Masion A., Bottero J-Y. and Elmerich P., (1997) Nucleation and growth mechanisms of Fe Oxyhydroxide in the presence of PO₄ ions. 2. P K-edge EXAFS study. *Langmuir*., **13**, 1827-1834.

Tchoubar D., Bottero J-Y, Quienne P. and Arnaud M. (1991) Partial hydrolysis of Ferric Chloride salt. Structural investigation by Photon-Correlation Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir*., **7**, 398-402.

Vilgé-Ritter A., Rose J., Masion A., Bottero J-Y and Lainé J-M. (1999). Chemistry and structure of aggregates formed with Fe-Salts and natural organic matter. *Coll Surf*. **147**, 297-308.

**AGGREGATION OF SILICA COLLOIDS WITH FERRIC CHLORIDE
IN PRESENCE OF PHOSPHATE ANIONS.
II- DEWATERING CHARACTERISTICS OF SLUDGES**

A.G. El Samrani, I. Bihannic, V. Kazpard, and B. S. Lartiges ^(a)

*Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM-ENSG) Pôle de l'Eau
15, Avenue du Charmois -BP 40 - 54 501 Vandœuvre Cedex-Nancy France

ABSTRACT

Colloidal silica was coagulated by ferric chloride in presence of phosphate anions. Particle size measurements, electrophoretic mobility, small angle X-ray scattering and membrane filtration were used to explain cake properties. Dewaterability and cake specific resistance were found to depend on the nature of coagulant species and on their number in suspension. Interparticle distance, interparticle bond abundance and repulsion of the negatively charged particles within the cake are critical factors in explaining cake resistance and dewaterability. Distant particles or extremely close particles inside the cake yield less resistant cakes and better dewaterability. For a given ferric chloride dosage, it was observed that the same fractal dimension can be obtained in the presence and in the absence of phosphate, although cake resistance and dewaterability are then very different.

Keywords

Specific cake resistance, Dewaterability, Fractal dimension, Coagulation, Phosphate, coagulant species

INTRODUCTION

Adding iron or aluminum salts as coagulant during physicochemical water treatment allows to aggregate suspended particles. Such a process generates voluminous sludge quantities of quite a low solid content (3-4 % wt) (Johnson et al., 2000). Reducing sludge volume is generally undertaken by using mechanical compression techniques such as centrifugation and pressure filtration. These processes are not sufficiently efficient since sludge dewaterability in the best cases ranges between 15 and 25 % wt of solids (Christensen and Stule, 1979; Johnson et al., 2000). In addition, filtration efficiency is related to membrane-fouling problems caused by colloids retention inside and on the filtration membrane (Peuchot and Ben Aim, 1992; Eikebrokk, 1999; Lee et al., 2000; Howe and Clark, 2002; Domany et al., 2002).

Specific cake resistance is a common parameter to determine sludge permeability (Lotito et al. 1993). Evaluating the sludge filtration limits in removing water is studied also as a function of interstitial, free and vicinal water inside the sludge. In that frame, quantifying the different water fractions in the sludge by freezing method was used to estimate biological sludge filterability (Vesilind and Hsu, 1997). Nevertheless, these parameters remain insufficient for understanding sludge dewaterability since sludge is the result of suspension aggregation process. Therefore, most studies try to relate sludge properties to aggregation mechanisms and physicochemical characteristics of aggregates. Studying the influence of coagulant on dewaterability, Thompson and Paulson (1998) demonstrated that ferric sulfate coagulation of river suspensions is more efficient in sludge dewatering than alum coagulation. Sludge permeability is found to be mainly dependent on coagulant dosage (Peuchot and Ben Aim, 1992). For example, coagulation of river colloid suspensions by increased alum dosages raises the flow rate during sludge filtration from ~18 % to ~50 % (Carroll et al., 2000). Many studies suggest that sludge dewaterability and resistance are related to coagulation mechanisms. It is proposed that low alum dosages at neutral pH (charge neutralization) are responsible of high specific cake resistances whereas at acidic pH and higher alum dosages (seweep flocculation), cake has lower resistance and greater dewaterability (Lee et al., 2000).

Other studies used size, structure and strength of the aggregates for explaining cake resistance and dewaterability. In conditioned sewage sludge by cationic polyelectrolyte, it was observed that the higher the proportion of small aggregates (<100 µm), the higher the specific

cake resistance to filtration (Lotito et al., 1993). However, Lee and Liu (2001) revealed no correlation between floc size and dewaterability of the conditioned activated sludge by cationic polymers (Lee and Liu, 2001). Increasing in wet floc density, calculated according to a modified Stokes' equation, is found to be more influent than floc size and leads the decreasing in specific cake resistance (Knocke and Wakeland, 1983). Unlike results of Knocke and Wakeland (1983), an alum sludge conditioned with an organic cationic polymer showed a poor dewatering performance caused by floc size enlargement and floc density decreasing (Wu et al., 1997). Lee and Liu (2001) related the low fractal dimension of activated sludge aggregates conditioned with a non-ionic polymer to the low water content in the sludge. In a hematite-organic matter sludge system coagulated with K, Ca, and Na salts, Waite et al. (1999) showed that sizes and fractal dimensions of the aggregates depend on the aggregation velocity, and are considered as critical factors for cake porosity. Aggregates with a high fractal dimension of about 1 μm form a more resistant and impermeable cake, while larger size aggregates of lower fractal dimension yield a more permeable cake. Small Angle Neutron Scattering on latex and colloidal silica sludge models were used to evaluate sludge collapsing (Cabane et al., 2002; Antelmi et al., 2001). Collapsing is attributed to very small motions of the particles that allow large void reduction (Antelmi et al., 2001).

In this paper, we are studying the variations in specific cake resistance and dewaterability by changing the nature of coagulant species that were investigated and characterized in a previous studies (El Samrani et al., 2003a). Complexing ability of phosphate anions with iron coagulant has been evidenced as a preponderant factor in the formation of coagulant species (El Samrani et al., 2003a). Silica colloids were shown to be destabilized by ferric chloride in presence of increased concentrations of phosphate anions. In this study, the fractal dimension of aggregates was investigated and determined by Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) while floc diameter and aggregation velocity were evaluated by using a laser diffraction method. Specific cake resistance and dewaterability of the generated sludge were also determined for evidencing their possible relation to the aggregate structures and to the coagulant species.

EXPERIMENTAL SECTION

Sludge preparation

A concentrated silica sol of 40 % wt SiO₂ (Ludox HS40; SPCI-France) was used to prepare the colloidal silica suspensions. Silica sol is well described by Axelos et al. (1989). Consisting of almost spherical particles of 19 nm, the suspension was diluted to 500mg/L of SiO₂ with ultra pure water (18.2 mΩ/cm; MilliQ-plus), then buffered with 336 mg/L of NaHCO₃ (Labosi). Different phosphate concentrations were added from a freshly prepared solution of 0.1 mol/L Na₂HPO₄ · 2H₂O (Labosi). Then pH suspensions were adjusted to 7.5 with 0.5 mol/L HCl before destabilization experiments.

The coagulant is an unhydrolyzed iron salt solution (CLARFER, Elf-Atochem, France) of 38 % wt in FeCl₃ and density of 1.4. Coagulation tests were conducted in 1 L reactors under agitation for 40 minutes counted from the beginning of coagulant addition. Aggregated suspensions were allowed to settle for 24 hours in graduated Imhoff cones where sludge volume was collected for structural characterization and dewaterability experiments.

Aggregate size measurement

Aggregate size distributions were measured on-line with a particle sizer (Malvern Mastersizer; 1.2-600 μm particle size detection range). Stirred suspension is withdrawn continuously from the bottom of the reactor to the measurement cell. A peristaltic pump located downstream of the reactor allows recycling of the suspension from the measurement cell to the reactor. The pump was equipped with plastic tubing (4.6 mm internal diameter) and yielded a flow rate of 55mL/min. Previous experiments with similar operating conditions with shear-sensitive aggregates of colloidal silica coagulated with Al₁₃ revealed that relative variations in floc size are related to changes in agitation conditions inside the reactor rather than to shearing in the transport tubing (Lartiges, 1994). Size measurements were recorded every 3s to allow a complete renewal of aggregates that intercept the laser beam. Results are expressed as suspended particle volume versus sphere diameter of equivalent volume. The mean floc diameter D₅₀ can be deduced from monomodal floc size distributions recorded during coagulation time. The mean of the last measured aggregates before settling was determined by plotting the mean floc size versus time.

Aggregate characterization

Electrophoretic mobility (E.M) of settled aggregates was determined by a Zetaphoremeter III (Sephy) equipped with a CCD camera. One mL of sediment was re-dispersed in 50mL of its supernatant before being pumped to the measurement cell. Electrophoretic mobility is computed directly from video analyses.

Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) experiments were carried out on the sediment aggregates by using the synchrotron radiation of the DCI storage ring of LURE (Université de Paris Sud, Orsay). The Q range of collected data varied from $2.5 \cdot 10^{-3}$ to 10^{-1} \AA^{-1} . $Q=4\pi\sin(\theta/\lambda)$ is the scattering vector amplitude, where 2θ corresponds to the scattering angle and λ to the wavelength. λ (1.49 Å). The detector (512 channels; 605µm/channel) was positioned at 2.52m from the sample.

The intensity scattered by the aggregates is expressed by the following relation:

$$I(Q)=K.I_0(Q).G(Q),$$

where K is a constant, $I_0(Q)$ the scattered intensity of a particle within the aggregate and $G(Q)$ a function of interference that is related to the particles arrangement inside the aggregate. $G(Q)$ is only valid within the Q range ($1/L \leq Q \leq 1/R_0$) where L is the characteristic length of the aggregate and R_0 the characteristic size of the sub-unit. When aggregates are fractal, $G(Q)$ can be approximated by Q^{-D_f} , where D_f is the fractal dimension (Ramsay and Booth, 1983)

Sludge filtration.

Thirty mL of sediment were introduced in a batch-cell filtration placed above a balance of high precision that allow continuous measurements of the mass of filtrate filtrates (figure 1). The cylindrical batch-cell filtration (55mm high, 35mm diameter) consists of a cylinder section with two circular end pieces. The bottom piece is a copper porous disc that supports a 12.5cm² cellulose nitrate membrane with 0.22 µm pore diameter (Machery-Nagel). The top piece is connected to nitrogen gas. After closing hermetically the cell-batch filtration, a 1bar nitrogen pressure was applied. The mass of filtrate was recorded with 30s intervals during the course of filtration experiment. Considering that filtrate density is equal to 1, mass and volume filtrates were assumed to be equivalent. The mass of cake accumulated after

filtration was measured before and after drying in the oven for 24 h at 105°C. Mass differences between wet and dry cake allowed to deduce the dewaterability percentage.

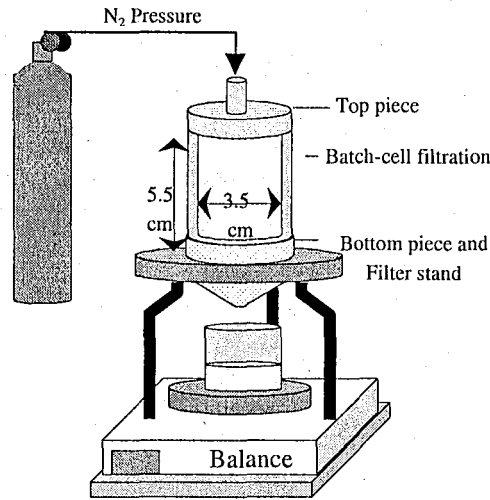


Figure 1. Schematic of the experimental setup for determining cake dewaterability and cake specific resistance

Resistance to filtration is related to the permeability of the cake and to the effective permeability of the membrane. These resistances are generally expressed by the Darcy's law that determines the water flow inside a porous medium. Membrane flow per unit trans-membrane pressure is inversely related to a time dependant resistance. Darcy's law is expressed by the following equation:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{P.S^2}{\eta.m.Rs.V} \quad (1);$$

where ∂t [s] is the filtration time, P [N/m^2] is the filtration pressure, S [m^2] is the filtration surface, V [m^3] is the instantly volume filtrate, η [$N.s/m^2$] is the dynamic viscosity of the filtrate (10^{-3} $N.s/m^2$ for pure water at 20°C), R_s [m^2/Kg] is the specific cake resistance to filtration and m [Kg/m^3] is the solid mass deposited per unit of volume filtrate. (m) is considered as the ratio of the total dried mass of the formed cake to the final filtrate volume.

Considering that R_s is negligible with regards to the resistance opposed by the filtration stand, the integration of Darcy's law yield the following linear relation between time and volume of filtrate:

$$\frac{T}{V} = \frac{\eta.m.R_s.V}{2.P.S^2} \quad (2)$$

As a consequence, R_s will be defined by the following equation:

$$R_s = \frac{2.a.P.S^2}{\eta.m} \quad (3)$$

where (a) is the slope of the linear equation $t/V = (a)V$

RESULTS AND DISCUSSION

Aggregation and filtration experiments are conducted on two different systems. First, a suspension of 500 mg/L SiO₂ and various concentrations of phosphate are coagulated with a fixed iron dosage. Secondly, a suspension of 500 mg/L SiO₂ and a constant concentration of phosphate are coagulated with various iron dosages.

Aggregate characterization

For a fixed iron dosage (0.36mmol/L), the mean floc size recorded before settling and the sediment volume are plotted as a function of phosphate concentration (figure 2a). Iron dosage was selected to obtain an aggregate size distribution that does not exceed the measurement range of the particle sizer. However, experiments carried out with other iron dosages reveal similar features. In a global view, the final mean floc diameter and the sediment volume have a similar behavior whatever the iron dosage.

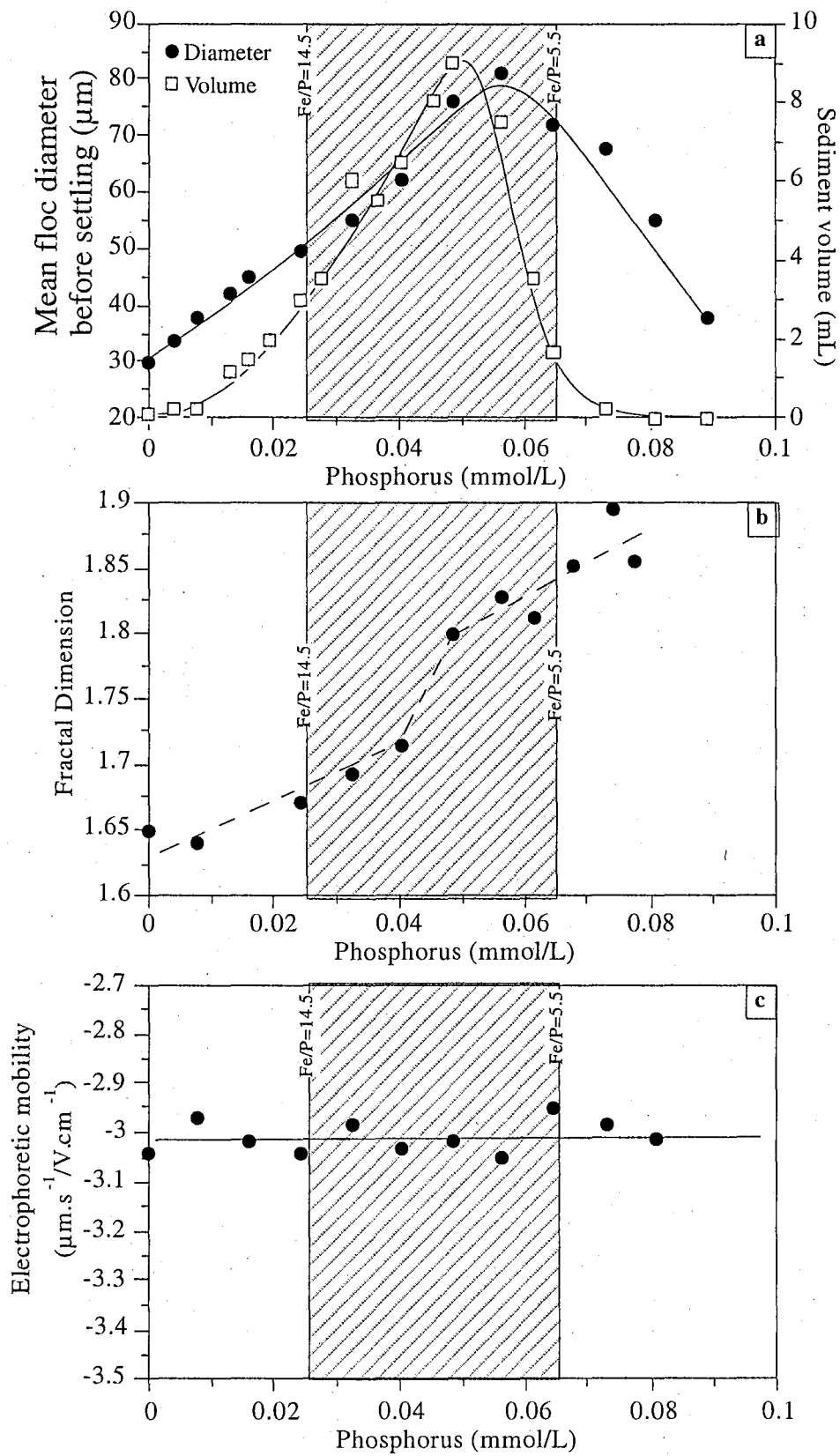


Figure 2. (a) Mean floc diameter, sediment volume, (b) aggregate fractal dimension and (c) electrophoretic mobility variations as a function of phosphate concentration in presence of 0.36mmol/L Fe and 500mg/L SiO₂.

As phosphate concentration increases, mean floc diameter as well as sediment volume increase. The mean floc size increase is linear and shows a little shifting with regard to the maximal sediment volume attained at about 0.05 mmol/L of phosphate ($[Fe]_{tot}:[P]_{tot}$ molar ratio of about 7.5). After reaching a maximum, they decrease with further addition of phosphate. Increasing in sediment volume can be expected as a result of aggregate growing during coagulation. Nevertheless, it is observed that $[P]_{tot}=0.045-0.055$ mmol/L produces a mean floc size between 70-80 μ m and a maximum sediment volume (9mL), while $[P]_{tot}=0.06$ mmol/L produces the same floc size but a much lower sediment volume (2mL). Apparently, floc size is not the unique parameter in the control of settleability.

The same floc size enhancing the settleability at a given range of phosphate and the unsettleability at another range suggests that aggregate structure changes with phosphate concentration in suspension. Aggregate fractal dimension is plotted as a function of phosphate to evaluate the structural modification (figure 2b). Roughly speaking, fractal dimension increases with the increase in phosphate concentration. The jump in Fractal dimension occurs linearly within two ranges; the D_f range <1.72 corresponds to low phosphate concentration $[P]_{tot} < 0.05$ mmol/L- $[Fe]_{tot}:[P]_{tot} > 7.5$) and the D_f range >1.72 corresponds to higher phosphate concentration ($[P] > 0.05$ mmol/L- $[Fe]_{tot}:[P]_{tot} < 7.5$). In parallel, the aggregate mean charge, evaluated by electrophoretic mobility (EM) measurements, reveals no significant changes and varies between -2.95 and $-3.05 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}/\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ as a function of phosphate concentration (figure 2c). EM gives information about the abundance of coagulant species on the surfaces of silica particle. Constant EM values reveals that positively charged coagulant species are not increasing on particles forming aggregate surfaces.

Taking into account that the nature of coagulant species is a function of phosphate concentration in the suspensions (El Samrani et al., 2003b), any variation in $[Fe]_{tot}:[P]_{to}$ creates a change in coagulant species. Furthermore, a $[Fe]_{tot}:[P]_{to}$ ratio of ~ 7.5 ($[Fe]=0.36$ mmol/L and $[P]=0.05$ mmol/L) was found to yield two main kind of coagulant species (El Samrani et al., 2003a). At low phosphate concentration, the number of Fe-hydrolyzed species increases as well as aggregation efficiency ($[Fe]_{tot}:[P]_{to} > 7.5$). At higher phosphate concentration ($[Fe]_{tot}:[P]_{to} < 7.5$), phosphate-based coagulant species are formed and aggregation efficiency diminishes (El Samrani et al., 2003a). These two concentration ranges can be related with the two D_f ranges and to the two domains of size variation.

Polystyrene micro-spheres coagulated by NaCl revealed a similar relation between D_f and aggregate size (Jiang and Logan, 1996). However, Waite et al (1999) reported that at a lower fractal dimension, hematite-organic matter aggregates with larger size are formed. Consequently, it seems that there is no clear relation between D_f and floc size.

The same parameters described above are used to characterize the 500 mg/L SiO₂ suspensions containing 0 and 0.64 mmol/L of phosphate but increasing amounts of Fe coagulant. Sediment volume is plotted against iron concentration in figure 3a. As iron increases, sediment volume increases as a result of the increase in aggregate mean size (inset of figure 3a). The increase in sediment volume is similar in absence and in presence of 0.64 mmol/L phosphate. Nevertheless, coagulated suspensions containing phosphate need more iron dosage to settle and generate higher volumes.

In parallel, the fractal dimension varies with iron dosage in absence and in presence of phosphate (figure 3b). In absence of phosphate, the fractal dimension increases significantly as a function of iron concentration. In presence of phosphate, D_f becomes inversely proportional to iron concentration and decreases slightly from ~2 at $[Fe]_{tot}:[P]_{to} = 1.5$ to ~1.9 at $[Fe]_{tot}:[P]_{to} = 2.1$ resulting in relatively less packed structures.

Electrophoretic mobility (EM) of aggregates formed without or with 0.64 mmol/L of phosphate is plotted against iron concentration (figure 3c). Aggregates become less negatively charged when iron increases but remain within the same negative range (~ -1.8 and ~ -1.0 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}/\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$). Without phosphate, aggregate EM increases almost linearly with iron increasing. Whereas EM of aggregates formed at 0.64 mmol/L of phosphate show a slow increasing at low iron concentrations ($[Fe] < 1.3$ mmol/L) followed by a rapid increase at higher iron dosages.

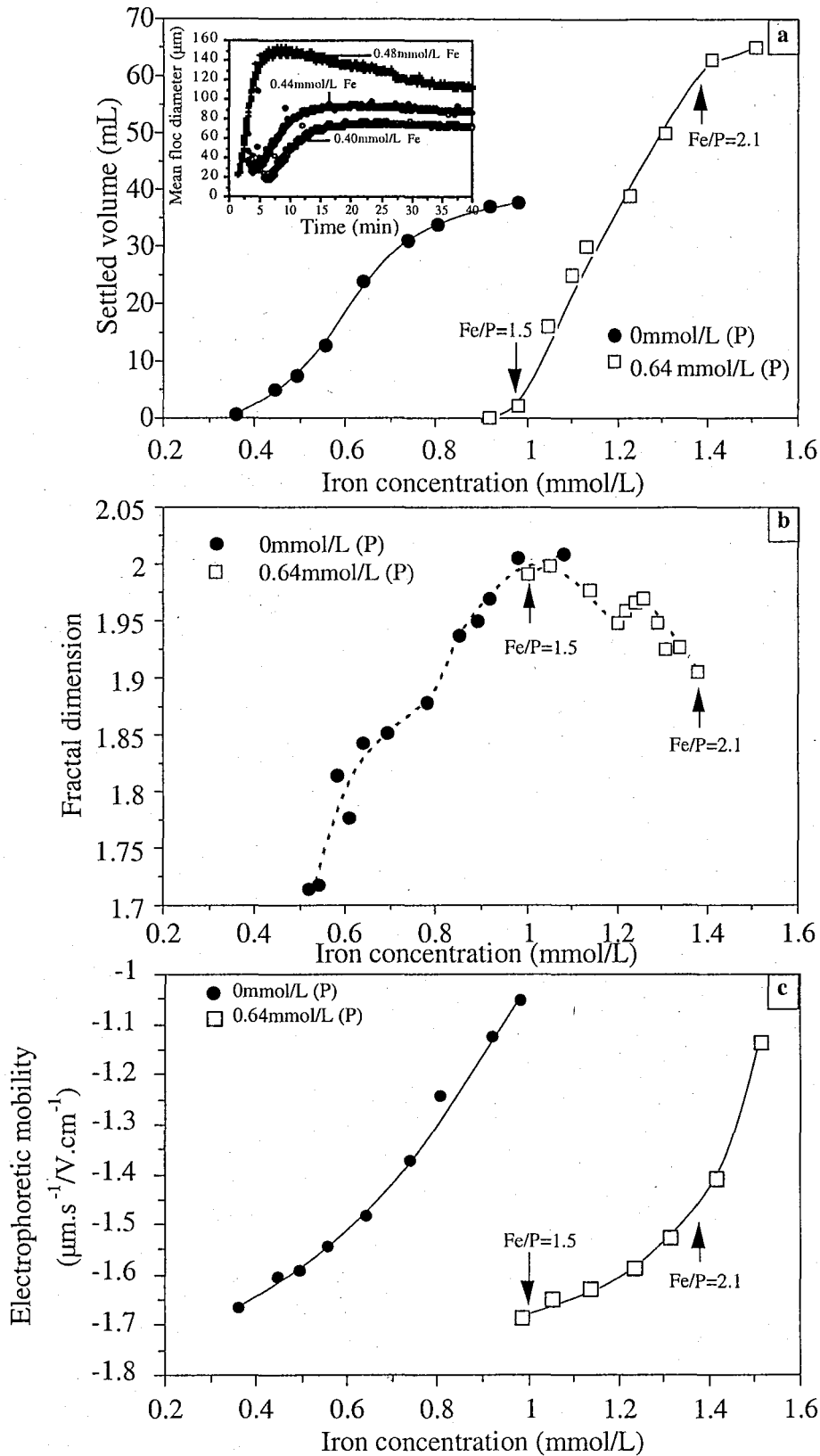


Figure 3. (a) Sediment volume (inset: aggregate mean size as a function of time), (b) fractal dimension of aggregates and (c) electrophoretic mobility variations as a function of iron concentration with 500mg/L of SiO₂ and in absence and in presence of 0.64mmol/L of phosphate.

Considering that the mean aggregate charge is decreasing with the increase in iron dosage, it is suggested that positively charged coagulant species progressively coat the silica surfaces. However, such coating remains insufficient to reverse aggregate charge. In presence of phosphate, it is above $[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} = 2$ that coagulant species begin to influence significantly the mean aggregate charge probably because iron hydrolysis products become relatively less influenced by phosphate.

Sludge characterization

In figure 4a, specific cake resistance determined at a fixed iron dosage is plotted against phosphate concentration. At low phosphate concentration ($[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} > 10$), cake resistance increases abruptly and reaches a maximum at $[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} = 10$. Above 0.034 mmol/L of phosphate ($[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} < 10$), cake resistance decreases again to lower values. Cake dewaterability shows a significant decrease from ~ 32 to ~ 27 % when phosphate reaches 0.045 mmol/L ($[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} \sim 9$) (figure 4b). At higher phosphate dosage, dewaterability re-increases slightly (27 to 28 %).

Variation of specific cake resistance and dewaterability are included in a phosphate concentration range where mean aggregate size (figure 2a) and fractal dimension (figure 2b) are still increasing. Furthermore, resistance and dewaterability of the cake are varying within a coagulant species range representing the transition from a moderate to a high phosphate influence (El Samrani et al., 2003a). Fe K-edge EXAFS study revealed that phosphate increase in this range results in the decreasing of Fe-Fe neighbors (El Samrani et al., 2003a). Thus, the size of coagulant species becomes smaller and their population increases as phosphate inhibits iron polymerization. The edge sharing dimer size evaluated by using Small Angle X-ray Scattering is 3.28 Å and becomes 4.17 Å when a dimer is linked to a tetrahedral phosphate (Masion et al., 1997). Taking into account these findings, the distance between silica particles linked by coagulant species will become shorter with an increase in $[\text{P}]_{\text{tot}}$ and theoretically, a distance between 3.28 and 4.17 Å is considered as the minimal length between two silica colloids inside the aggregate. At the lowest phosphate range ($[\text{Fe}]_{\text{tot}}:[\text{P}]_{\text{tot}} = 14.5$), particles are far away because of relatively large coagulant species. Such distance is high enough to allow interparticle water removal. In parallel, coagulant species are not apparently attached to particles forming the aggregate “surfaces” (constant EM). As coagulant species have a large size and a low abundance, it is expected that linkage between particles is weak

and allows high cake re-structuring efficiency under filtration pressure, thus yielding a cake with lower resistance. As $[P]_{tot}$ increases, the size of coagulant species becomes smaller, and their population increases, resulting in a shortening of the interparticle distance. As a result, the cake exhibits more resistance to removal of interparticle water and collapsing. In addition, the increasing population in coagulant species provides more rigidity between linked particles. As a consequence, cake entraps more water and dewaterability decreases.

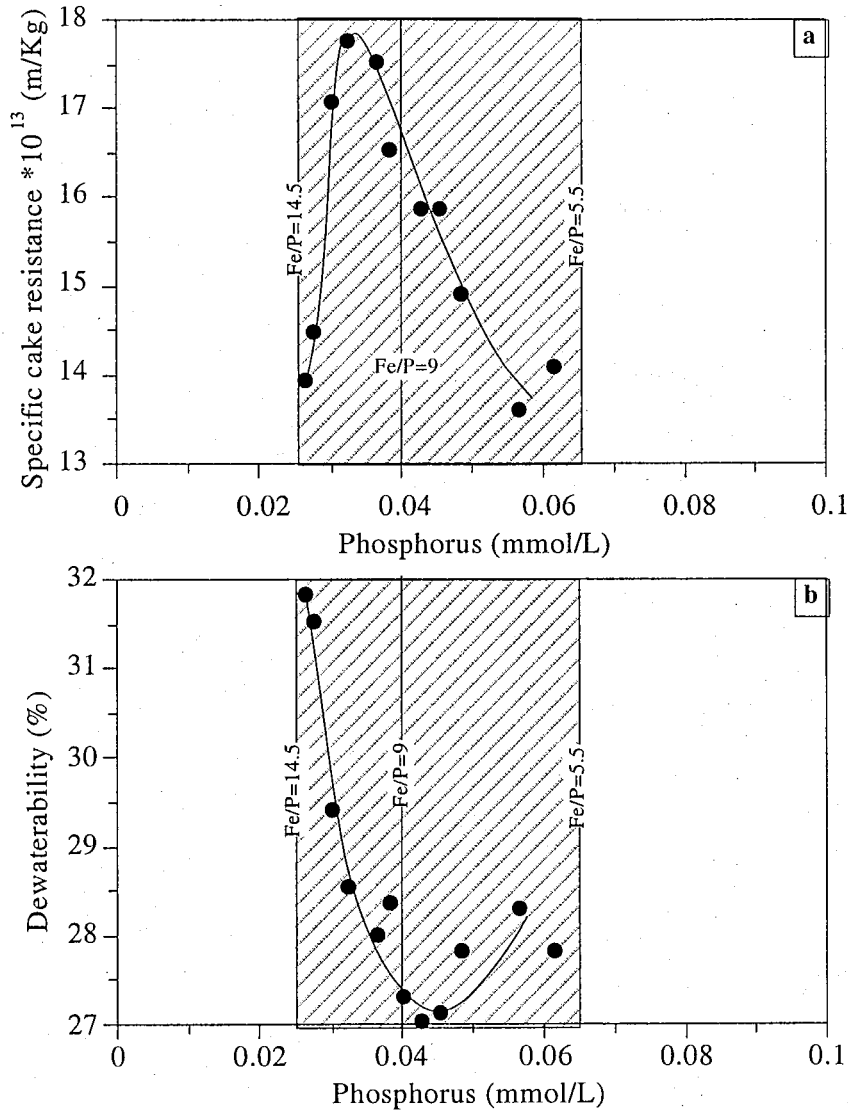


Figure 4. (a) Specific cake resistance and (b) cake dewaterability as a function of phosphate concentration in presence of 0.36mmol/L Fe and 500mg/L SiO₂.

At phosphate dosage $>0.04 \text{ mmol/L}$ ($[Fe]_{tot}:[P]_{tot} < 9$), interparticle water becomes hardly accessible because of the shrinkage in interparticle distance. At the same time, the aggregates

exhibit a higher fractal dimension and a larger size (figure 2b), resulting in a higher particle number inside the aggregates. This may then explain the little increase in dewaterability (figure 4b). In parallel, cake resistance becomes less sensible to the enclosed interparticle water. Within this phosphate concentration range, particle surfaces show a constant and negative charge. Therefore, aggregates of the same charge determine some kind of mutually repulsive surfaces inside the sludge. Such repulsion facilitates water drainage inside the cake. Apparently, water content is inversely proportional to aggregate size and implies a decrease in cake resistance especially that interparticle distances are very close and they don't participate significantly to the cake resistance.

For suspensions without phosphate, specific cake resistance decreases continuously as a function of iron concentration and reaches a minimum before continuing without significant changes (figure 5a). Likewise, in presence of 0.64mmol/L phosphate, cake becomes less resistant with coagulant dosage. Sludge formed in the presence of phosphate shows a little shifting to higher values of specific cake resistance. For the same iron dosage (~1mmol/L), cake formed without phosphate reaches a low specific resistance while it shows a high resistance when formed in presence of 0.64 mmol/L of phosphate (figure 6a). Interestingly, the corresponding suspension aggregates at that iron dosage possess the same fractal dimension (-2) (figure 3b).

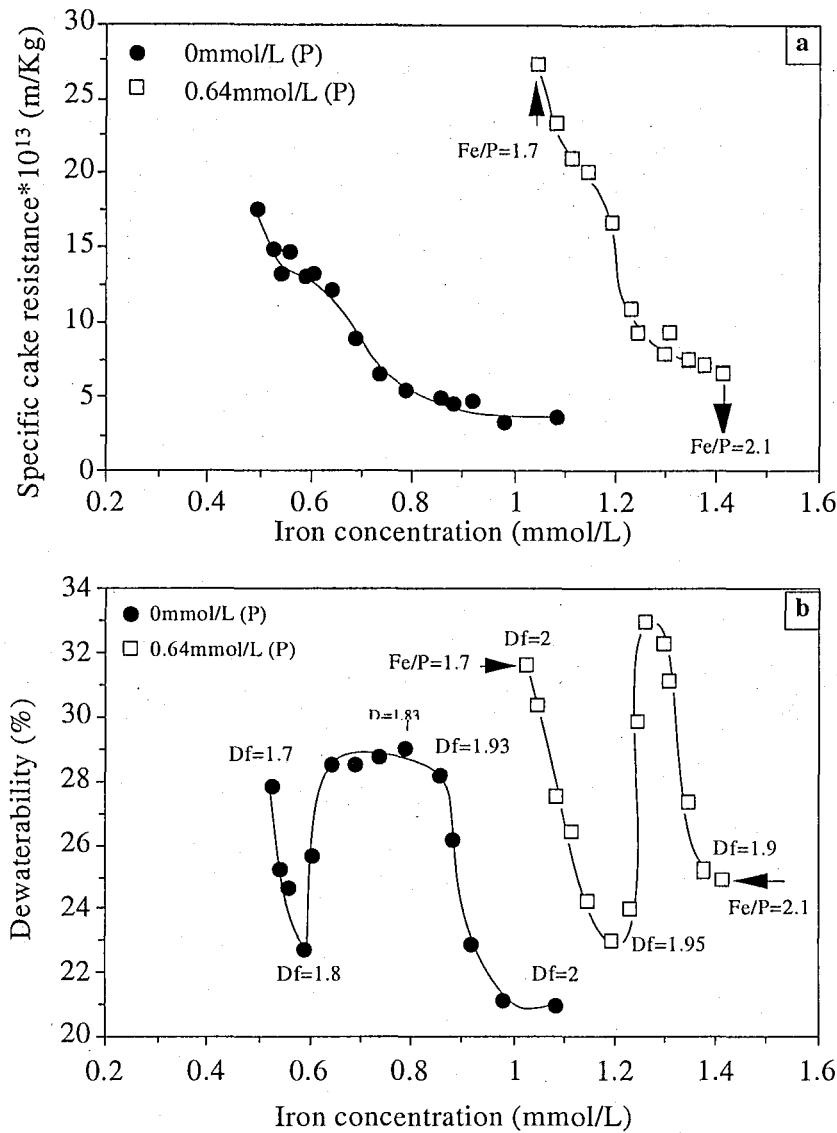


Figure 5. Variations of (a) Specific cake resistance and (b) cake dewaterability as a function of iron concentration with 500mg/L of SiO₂ in absence and in presence of 0.64mmol/L of phosphate.

Cake dewaterability obtained in absence and in presence of phosphate ([P]=0.64mmol/L) is plotted against iron concentration in figure 5b. Their behaviors are relatively similar and present three principal domains: a decreasing phase followed by an increasing phase then a re-decreasing phase as a function of iron addition. A difference between the two behaviors appears when dewaterability of the sludge formed without phosphate reaches a maximal level and stabilizes within an iron concentration range between 0.65 and 0.85mmol/L, whereas in presence of phosphate, the increase in dewaterability is followed immediately by the re-decreasing range.

In absence of phosphate, iron polymerization mainly relies on OH concentration that decreases in suspensions upon addition of coagulant dosage and inhibits iron polymerization. As a result, the size of iron coagulant species that are bonding silica particles may decrease and initiate shortening of interparticle distance within the aggregates. Indeed, inhibition of iron polymerization results in a more abundant population of coagulant species. In the case of the lowest iron dosage (0.48 mmol/L), the corresponding cake has a low water content and the highest resistance. At that coagulant concentration, interparticle distance is maximal while the number of interparticle bonds is minimal. Moreover, aggregates have small sizes and their surfaces are negatively charged and yield a mutual repulsion inside the cake.

The increase in iron concentration up to 0.6 mmol/L implies larger aggregate sizes that result in repulsion domains and dewaterability decrease. Upon further addition of iron, the coagulant species continue to be of smaller size and more abundant resulting in closer interparticle distances. At the same time, repulsion domains and their intensity are reduced as a function of aggregate size and EM increasing. As a consequence, water in the repulsive domains and a large part of water entrapped between particles are easily removed resulting in dewaterability increase. When iron concentration exceeds 0.8 mmol/L, more interparticle bonds are formed and a higher content of water becomes less accessible under filtration pressure. Thus, dewaterability and cake resistance decrease.

In presence of phosphate, coagulant species abundance is assumed to be inversely related to iron concentration, thus it decreases with Fe/P increasing ($1.5 < [Fe]_{tot}:[P]_{tot} < 2.1$). At $[Fe] = 1.03$ mmol/L, the presence of phosphate increases the number of coagulant species by inhibiting the formation of large iron clusters. Upon further iron addition, interparticle bonds become less abundant and interparticle distance increases with the increase of coagulant species size. Beyond $[Fe] = 1.2$ mmol/L, interparticle distance becomes longer and repulsion domains less abundant (aggregate size increase) resulting in more accessible interparticle water by filtration. At $[Fe] > 1.3$ mmol/L ($[Fe]_{tot}:[P]_{tot} > 2$), the number of interparticle bonds decreases with coagulant species number. Water drainage becomes more important through interparticle domains.

CONCLUSIONS

As shown above, size and number of coagulant species are determinant factors in defining distance between particles and abundance of interparticle bond. At the same iron dosage and the same structure (figure 5a and 3b), a higher resistant cake is generated from suspensions with phosphate where the high number of coagulant species provide rigid particle linkage. In absence of phosphate, coagulant species are of lower abundance which yield fragile particle linkage resulting in lower cake resistance.

Acknowledgements: We thank C. Bourgaux for her help during SAXS experiments at LURE. Elf Atochem and SPCI are gratefully acknowledged for providing CLARFER and Ludox. This study was funded in part by ACI "Filtration".

CITED LITTERATURE

Antelmi D., Cabane B., Meireles M., and Aimar P. (2001). Cake collapse in pressure filtration. *Langmuir* **17**, 7137-7144.

Axelos M. A. V., Tchoubar D. and Bottero J.Y. (1989) Small-Angle X-ray scattering investigation of the silica/water interface: evolution of the structure with pH. *Langmuir* **5**, 1186-1190.

Cabane B., Meireles M., Aimar P. (2002). Cake collapse in frontal filtration of colloidal aggregates: mechanisms and consequences. *Desalination*. **146**, 155-161.

Carroll T., King S., Gray S., Bolto B. and Booker N. (2000). The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Wat. Res.* **34** (11), 2861-2868.

Christensen G.L. and Stule D.A. (1979). Chemical reactions affecting filterability in iron-lime sludge conditioning. *J. Water. Pollut. Control Fed.* **51**, 2499-2512.

Domany Z., Galambos I., Vatai G. and Bekassy Molnar E. (2002). Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination*. **145**, 333-337.

Eikebrokk B. (1999). Coagulation-direct filtration of soft, low alkalinity humic waters. *Wat. Sci. Tech.* **40** (9), 55-62.

El Samrani A., Lartiges B.S., Pelletier- Montargès E. (2003a). Aggregation of colloidal silica with ferric chloride in presence of phosphate anions. I. the nature of coagulant species. **In preparation**

El Samrani A.G., Lartiges B.S., Montargès-Pelletier E., Kazpard V., Barrès O. and Ghanbaja J.. (2003b). Clarification of municipal sewage with ferric chloride: the nature of coagulant species. *Wat. Res.* **Submitted**.

Howe K. and Clark M. (2002). Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3571-3576.

Jiang Q. and Logan B. (1996). Fractal dimensions of aggregates from shear devices. *J. AWWA.* **88**, 100-110.

Johnson S. B., Scales P. J., Dixon D. R. and Pascoe M. (2000) Use of superthickener device to concentrate potable water sludge. *Wat. Res.* **34**, 288-294.

Knocke R. and Wakeland L. (1983). Fundamental characteristics of water treatment plant sludges. *JAWWA.* **75** (10), 516.

Lartiges B.S. (1994). Déstabilisation d'une suspension de silice colloïdale par un sel d'aluminium: Relations entre les phénomènes de surface, la structure et la granulométrie des floes. PhD, I.N.P.L. (France).

Lee C. and Liu J. (2001). Sludge dewaterability and floc structure in dual polymer conditioning. *Adv. Environ. Res.* **5**, 129-136.

Lee J. D and Wang C. H. (2000) Theories of cake filtration and consolidation and implications to sludge dewatering. *Wat. Res.* **34**, 1-20.

Lee J. D., Lee S.-H., Jo M.-H., Park P.-K., Lee C.-H. and Kwak J.-W. (2000) Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3780-3788.

Lotito V., Mininni G., Spinosa L. and Lore F. (1993). Developments in laboratory evaluation of sewage sludges dewaterability. *Wat. Sci. Tech.* **28** (1), 103-108.

Masion A., Rose J., Bottero J.-Y., Tchoubar D. and Elmerich P. (1997). Nucleation and growth mechanisms of iron oxyhydroxides in the presence of PO₄ ions. 3. Speciation of Fe by Small Angle X-ray Scattering. *Langmuir.* **13**, 3883-3885.

Peuchot M. M. and Ben Aim R. (1992). Improvement of crossflow microfiltration performances with flocculation. *J. Membr. Sci.* **68**, 241-248.

Ramsay J.D.F. and Booth B.O.J. (1983). *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **79**, 173.

Tchoubar D., Bottero J-Y, Quienne P. & Arnaud M. (1991). Partial hydrolysis of Ferric Chloride salt. Structural investigation by Photon-Correlation Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir.*, **7**, 398-402.

Thompson P. L. and Paulson W. L. (1998) Dewaterability of alum and ferric coagulation sludges. *J. AWWA.* **90**, 164-170.

Vesilind P. and Hsu C-C. (1997). Limits of sludge dewaterability. *Wat. Sci. Technol.* **36 (11)**, 87-91.

Wu C. C., Huang C. and Lee J. D (1997). Effects of polymer dosage on alum sludge dewatering characteristics and physical properties. *Coll. Surf. A.* **122**, 89-96.

Waite D. T., Schäfer A. I., Fane A. G. and Heuer A. (1999) Colloidal fouling of ultrafiltration membranes: impact of aggregate structure and size. *Coll. Interf. Sci.* **212**, 264-274.

CHAPITRE (VI)

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude s'est articulée autour de trois problèmes principaux. On s'est tout d'abord attaché à préciser la spéciation des polluants minéraux dans les eaux usées et les effluents unitaires en temps de pluie. Cette spéciation a été réalisée par microscopie électronique à transmission et à balayage couplées à la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X, ce qui permet une identification directe des porteurs d'éléments traces contrairement aux techniques d'extraction chimique utilisées traditionnellement. Nos résultats mettent ainsi en évidence la présence de différents porteurs pour un élément lourd donné, et permettent de prévoir le devenir de ce porteur lorsque les conditions physico-chimiques et microbiologiques évoluent. Ce type d'information est particulièrement important pour appréhender le cycle des éléments lourds en milieu urbain.

Dans cette partie, on a montré l'accumulation des métaux lourds au sein de phases sulfures et phosphates dans les dépôts des réseaux unitaires. Par temps pluvieux, ces dépôts sont repris par le « first flush » et constitue la pollution principale au pic de débit. L'étude par microscopie montre également que les sources des éléments traces peuvent être distinguées dans les eaux pluviales : les signatures du lessivage (a) des surfaces urbaines, (b) des sols, et (c) des sédiments des réseaux unitaires ont ainsi pu être identifiées. L'extraction parallèle a révélé que les éléments lourds sont distribués dans les différentes fractions physico-chimiques en étant plus concentrés dans le compartiment des particules « en suspension ». Le zinc et le cuivre étaient particulièrement abondants dans la fraction sulfure-matière organique, le plomb dans la fraction carbonate-phosphate et le chrome dans la fraction oxyhydroxide de fer et de manganèse. La soustraction des différentes fractions de la fraction résiduelle a souvent révélé des déficits montrant ainsi l'inadéquation de cette méthode d'extraction parallèle des métaux lourds pour les eaux pluviales. La mise au point de cette méthode nécessite l'utilisation des sédiments de référence ainsi que son couplage à la méthode microscopique de façon à mettre en évidence le degré d'attaque de chaque extractant.

Les résultats impliquent que l'incinération ou l'épandage des boues issues des eaux pluviales ne sont pas des solutions souhaitables. Les phases sulfures donneraient notamment un dégagement de SO_x en incinération et des eaux très acides contenant des métaux lourds en épandage. Bien que coûteux à long terme, l'inertage associé à la mise en décharge contrôlée semble la solution à retenir. Un prolongement de l'étude pourrait être de quantifier la la formation des sulfures en temps sec dans différents endroits du réseau d'assainissement de façon à optimiser les opérations de curage du réseau.

La mise en œuvre du traitement de coagulation-floculation dans la dépollution des eaux pluviales suppose que l'on puisse d'une part, démarrer le traitement dès le début de l'hydrogramme de crue, et d'autre part ajuster les concentrations optimales en coagulant avec la variation de la qualité de l'effluent. Nous montrons que cet ajustement de la concentration optimale de coagulation peut être facilement effectué à partir d'une simple mesure de conductivité. Ces résultats sont particulièrement importants pour un fonctionnement efficace d'une station de dépollution des eaux pluviales. Cependant, la relation $[\text{Coagulants}]_{\text{opt}} - \text{Conductivité}$ doit être validée à l'échelle du traitement en ligne en temps réel d'un orage. Le maintien du dosage au voisinage de la concentration optimale en coagulant permet d'obtenir une bonne élimination de la pollution. Dans ces conditions, l'ajout supplémentaire d'un polymère organique ne semble pas nécessaire, d'autant que les mécanismes de mise en œuvre d'un flocculant restent à déterminer.

L'optimisation du traitement des eaux pluviales révèle que la coagulation dépend en premier lieu de la nature de la solution dans laquelle se produit l'hydrolyse. L'étude de la coagulation des eaux usées par le chlorure ferrique corrobore ce résultat, puisque l'on montre que la nature des espèces coagulantes est déterminée en partie par la présence d'anions complexants. À des faibles concentrations en chlorure ferrique, on a montré la participation des anions phosphates à la formation des espèces hydrolysées de fer ainsi que l'élimination séquentielle de la matière organique dissoute.

Ce dernier résultat a été confirmé lors de l'étude d'un système synthétique (Ludox – phosphate – chlorure ferrique). Ce système permet également d'étudier la déshydratation des boues de traitement produites par coagulation et de montrer que siccité et résistance des gâteaux de filtration peuvent être expliquée qualitativement en fonction de la nature et du nombre d'espèces coagulantes associées aux particules. Il reste cependant à obtenir une estimation de la valeur absolue de ces paramètres.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

A

ADLER E. (1992). *Aperçu des techniques de traitement des eaux pluviales. Actes des troisièmes journées du Diplôme d'Études Approfondies.* Sciences et techniques de l'environnement. École nationale des Ponts et Chaussées. 209-227.

ALEGRIA H. AND SHAW T. (1999). *Rain deposition of pesticides in coastal waters of the south Atlantic Bight.* **Environ. Sci. Technol.** **33**, 850-856.

ALFAKIH E., BARRAUD S. AND MARTINELLI I. (1998). *Faisabilité et étude des systèmes d'infiltration des eaux pluviales.* **Novatec.** **2**, 541-549.

ALLEN H., HALL R. AND BRISBIN T. (1980). *Metal speciation effects on aquatic toxicity.* **Environ. Sci. Technol.** **14**, 441-443.

ALLISON R. (Feb.1999). *Reduces stormwater trash.* **Public Works.** 28-32.

ALLOWAY B.J. AND AYRES D.C. (1993). *Chemical principles of environmental pollution.* **Blackie Academic and Professional Publishers, London.** 291p

ARTHER S. AND ASHLEY R. (1998). *The influence of near bed solids transport on first foul flush in combined sewers.* **Wat. Sci. Tech. Vol. 37**, 131-138.

ASHLEY R., WOTHERSPON D., COGHLAN B. AND MACGREGOR I. (1992). *The erosion and movements of sediments and associated pollutants in combined sewers.* **Wat. Sci. Tech.** **25**, 101-114.

ATASI K., FUJITA G., LE PLATTE G., HUFNAGEL C., KEELER G. AND GRANAY J. (2000). *Impact of atmospheric deposition on the headworks of wastewater treatment plant -a case study.* *Water resources and waste water management. Book 5. 1st World Water congress of the International Water Association (IWA).* 95-102.

AXELOS M., TCHOUBAR D., BOTTERO J-Y. AND FIESSINGER F. (1985). *Détermination par D.P.A.X. de la structure fractale d'agrégats obtenus par collage d'amas. Étude de deux solutions d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_x$ avec $x=2,5$ et 3.* **J. Phys.** **9**, 1587-1593.

AXELOS M.A.V., TCHOUBAR D. AND BOTTERO J.Y. (1989). *Small Angle X-Ray scattering, Investigation of the silica/water interface : evolution of the structure with pH.* **Langmuir.** **5**, 1186-1190.

AUTUGUELLE C. (1994). *Étude des métaux lourds transportés par les eaux de ruissellements - Synthèse bibliographique,* **Hydroscopie**, 49 p.

B

BACHOC A. & CHEBBO G. (Oct., 1993). *Contribution des dépôts en réseau unitaire à la pollution des eaux de temps de pluie.* **L'eau.** (10), 529-533.

BADARD M., BEUTLER E., BINOT P., BOISSONADE G., DELSALLE F., GOMMERY L., HAEGEL D., ISSOCK J-P., DELVILLE J-F., LION M., PATTE A., ROUSSE A.& SIBONY J. (1994). *Dépolluer les eaux pluviales, Contribution à l'élaboration d'une stratégie.* **Ouvrage collectif OTV.** 349 p.

BALMAT J.L. (1957). *Biochemical oxidation of various particulate fractions of sewage.* **Swge. Indust. Wastes.** **29**, 757-761.

- BARNES G.L., DAVIS A. (1996). *Dissolution of lead paint in aqueous solutions*. **J. Environ. Eng., ASCE** **122**, 663-666.
- BARRETT M. MALINA J. CHARBENEAU R. AND WARD .G. (1995). *Water quality and quantity impacts of highway construction and operation : Summary and conclusions. Center of research in water resources. The University of Texas at Austin. J.J Pickle Research Campus. Austin, TX 78712.*
- BATLEY E.AND FLORENCE M. (1976). *A novel scheme for the classification of heavy metal species in natural waters*. **Anal. Lett.** **9**, 379-388.
- BERNARD C., HERVIOU P. AND POUJOL T. (1995). *Stormwater treatment by dissolved air flotation : First results from a pilot project*. **Wat. Sci. Tech.** **32** (1), 137-143.
- BERSILLON J-L. (1977). *Clarification des eaux par l'utilisation des polymères basiques d'aluminium*. **Thèse université Nancy I.**
- BERTRAND -KRAJEWSKI J-L, CHEBBO G. AND SAGET A. (1998). *Distribution of pollutant mass Vs volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon*. **Wat. Res.** **32**, 2341-2356.
- BLACK A. (1963). *Stoichiometry of the coagulation of color-causing organic compounds with ferric sulfate*. **J. AWWA.** **55**, 1347-1366.
- BOLLER M. (1993). *Removal of organic matter by physico-chemical mechanisms in wastewater treatment plants*. **Wat. Sci. Tech.** **27**, 167-183.
- BOTTERO J-Y., CASES J-M., FIESSINGER F. AND POIRIER J.(1980). *Studies of hydrolysed Aluminium Chloride solutions.1. Nature of Aluminium species and composition of aqueous solutions*. **J. Phys. Chem.** **84** (22). 2933-2939.
- BOTTERO J-Y., TCHOUBAR D., CASES J-M. AND FIESSINGER F. (1982). *Ivestigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small -Angle X-ray Scattering*. **J. Phys. Chem.** **86**, 3667-3673.
- BOTTERO J-Y., MANCEAU A., VILLIERAS F. AND DENISE TCHOUBAR. (1994). *Stucture and mecanism of formation of FeOOH(Cl) polymers*. **Langmuir.** **10**, 316-319.
- BOURGOGNE P. AND CHORDA J. (1995). *Optimisation of retention basin decanting*. **Wat. Sci. Tech.** **32** (1), 101-108.
- BRIDOUX G., VILLEROUX A., RIOTTE M., (1998). *Optimisation d'un décanteur lamellaire au traitement des eaux pluviales*. **Novatec.** **1**, 429-436.
- BRIS F-J., GARNAUD S., APPERY N., GONZALEZ A., MOUCHEL J-M., CHEBBO G. AND THÉVENOT D. (1999). *A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment*. **Sci. Tot. Environ.** **235**, 211-220.
- BUHELLI T., MÜLLER S., VOEGELIN A. AND SCHWARZENBACH R. (1998a). *Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-Mecoprop in roof runoff waters : Potential contamination of groundwater and surface waters*. **Environ. Sci. Technol.** **32**, 3465-3471.

BUHELLI T., MÜLLER S., HEBERLE S. AND SCHWARZENBACH R. (1998b). *Occurrence and behavior of pesticides in rainwater, roof runoff, and artificial stormwater infiltration.* **Environ. Sci. Technol.** **32**, 3457-3464.

BUFFLE J. (1984). *Natural organic matter and metal –organic interactions in aquatic systems.* **Metal Ions in Biological Systems, Circulation of metals in the environment.** **18**, 165-213.

BUFFLE J., TESSIER A. AND HAERDI W. (1984). *Interaction of trace metal complexation by aquatic organic matter.* **Interaction with Organics- Complexation of trace metals in natural waters.** Kramer and Duinker (eds). Nijhoff and Junk Publishers. 301-316.

CAMP T.R. AND STEIN P.C. (1943). *Velocity gradients and internal work in fluid motion.* **J. Boston Soc. Civil Eng.** **30**, 219-237.

CAPDEVILLE P. AND RUPERD Y. (1998). *Méthodes et moyens mis en œuvre pour réduire la pollution par ruissellement d'un milieu récepteur sensible : le bassin d'Arcachon.* **Novatec.** **1**, 225-231.

CHARIZOPOLOUS E. AND PAPADAPOULOU –MOURKIDOU. (1999). *Occurrence of pesticides in rain of Axios river basin, Greece.* **Environ. Sci. Technol.** **33**, 2363-2368.

CHAIGNON V., B.S. LARTIGES., EL SAMRANI A. AND MUSTIN C. (2002). *Evolution of size distribution and transfer of mineral particles between flocs in activated sludges : an insight into floc exchange dynamics.* **Wat. Res.** **36**, 676-684.

CHEBBO G. (1992). *Solides des rejets urbains par temps de pluie– Caractérisation et traitabilité.* Thèse (École Nationale des Ponts et Chaussées). 410 p. + annexes.

CHEBBO G., MOUCHEL J.-M., SAGET A. AND GOUSAILLES M. (Nov., 1995a). *La pollution des rejets urbains par temps de pluie : flux, nature et impacts.* **TSM.** (11), 796-805

CHEBBO G., BACHOC A., LAPLACE D. AND LE GUENNEC B. (1995b). *The transfer of solids in combined sewer networks.* **Wat. Sci. Technol.** **31**, 95-105.

CHOCAT B. (1997). *Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement.* Édition Tec & Doc, Lavoisier, Paris. 1124p.

COCK W., BLUM P. AND BERLAMONT J. (1998). *The feasibility of flocculation in a storage sedimentation tank.* **Novatec.** **1**, 379-386.

COSGROVE T., OBEY T.M. AND VINCENT B. (1986). *The configuration of sodium poly(styrene sulfonate) at polystyrene /solution interfaces.* **J. Colloid Interface Sci.** **111**, 321-334.

CRABTREE R. (1989). *Sediments in sewers.* **J. Inst. Wat. Environ. Manage.** **3**, 569-578.

D

DAVIS A., SHOKOUHIAN M. AND NI S. (2001). *Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources*. **Chemosphere**. **44**, 997-1009.

DAVIS A. AND BARNES M. (1999). *Evaluation of lead concentration in runoff from painted structures*. **Wat. Res.** **33** (13), 2949-2958.

DE BELLY (1995). *Réseaux d'assainissement : quel débit et quelle qualité d'eau ? De la pluie au milieu naturel*. Colloque, **NANCIE**. 41-53.

DE COCK W., BLOM P. AND BERLAMONT J. (1998). *The feasibility of flocculation in a storage sedimentation tank*. **Novatec**. **1**, 379-386.

DELPORTE C., PUJOL R. AND VION P. (1995). *Optimised lamellae settling for urban stormwater waste*. **Wat. Sci. Tech.** **32** (1), 127-136.

DENTEL S.K. (1988). *Application of the precipitation-charge neutralization model of coagulation*. **Environ. Sci. Technol.** **22**, 825-832.

DEMPSEY B., GANHO R. AND O'MELIA C. (1984). *The coagulation of humic substances by means of aluminum salts*. **J. AWWA**. **76**, 141-150.

DESBORDES M., DEUTSCH J-C. AND FRÉROT A. (1990). *Les eaux de pluie dans les villes*. **La Recherche**. **21** (221), 582-589.

DICKHUT R.M., CANUEL E.A., GUSTAFSON K.E., WALKER S.E., EDGECOMBE G., GAYLOR M.O. AND MACDONALD E.H. (2000). *Automotive sources of carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake bay region*. **Environ. Sci. Technol.** **34**, 4635-4640.

DOLLAR N., SOUCH C., FILIPPELLI G. AND MASTALERZ M. (2001). *Chemical fractionation of metals in wetland sediments : Indiana dunes National lakeshore*. **Environ. Sci. Technol.** **35**, 3608-3615.

DOUSMA J. AND DE BRUYN P. (1976). *Hydrolysis-Precipitation studies of Iron solutions, I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) Nitrate solutions*. **J. Coll. Interface Sci.** **56**, 527-539.

DRITS V., SAKHAROV B. AND MANCEAU A. (1993). *Structure of Ferroxihite as determined by simulation of X-ray diffraction curves*. **Clay Miner.** **28**, 209-222.

DU Q., SUN Z., FORSLING W. AND TANG H. (1999). *Complexations in illite-fulvic acid -Cu²⁺ systems*. **Wat. Res.** **33**, 693-706.

E

ECKENFELDER W. (1982). *Gestion des eaux usées urbaines et industrielles*. **Tec.& Doc. (Lavoisier)**. 503p.

ELLIS J. AND REVITT D. (1982). *Incidence of heavy metals in street surface sediments : solubility and grain size studies*. **Wat. Air Soil. Pollut.** **17**, 87-100.

ELLIS J., REVITT D.M., HARROP D.O. AND BECKWITH P.R. (1987). *The contribution of highway surfaces to urban stormwater sediments and metal loadings*. **Sci. Tot. Environ.** **59**, 339-349.

ENGERBETSON R. AND VON WANDRUSZKA R. (1999). *Effects of humic acid purification on interactions with hydrophobic organic matter : Evidence from fluorescence behavior*. **Environ. Sci. Technol.** **33**, 4299-4303.

F

FANFANI L., ZUDDAS P. AND CHESSA A. (1997). *Heavy metal speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering*. **J. Geochem. Explor.** **58**, 241-258.

FAURE D., SCHMITT J-P. AND BADOT R. (1998). *Réduction des déversements de pollution par temps de pluie par une stratégie globale pollution/inondation de gestion d'un réseau d'assainissement*. **Novatec.** **2**, 287-294.

FERNANDEZ A., TERNERO M., BARRAGAN F., JIMENEZ J. (2000). *An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation*. **Chemosphere.** **2**, 123-136.

FIESSENGER F. AND BERSILLON J-L. (1977). *Prépolymérisation de l'hydroxyde d'aluminium pour la coagulation des eaux*. **Trib. Cebedeau.** **399**, 52-68.

FLORENCE T.M., MORRISON G.M. & STAUBER J.L. (1992). *Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity*. **Sci. Tot. Environ.** **125**. 1-13.

FLORES-RODRIGUEZ J. (1992). *Caractéristiques physico-chimiques des métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain*. **Rejet Urbains par Temps de Pluie : Pollution et nuisances**. 3^{ème} Journée du DEA-Sciences et techniques de l'environnement. 59-73.

FÖRSTER J. (1996). *Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on practice and regulation of treatment and infiltration*. **Wat. Sci. Technol.** **33** (6), 39-48.

FOUREST E. (1993). *Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminants*. **Thèse. Université Joseph Fourier-Grenoble I.** 162 p.

G

GALLOWAY J.N., THORNTON J.D., NORTON S.A., VOLCHOK H.L. & MC LEAN R.A.N. (1982). *Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment*. **Atmos. Environ.** **16** (7). 1677-1700.

GARNAUD S. (1999). *Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain*. **Thèse. École Nationale des Ponts et Chaussées.** 396 p.

GARNAUD S., MOUCHE J-M. AND THEVENOT D. (1999). *Mobility evolution of particulate trace metals in urban runoff : from street deposits and road runoff to combined sewer deposits and catchment outlet*. 8th International Conference on Urban Storm Drainage, 31 Août- **Actes du Colloque**.

- GOLOMB D., RYAN D., EBY N., UNDERHILL J. AND ZEMBA S. (1997). *Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay-I. Metals. Atmos. Environ.* **31**, 1349-1359.
- GOMELLA C. & GUERRÉ H. (1978). *Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées. Éditions Eyrolles.* 263p.
- GRANIER L., CHEVREUIL M., CARRU A.-M, LÉTOLLE R. (1990). *Urban runoff pollution by organochlorines (polychlorinated biphenyls and lindane) and heavy metals (Lead, Zinc and Chromium). Chemosphere,* **21** (9), 1101-1107.
- GREGOR J., NOKES C. AND FENTON E. (1997). *Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminum coagulation. Wat. Res.* **31**, 2949-2958.
- GREGORY J. (1973). *Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers. J. Coll. Interface Sci.* **42**, 448-456.
- GREGORY J. (1988). *Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. Coll. Surf.* **31**, 231-253.
- GROMAIRE -MERTZ M.-C. (1998). *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : caractéristiques et origines. Thèse. École Nationale des Ponts et Chaussées.* 507 p.
- GROMAIRE M.C., GARNAUD S., AHYERRE M. AND CHEBBO G. (2000). *The quality of street cleaning waters : comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system. Urban Wat.* **2**, 39-46.
- GROMAIRE M., GARNAUD S., SAAD M. AND CHEBBO G. (2001). *Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. Wat. Res.* **34**, 521-533.
- GROTTKER M. (1987). *Runoff quality from a street with medium traffic loading. Sci. Tot. Environ.* **59**, 457-466.
- GROUT H., WIESNER M. AND BOTTERO J-I. (1999). *Analysis of colloidal phases in urban stormwater runoff. Environ. Sci. Technol.* **33**, 831-839.
- GRUTSCH J.F. (1978). *Wastewater treatment : The electrical connection. J. Environ. Sci. Tech.* **12** (9). 1022-1027.
- H**
- HAM R.K. AND CHRISTMAN R.F. (1969). *Agglomerate size changes in coagulation. J. Sanit. Eng. Div.* **95**, 481-502.
- HAMILTON R.S., REVITT D.M. & WARREN R.S. (1984). *Levels and physico chemical associations of Cd, Cu, Pb, and Zn in road sediments. Sci. Tot. Environ,* (33), 59-74.
- HARRISON R.M., WILSON S.J. (1985). *Runoff water metal speciation characteristics. Sci. Tot. Environ.* **43**, 89-102.
- HATIRA A., GALLALI T., ROUILLER J. et GUILLET B. (1990). *Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques. Science du Sol.* **28**, 123-135.

HERRMANN R. (1981). *Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons through a partly urbanized river basin*. **Wat. Air Soil Pollut.** **16**, 445-467.

HERRMANN T. AND SCHMIDA U. (1999). *Rainwater utilisation in Germany: efficiency, dimensioning, hydraulic and environmental aspects*. **Urban Wat.** **1**, 307-316.

HÜBNER M. AND GEIGER W. (1995). *Review of hydrodynamic separator efficiencies for practical application*. **Wat. Sci. Tech.** **32** (1), 109-117.

HUNDT T. A AND O'MELIA C. (1988). *Aluminum-Fluvic acid interactions: mechanisms and applications*. **J. AWWA.** **80** (4), 176-186.

I
ISAURE M-P, LABOUDIGUE A., MANCEAU A., SARRET G., TIFREAU C., TROCELLIER P., LAMBLE G., HAZEMANN J-L AND CHATEIGNER D. (2002). *Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis*. **Geochim. Cosmochim. Acta.** **66**, 1546-1567.

J
JAHN A. AND NIELSEN P-H. (1998). *Cell biomass and exopolymer composition in sewer biofilms*. **Wat. Sci. Tech.** **37**, 17-24.

JOHNSON P. AND AMIRTHARAJAH A. (1983). *Ferric chloride and alum as single and dual coagulants*. **J. AWWA.** **75** (5), 232-239.

K
KAZPARD V. (2001). *Mécanismes d'agrégation d'un acide humique synthétique: influence de la nature du coagulant et conséquences sur la siccité des gâteaux de filtration*. Thèse de doctorat- Institut National Polytechnique de Lorraine. 180p.

KEMOUN A., LUSSEYRAN F., SKALI-LAMI S., MAHOUST M., MALLET J., LARTIGES B., LEMELLE L. AND BOTTERO J-Y. (1997). *Hydrodynamic field dependence of colloidal coagulation in agitated reactors*. **Récents Progrès en Génie des Procédés.** **11**, 33-40.

KHEBOIEN C. AND BAUER C.F. (1987). *Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediment*. **Anal. Chem.** **59**, 1417-1423.

KNOCKE W. AND WAKELAND D. (1983). *Fundamental characteristics of water treatment plant sludges*. **J. AWWA.** **75** (10), 516-523.

KNOCKE W., HAMON J. AND DULIN B. (1987). *Effects of coagulation on sludge thickening and dewatering*. **J. IWWA.** **86** (6), 89-98.

KREJCI V., DAUBER L., NOVAK B. AND GUJER W. (1987). *Contribution of different sources to pollutant loads in combined sewers*. **Proceeding de la 4^{ème} conférence internationale "Urban Storm Drainage", Lausanne, 31 août -4 septembre., Suisse, Vol. Urban Storm Water Quality Planning and Management, 34-39.**

L

LA FORCE M. AND FENDORF S. (2000). Solid-phase iron characterization during common selective sequential extractions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **64**, 1608-1615.

LAFUMA F., WANG T.K., DURAND G. AND AUDEBERT R. (1988). Adsorption and flocculation behavior for systems of copolymers and particles of opposite charge. *Colloids Surf.* **31**, 255-257.

LAINÉ S., POUJOL T., BARON J., ROBERT P. AND TABUCHI J-P. (1998). *Dépollution physico-chimique et bactériologique des effluents urbains de temps de pluie par aéroflottation-filtration-désinfection UV.* **Novatec.** 371-378.

LAKE D.L., KIRK P.W.W, LESTER J.N. (1984). Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge amended soils : a review. *J. Environ. Qual.* **13**, 175-183

LARA-CASENAVE M-B. (1992). *Spéciation des métaux lourds (Cadmium, Cuivre, Plomb et Zinc) dans les eaux de ruissellement.* **Thèse. Académie de Bordeaux.** 135 p

LARGE D., FORTEY N., MILODOWSKI A., CHRISTY A. AND JODD J. (2001). Petrographic observation of iron, copper, and Zinc sulfides in freshwater canal sediment. *J. Sediment. Res.* **71**, 61-69.

LARTIGES B.S. (1994). Déstabilisation d'une suspension de silice colloïdale par un sel d'aluminium. Relations entre les phénomènes de surface, la structure et la granulométrie des floccs. **Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine-Nancy.** 136p.

LARTIGES B. S, BOTTERO J-Y., DERRENDINGER L., HUMBERT B., TEKELY P. AND SUTY H. (1997). Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum : an ²⁷Al solid state NMR investigation. *Langmuir.* **13**, 147-152.

LAURENSOT F. (1998). *Caractérisation de la charges métallique des eaux de temps de pluie, Rapport final : phase II : contribution des différents réservoirs à la pollution des eaux de temps de pluie et impact du balayage mécanisé sur la qualité des eaux de ruissellement, LHRSP-NANCIE- Communauté Urbaine du Grand Nancy- AERM-Ville de Nancy,* 45p.

LEPRINCE A., FIESSINGER F. AND BOTTERO J-Y. (1984). Polymerized Iron Chloride: An Improved Inorganic Coagulant. *J. AWWA.* **76**, 93-97.

LEVINE A., TCHOBANOGLIOUS G. AND ASANO T. (1991). Size distribution of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability. *Wat. Res.* **25** (8), 911-922.

LINDQUIST G. AND STRATTON R. (1976). The role of polyelectrolyte charge density and molecular weight on the adsorption and flocculation of colloidal silica with polyethylenimine. *J. Coll. Interface Sci.* **55** (1), 45-59.

LINKE F. AND BOOTH F. (1960). Physical chemical aspects of flocculation by polymers. *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.* **217**, 364-371.

LU X. AND JAFFE R. (2001). Interaction between Hg(II) and natural dissolved organic matter : a fluorescence spectroscopy based study. *Wat. Res.* **35**, 1793-1803.

LUYCKX G., VAES G. AND BERLAMONT J. (1998). *Experimental investigation on the efficiency of a hydrodynamic separator*. **Novatec**. 1, 443-449.

M

MANSUY L., BOUREZGUI Y., GARNIER -ZARLI E., JARDÉ E. AND RÉVEILLÉ V. (2001). *Characterization of humic substances in highly polluted river sediments by pyrolysis methylation -gaz chromatography -masse spectroscopy*. **Organic Geochemistry**. 32, 223-231.

MARCHAND A., BADOT R., DE BELLY B. AND ROMAIN M. (1993). *Les bassins de rétention des eaux pluviales, mode d'emploi, 20 ans d'expérience au District Urbain de Nancy*. NAN.C.I.E.222p.

MARSALEK J. (1984). *Caractérisation du ruissellement de surface issu d'une zone urbaine commerciale*. **Sci. Tech. Eau**. 17, 163-167.

MARTIN J.M., NIRIEL P. AND THOMAS A.J. (1987). Sequential extraction techniques: promises and problems. **Mar. Chem.** 22, 313-341.

MARTINEZ C. AND MCBRIDE M. (1998). *Solubility of Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides*. **Environ. Sci. Technol.** 32, 743-748.

MASON Y. AMMANN A., ULRICH A. AND SIGG L. (1999). *Behavior of heavy metals, nutrients, and major components during roof runoff infiltration*. **Environ. Sci. Technol.** 33, 1588-1597.

MATTHIJS E., DEBAERE G., ITRICH N., MASSECHELEYN P., ROTTIERS A., STALMANS M. AND FEDERLE T. (1995). *The fate of detergent surfactants in sewer systems*. **Wat. Sci. Tech.** 31, 321-328

MATTSON S. (1928). *Cataphoresis and the electrical neutralization of colloidal material*. **J. Phys. Chem.** 32, 1532-1552.

MICHELBAACH S. AND WÖHRLE C. (1993a). *Settleable solids in a combined sewer system, settling characteristics, heavy metals, efficiency of storm water tanks*. **Wat. Sci. Tech.** 27, 153-164.

MICHELBAACH S. AND WÖHRLE C. (1993b). *Settleable solids in a combined sewer system, settling characteristics :settling characteristics -pollution load- storm water tanks*. **Wat. Sci. Tech.** 27, 187-190.

MICHELBAACH S. AND WEIB G. (1996). *Settleable sewer solids at stormwater tanks with clarifier for combined sewage*. **Wat. Sci. Tech.** 33, 261-267.

MICHOT L., MONTARGÈS-PELLETIER E., LARTIGES B.S., D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE J.B. AND BRIOIS V. (2000). *Formation mechanism of the Ga¹³ Keggin ion : A combined EXAFS and NMR study*. **J. Am. Chem. Soc.** 122, 6048-6056

MILLS W.B., LIU S. AND FONG F.K. (1991). *Literature review and model (COMET) for colloid/metals transport in porous media*. **Ground Water**. 29, 199-208.

MILNE D., JEFFERIES C. AND ASHLEY R. (1996). *Pollution aspects of gross solids and their interaction with sewer sediments*. **Wat. Sci. Tech.** 33 (9), 31-37.

MOFFET J. (1968). *The chemistry of high -rate water treatment*. **J. AWWA.** **60**, 1255-1270.

MORRISON G.M., REVITT D.M., ELLIS J.B., SVENSSON G., BALMER P. (1984). *Variations of dissolved and suspended solid heavy metals through an urban hydrograph*. **Environ. Technol. Lett.** **7**, 313-318.

MORRISON G.M. & REVITT D.M. (1987). *Assessment of metal species bioavailability and geochemical mobility in polluted waters*. **Environ. Technol. Lett.** **8**, 361-372.

N

NARKIS N. AND REBHUN M. (1977). *Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants*. **J. AWWA.** **69**, 325-328.

NASCIMENTO N.O., ELLIS J.B., BAPTISTA M.B. AND DEUTSCH J.-C. (1999). *Using detention basins : operational experience and lessons*. **Urban Wat.** **1**, 113-124.

O

O'DAY P., CARROLL S., RANDALL S., MARTINELLI R., JELINSKI J. AND KNEZOVICH J. (2000). *Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments, Alameda Naval Air Station, California*. **Environ. Sci. Technol.** **34**, 3665-3673.

ØDEGAARD H. (1998). *Optimised particle separation in the primary step of wastewater treatment*. **Wat. Sci. Tech.** **37**, 43-53.

OLIVIER V. (1996). *Expérimentation de la double floculation dans le traitement des boues d'eaux résiduaires*. **DEA, Institut National Polytechnique de Lorraine.** 30p

OSTERGREN J., BROWN G., PARKS T. and Tingle T. (1999). *Quantitative speciation of lead in selected mine tailings from leadville, Co.* **Environ. Sci. Technol.** **33**, 1627-1636.

P

PACKHAM R.F. (1960). *The theory of the coagulation process of water treatment, A review*. Technical publication No. 12, **Wat. Res. Ass.** 31p.

PACKHAM R.F. (1962a). *The coagulation process. I. Effect of pH and the nature of the turbidity*. **J. Appl. Chem.** **12**, 556-564.

PACKHAM R.F. (1962b). *The coagulation process. II. Effect of pH on the precipitation of Aluminum hydroxide*. **J. Appl. Chem.** **12**, 564-568.

PACKHAM R.F. (1965). *Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts*. **J. Colloid Sci.** **20**, 81-92.

PAGOTTO C., RÉMY N., LEGRET M. AND CLOIREC P. (2001). *Heavy metal pollution of road dust and roadside soil near a major rural highway*. **Environ. Technol.** **22**, 307-319.

PAINTER H. A. AND VINEY M. (1959). *Composition of a domestic sewage*. **J. Biochem. Microbiol. Technol.** **1**, 143-162.

PARKET J., FOSSUM K. AND INGERSOLL T. (2000). *Chemical characteristics of urban stormwater sediments and implications for environmental management, Maricopa County, Arizona. Environ. Manag.* **26** (1), 99-115.

PATTRICK R., MOSSELMANS J., CHARNOCK J., ENGLAND K. AND HELZ G. (1997). *The structure of amorphous copper sulfide precipitates: An X-ray absorption study. Geochim Cosmochim Acta.* **61**, 2023-2036.

PAULSON C. & AMY G. (1993). *Regulating metal toxicity in stormwater. Water Environment and Technology.* **July**, 44-49.

PERIN G., FABRIS R., MANENTE S., REBELLO WAGENER A., HAMACHER C. AND SCOTTO S. (1997). *A five year study on the heavy metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio De Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. Wat. Res.* **31** (12), 3017-3028.

PFISTER D-I. (1998). *Advanced chemical treatment of combined sewer overflow discharges by hydrogen peroxide in addition with iron-(2)-salts (fenton's-reagent). Novatec.* 395-402.

PILLOY J-C., AUCHET P. AND HAMMOUDA A. (1998). *Utilisation du bassin de rétention de Gentilly à NANCY, en bassin de dépollution des eaux de temps de pluie. Novatec.* **2**, 45-52.

PITT R., CLARK S. AND FIELD R. (1999). *Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices. Urban Water.* **1**, 217-236.

Q

QUANTIN C. (2001). *Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants organiques dans un sol nickellifère et un sédiment de rivière. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy I.* 160p.

R

RAMSAY J.D.F. AND BOOTH D.O. (1983). *Determination of structure in oxide sols and gels from neutron scattering and nitrogen adsorption measurements. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **79**, 173-184.

RENDELL P.S., BATLEY G.E. AND CAMERON A.J. (1980). *Adsorption as a control of metal concentration in sediment extract. Environ. Sci. Technol.* **14**, 314-318.

REICH I. AND VOLD R. (1959). *Flocculation-deflocculation in agitated suspensions. -I- Carbon and Ferric oxide in water. J. Phys. Chem.* **63**, 1497-1501.

RICHARD Y. AND DAUTHUILLE. (1989). *Le Densadeg: un décanteur à hautes performances. Informations Chimie Hebdo.* (303), 213-222.

RICKERT D.A. AND HUNTER J.V. (1967). *Rapid fractionation and materials balance of solids fractions in wastewater and wastewater effluent. J. Wat. Pollut. Control Fed.* **39**, 1475-1486.

RICKERT D. AND HUNTER J. (1971). *General nature of soluble and particulate organics in sewage and secondary effluent. Wat. Res.* **5**, 421-429.

RISTENPART E. (1995). *Sediment properties and their changes in a sewer*. **Wat. Sci. Tech.** **31**, 77-83.

RODIER J. (1984). *L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Chimie, Physico-chimie, Bactériologie, Biologie*. 7^{ème} édition, **Dunod**, 1365p.

ROSE J., MANCEAU A., BOTTERO J-Y., MASION A. AND GARCIA F. (1996). *Nucleation and Growth Mechanisms of Fe Oxyhydroxide in the presence of PO₄ ions. 1. Fe K-Edge EXAFS Study*. **Langmuir**. **12**, 6701-6707.

ROSE J., FLANK A-M., MASION A., BOTTERO J-Y., AND ELMERICH P. (1997). *Nucleation and growth mechanisms of Fe Oxyhydroxide in the presence of PO₄ ions. 2. P K-edge EXAFS study*. **Langmuir**. **13**, 1827-1834.

S

SAGET A. (1994). *Base des données sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie : distribution de la pollution rejetée, -dimension des ouvrages d'interception*. **Thèse de Doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 333p.

SAGET A., CHEBBO G. AND DESBORDES M. (1995). *Urban discharges during wet weather : what volumes have to be treated*. **Wat. Sci. Tech.** **32**, 225-232.

SANSALONE J., BUCHBERGER S. AND AL-ABED S. (1996). *Fractionation of heavy metals in pavement runoff*. **Sci. Tot. Environ.** **189/190**, 371-378.

SHEINOST A. KRETZSCHMAR R. AND PFISTER S. (2002). *Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil*. **Environ. Sci. Technol.** **36**, 5021-5028.

SCHIPPERS A. AND JORGENSEN B. (2002). *Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments*. **Geochim Cosmochim. Acta.** **66**, 85-92.

SCHMITT J., NIVENS D., WHITE D. AND FLEMMING H-C. (1995). *Changes of biofilm properties in response to sorbed substances -FTIR-ATR study*. **Wat. Sci. Tech.** **32**, 149-155.

SOMES N.L.G., FABIAN J. AND WONG T.H.F. (2000). *Tracking pollutant detention in constructed stormwater wetlands*. **Urban Wat.** **2**, 29-37.

SPADINI L., MANCEAU A., SCHINDLER P. AND CHARLET L. (1994). *Structure and stability of Cd²⁺ surface complexes on ferric oxides*. **J. Coll. Interface Sci.** **168**, 73-86.

STOVEN V. AND SAUL A. (1994). *Sedimentation in storage tank structures*. **Wat. Sci. Tech.** **29** (1-2), 363-372.

STUMM W. AND O'MELIA C.R. (1968). *Stoichiometry of coagulation*. **J. AWWA.** **60**, 514-539.

T

TAILLEFERT M., LIENEMANN C-P., GAILLARD J-F. AND PERRET D. (2000). *Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake*. **Geochim. Cosmochim. Acta.** **64**, 169-183.

TCHOUBAR D., BOTTERO J-Y., QUIENNE P. AND ARNAUD M. (1991). *Partial hydrolysis of Ferric Chloride salt. Structural investigation by Photon-Correlation Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering*. **Langmuir**. **7**, 398-402.

TESSIER A., CAMPBELL P. G. C. BISSON M. (1979). *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. **Anal. Chem.** **7**, 844-851

TESSIER A. AND CAMPBELL P.G.C. (1988). *Comment on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments*. **Anal. Chem.** **60**, 1475-1476.

THÉVENOT R. (1992). *Pollution des eaux pluviales urbaines : Origine, niveaux et mobilité des polluants*. **Actes des troisièmes journées du Diplôme d'Études Approfondies**. Sciences et techniques de l'environnement. École nationale des Ponts et Chaussées. 81-93.

THOMAS K., HURST M., MATTHIESSEN P., SHEAHAN D. AND WILLIAMS R. (2001). *Toxicity characterization of organic contaminants in stormwaters from an agricultural headwater stream in south east England*. **Wat. Res.** **35**, 2411-2416.

THORNTON I., *Bioavailability of trace elements in the food chain*. (1999). Wenzel W.W., Adriano D.C., Alloway B., Doner H.E., Keller C., Lepp N.W., Mench M., Naidu R., Pierzynski G.M. (Editors), **Proceedings of the 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements**, 11-15th July 1999, Vienna, Austria.

TOMI D. AND BAGSTER F. (1978). *The behaviour of aggregates in stirred vessels-I-Theoretical consideration on the effects of agitation*. **Trans. Ichem.** **56**, 1-8.

TOKALIOGLU S., KARTAL S. AND ELCI L. (2000). *Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic spectroscopy after a four -stage sequential extraction procedure*. **Analytica Chimica Acta.** **413**, 33-40.

TUNER D.R. (1984). *Relationship between biological availability and chemical measurements*. **Metal Ions in Biological Systems.** **18**, 137-158.

V
VALIRON F. & TABUCHI J-P. (1992). *Maîtrise de la pollution urbaine par temps de pluie-État de l'art*. **Lavoisier, TEC& DOC.** 564p.

VERBANCK M. (1995). *Capturing and releasing settleable solids -The significance of dense undercurrents in combined sewer flows*. **Wat. Sci. Tech.** **31**, 85-93.

VILGÉ-RITTER A., ROSE J., MASION A., BOTTERO J-Y. AND LAINÉ J-M. (1999). *Chemistry and structure of aggregates formed with Fe-Salts and natural organic matter*. **Colloids Surfaces.** **147**, 297- 308.

VOLLERTSEN J. AND HVITVED-JACOBSEN T. (2000). *Resuspension and oxygen uptake of sediments in combined sewers*. **Urban Wat.** **2**, 21-27.

W
WALLINDER I., LU J., BERTLING S. AND LEYGRAF C. (2002). *Release rates of chromium and nickel from 304 and 316 stainless steel exposure -a combined field and laboratory study*. **Corrosion Sci.** **44**, 2303-2319.

WALSH P., BARRETT M., MALINA J. AND CHARBENEAU R. (1997). *Use of vegetative controls for treatment of highway runoff*. Center of research in water resources. **The University of Texas at Austin**. J.J Pickle Research Campus. Austin, TX 78712-4497.

WARREN L. AND FERRIS F.G. (1998). *Continuum between sorption and precipitation of Fe(III) on microbial surfaces*. **Environ. Sci. Technol.** **32**, 2331-2337.

WEIB G., BROMBACH H. AND BAUER T. (1998). *Vortex separator for stormwater treatment : Applications, dimensioning, performance*. **Novatec.** **1**, 491-498.

WEINER B. (1984). *Particle and droplet sizing using Fraunhofer diffraction*. *Modern methods of particle size analysis*. Barth H.G. editor, Wiley & sons publisher.

WELTÉ B., BLES N. AND MONTIEL A. (1983). *Etudes des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments. I. Etude bibliographique*. **Environ. Technol. Lett.** **4**, 79-88.

WESTRELIN J-L. AND BOURDELOT J-C (2001). High rate primary treatment of waste and storm waters with DENSADeg. **Second World Water Congress of the International Water Association (IWA)**, Berlin-Germany.

WEYAND M., DOHMANN M., FRIES D. AND ILCHMANN H. (1993). *Reduction of combined sewer overflow quality by application of the coagulation process*. **Wat. Sci. Tech.** **27** (5-6), 145-152.

WHITBY T. (1977). *Physical characterization of aerosols, Methods and standards for environmental measurement*. **Natl. Bur. Stand. Spec. Publ.** **464**, 165-172.

WILKINSON K., REINHARDT A. AND BUFFLE J. (2001). *Determining some of the roles of natural organic matter based upon its physicochemical structure*. **4^e Congrès International GRUTTEE**, 22-23 Novembre -Limoges, 2-8.

WU C.C., HUANG C. AND LEE D.J. (1997). *Effects of polymer dosage on alum sludge dewatering characteristics and physical properties*. **Coll. Surf. A.** **122**, 89-96.

Y

YAYIA, *Traitement de la pollution pluviale en Val de Marne -DEA Technique et Gestion de l'environnement-ENPC*, septembre 1989.

YONGE D. AND PRICE F. (1997). *Enhancing contaminant removal in stormwater detention basins by coagulation*. **TRANSPORTATION RESEARCH RECORD**. Federal Highway Administration, Office of Environment and Planning.

YOUNG K., STEIN S., COLE P., KAMMER T., AND BANK F. (1996). *Evaluation and management of highway runoff water quality*. **Publication N° FHWA-PD-96-032**, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, Office of Environment and Planning.

Z

ZOBRIST J., MÜLLER S., AMMAN A., BUCHELI T., MOTTIER V., OCHS M., SCHONENBERGER R., EUGSTER J. AND BOLLER M. (2000). *Quality of roof runoff for groundwater infiltration*. **Wat. Res.** **34**, 1455-1462.

***LISTES DES TABLEAUX ET DES
FIGURES***

LISTES DES TABLEAUX

Tableau I-1. Comparaison des masses rejetées (en Kg/ha imperméable) en une journée de temps sec avec ou sans traitement) et pendant un événement pluvieux (Bachoc et al., 1993).-----	8
Tableau I-2. Diverses formes chimiques du zinc dans l'environnement (d'après Fourest, 1993).-----	11
Tableau I-3. Concentrations en lindane détectées dans les eaux de ruissellement (d'après Granier et al., 1990, et Charizopoulos et al., 1999).-----	13
Tableau I-4. Contribution moyenne des eaux usées, des eaux de ruissellement et des dépôts du réseau aux masses du DCO et DBO ₅ particulières mesurées pendant 31 événements pluvieux (Gromaire-Mertz, 1998).-----	19
Tableau I-5. % de matière organique sous forme colloïdale et supracolloïdale dans les effluents domestiques.-----	20
Tableau I-6. Contribution moyenne des eaux usées, des eaux de ruissellement et des échanges avec les dépôts du réseau aux masses du DCO et DBO ₅ dissoutes dans 31 événements pluvieux (Gromaire-Mertz 1998).-----	20
Tableau I-7. Pourcentage des métaux stables et labiles dans différents types d'eaux pluviales.-----	23
Tableau I-8. Contribution des différentes sources à la charge polluante métallique de temps de pluie (d'après Laurennot, 1988).-----	31
Tableau I-9. Caractéristiques des prototypes de dépollution des eaux pluviales.-----	38
Tableau I-10. Comparaison entre les résultats de deux pilotes installés sur deux sites différents.-----	40
Tableau II-1. Caractéristiques générales du bassin versant de Boudonville (Marchand et al., 1993).-----	52
Tableau II-2. Caractéristiques moyennes des eaux usées et des eaux pluviales à Boudonville.-----	58
Tableau II-3. Principaux réactifs utilisés pour l'extraction séquentielle des métaux particuliers.-----	67
Tableau II-4. Caractéristiques générales du Clarfer et du WAC-HB.-----	71
Tableau III-1. Les dates de prélèvement et les types des eaux prélevées du collecteur unitaire de « Libération » à Boudonville.-----	110
Tableau IV-1. Dates des événements pluvieux dont les eaux sont clarifiées par un sel métallique et un polymère organique.-----	142
Tableau IV-2. Récapitulatifs des principaux résultats obtenus par coagulation-floculation des eaux pluviales.-----	146

LISTES DES FIGURES

Figure I-1. Illustration schématique des différents modes de fixation des ions métalliques à l'interface solide-liquide.-----	15
Figure I-2. Classification en taille des particules et des substances dissoutes dans une eau naturelle.-----	17
Figure I-3. Répartition de quelques paramètres caractéristiques de la charge polluante des eaux pluviales entre différentes fractions granulométriques (Chebbo, 1992).-----	18
Figure I-4. Moyennes des % des trois fractions des métaux pour trois évènements pluvieux (d'après Lara -Cazenave, 1992).-----	24
Figure I-5. Sources de pollution dans les eaux pluviales.-----	29
Figure I-6. Évaluation des contributions relatives du ruissellement, des eaux usées, et des dépôts du réseau unitaire, à la pollution des eaux pluviales (Chebbo, 1992).-----	30
Figure I-7. Différents types des bouches d'égout (d'après Valiron et Tabuchi, 1992).-----	33
Figure I-8. Différents types d'ouvrages d'infiltration des eaux de ruissellement.-----	34
Figure I-9. Principe de fonctionnement d'un séparateur à effet vortex.-----	35
Figure I-10. Fonctionnement hydraulique des bassins de rétention.-----	36
Figure I-11. Schéma de la clarification de l'eau par coagulation-floculation-décantation-----	37
Figure I-12. Schéma de l'hydrolyse du chlorure ferrique en fonction du pH.-----	43
Figure I-13. Schéma de l'hydrolyse du chlorure d'aluminium en fonction du pH.-----	44
Figure I-14. Diagramme de stabilité d'une suspension colloïdale quelconque en présence de sulfate d'aluminium. I-Suspension stable, II- Déstabilisation par adsorption, III-Restabilisation, IV- Ennoïement des particules (Dentel, 1988).-----	46
Figure I-15. Illustration des mécanismes de floculation.-----	47
Figure II-1. (a) Localisation du BVB au sein de la Communauté Urbaine du Grand Nancy et visualisation de la surface d'apport au site de prélèvement. (b) Profil en long du BVB selon la coupe SW-NE.-----	51
Figure II-2. Équipements métrologiques et hydrauliques du bassin versant de Boudonville.-----	53
Figure II-3. Évolution du débit et de la pluviométrie lors de l'événement pluvieux du 06-07-2001 (Enregistrement du limnimètre de « Libération » et du pluviomètre « Haut du Lièvre »).-----	54
Figure II-4. Profil des installations sur le site de prélèvement à l'amont du bassin de rétention de Boudonville.-----	55
Figure II-5. Représentation schématique des modes de prélèvement des échantillons dans le collecteur de « Libération ».-----	56
Figure II-6. Schéma récapitulatif des caractérisations physico-chimiques des échantillons	

étudiés (eaux usées et eaux pluviales).-----	57
Figure II-7. Protocoles de séparation des trois phases : « particulaire », « colloïdale », et « dissoute », et méthodes de caractérisation associées.-----	60
Figure II-8. Représentation schématique du processus d'excitation et de désexcitation d'un atome au cours d'un choc inélastique avec un électron.-----	61
Figure II-9. Morphologie, identification et minéralogie des phases porteuses en microscopie électronique à transmission.-----	63
Figure II-10. Représentation schématique de la résolution spatiale et en profondeur pour les électrons secondaires, rétrodiffusés et les photons X.-----	64
Figure II-11. Démarche suivie pour l'étude en microscopie électronique à balayage.-----	65
Figure II-12. Protocole d'extraction parallèle des éléments traces dans la phase particulaire et colloïdale.-----	68
Figure II-13. Éléments traces analysés par ICP-MS, AES et absorption atomique.-----	69
Figure II-14. Description du réacteur de mélange.-----	73
Figure II-15. Protocole de clarification des eaux usées et des pluviales.-----	74
Figure II-16. Schéma de fonctionnement du granulomètre.-----	76
Figure II-17. Dispositif expérimental de mesure de la taille des floes.-----	77
Figure II-18. a) Distributions monomodales des agrégats d'eau usée coagulée avec $3,35 \cdot 10^{-3}$ mol/L de $FeCl_3$, b) Évolution de D_{50} des floes d'eau usée en fonction du temps d'agitation.-----	78
Figure II-19. Schéma de principe de fonctionnement de la ligne D44.-----	80
Figure III-1. Répartition du Zn (a) et du Cu (b) dans les différents compartiments géochimiques en temps sec et temps de pluie (faible et continue, orange). F. échangeable ■, F. Carbonates et phosphates▨, F. Réductible▩, F. Oxydable▧, F. Résiduelle▩.-----	112
Figure III-2. Répartition du Cd (a) et du Pb (b) dans les différents compartiments géochimiques en temps sec et temps de pluie (faible et continue, orange). F. échangeable ■, F. Carbonates et phosphates▨, F. Réductible▩, F. Oxydable▧, F. Résiduelle▩.-----	113
Figure III-3. Répartition du Cr (a) et du Mn (b) dans les différents compartiments géochimiques en temps sec et temps de pluie (faible et continue, orange). F. échangeable ■, F. Carbonates et phosphates▨, F. Réductible▩, F. Oxydable▧, F. Résiduelle▩.-----	114
Figure IV-1. Variation de la turbidité résiduelle des suspensions coagulées par (a) le CLARFER et (b) le WAC-HB en fonction de la concentration en polymère neutre, cationique et anionique.-----	143
Figure IV-2. Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration du polymère neutre ajouté suite à la coagulation par (a) le Clarfer et (b) le WAC-HB.-----	144

Figure IV-3. Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration du polymère cationique ajouté suite à la coagulation par (a) le Clarfer et (b) le WAC-HB.-----145

Figure IV-4. Variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration du polymère cationique ajouté suite à la coagulation par (a) le Clarfer et (b) le WAC-HB.-----146

Figure V-1. Variation de la résistance spécifique et de la siccité des boues des eaux usées en fonction de la concentration de chlorure ferrique.-----179

Figure V-2. Protocoles de coagulation des suspensions de silice par le chlorure ferrique en présence de phosphate.-----181

Figure V-3. Allure d'une courbe de diffusion et détermination de la dimension fractale.-----183

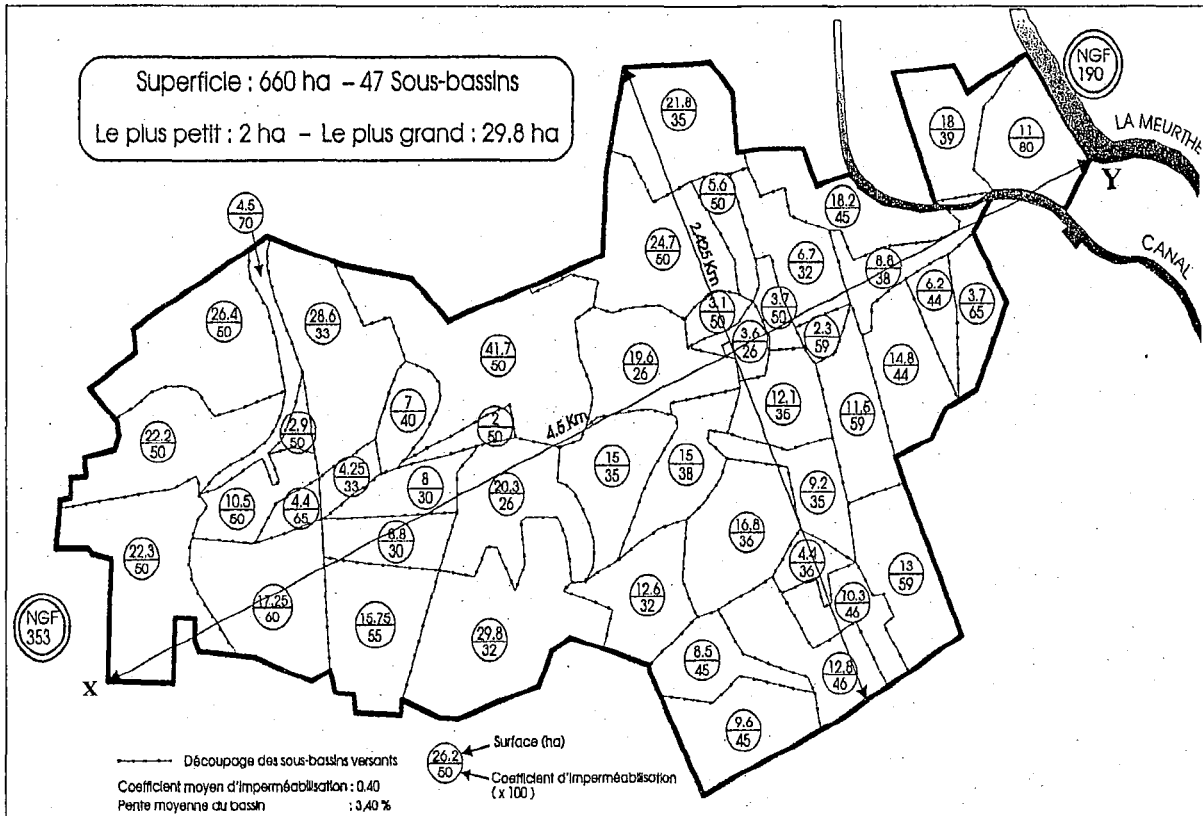
Figure V-4. Schéma de l'appareil de filtration-----184

Figure V-5. Calcul de la pente (a) dans la partie linéaire de $f(t/V)$ pour une boue issue de la coagulation des eaux usées par $7,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L de chlorure ferrique.-----185

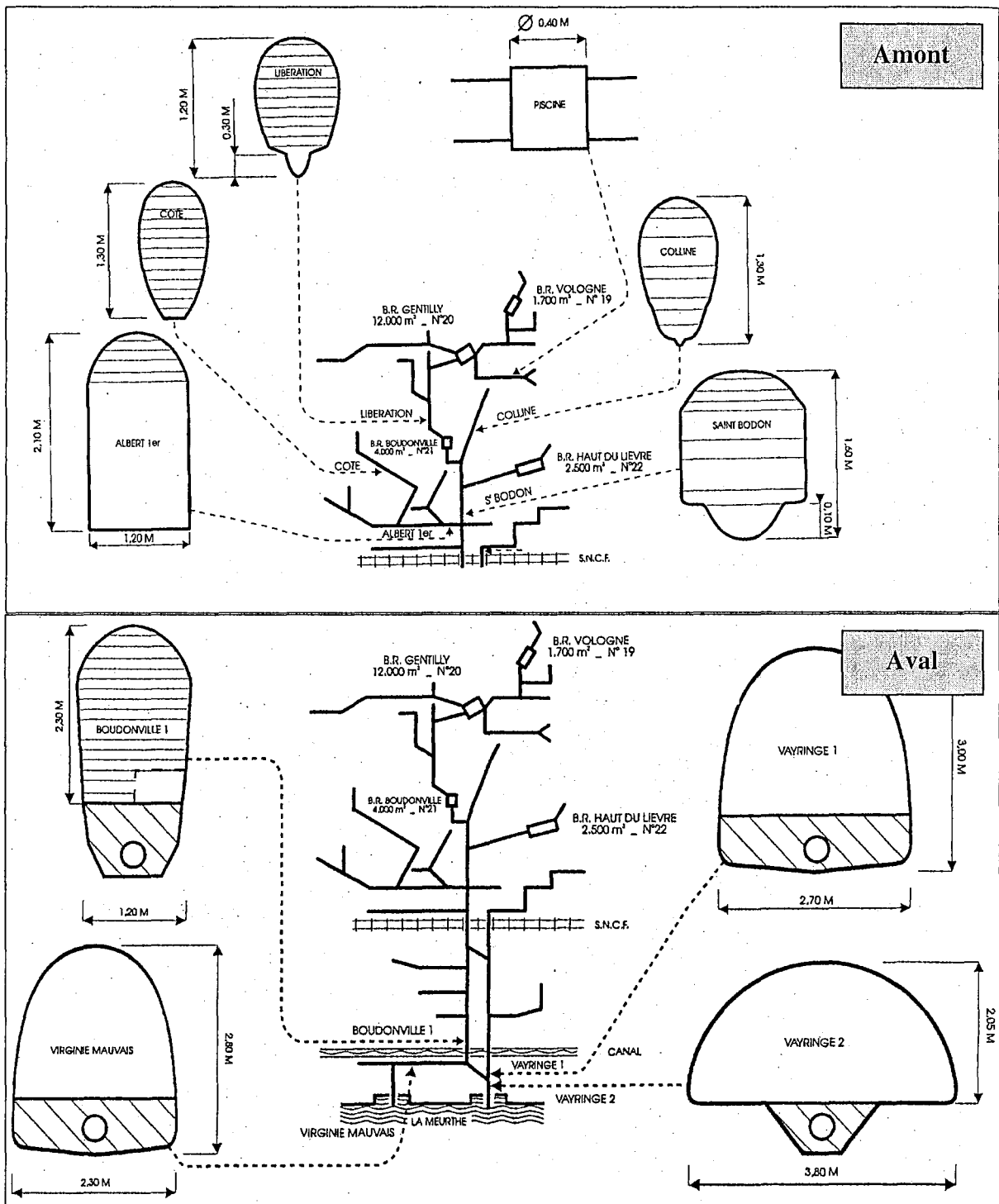
ANNEXES

Site expérimental dans le bassin versant de Boudonville

Découpage du bassin versant de Boudonville en 47 sous-bassins versants.



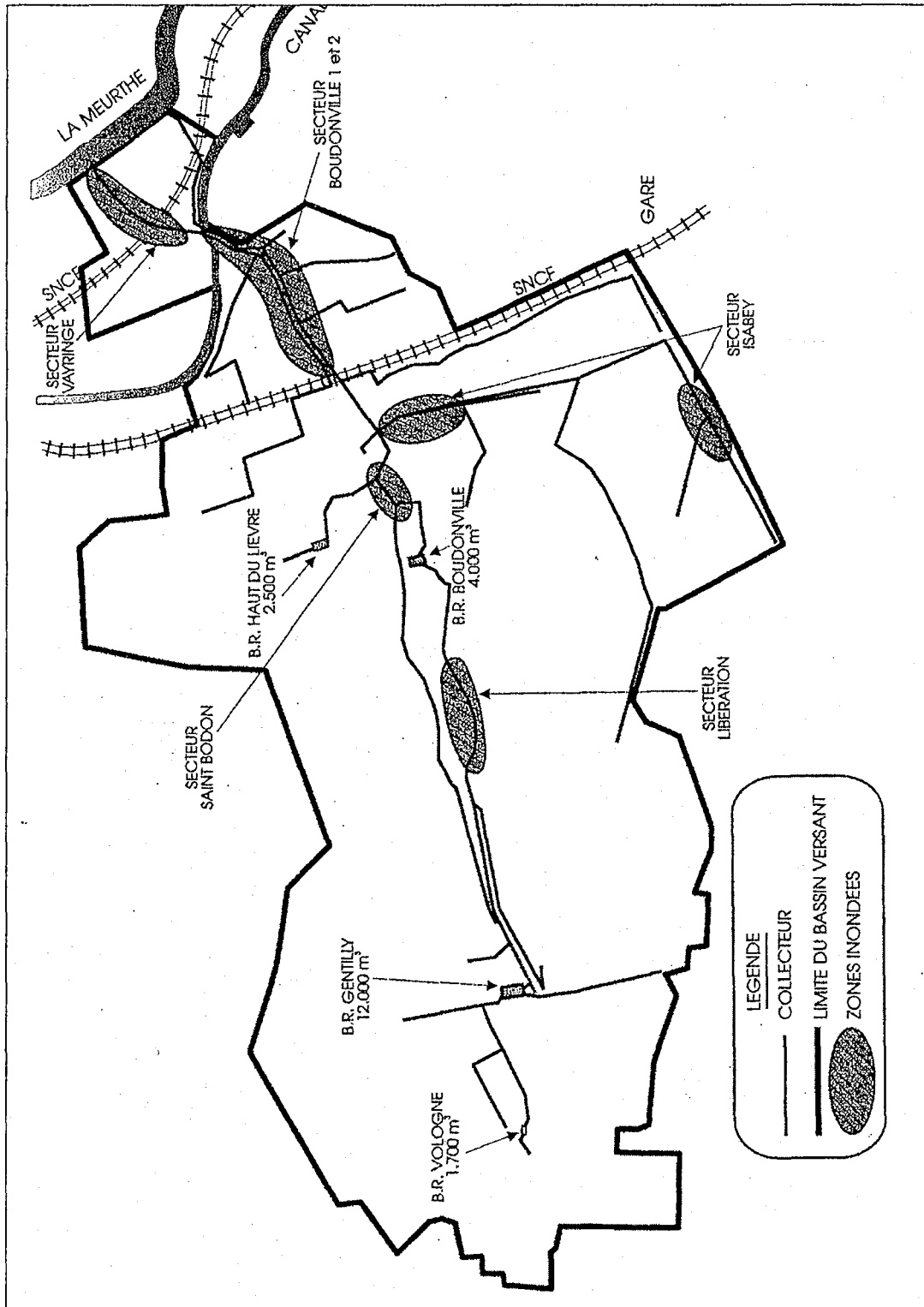
Collecteurs unitaires à l'amont et à l'aval du bassin versant de Boudonville



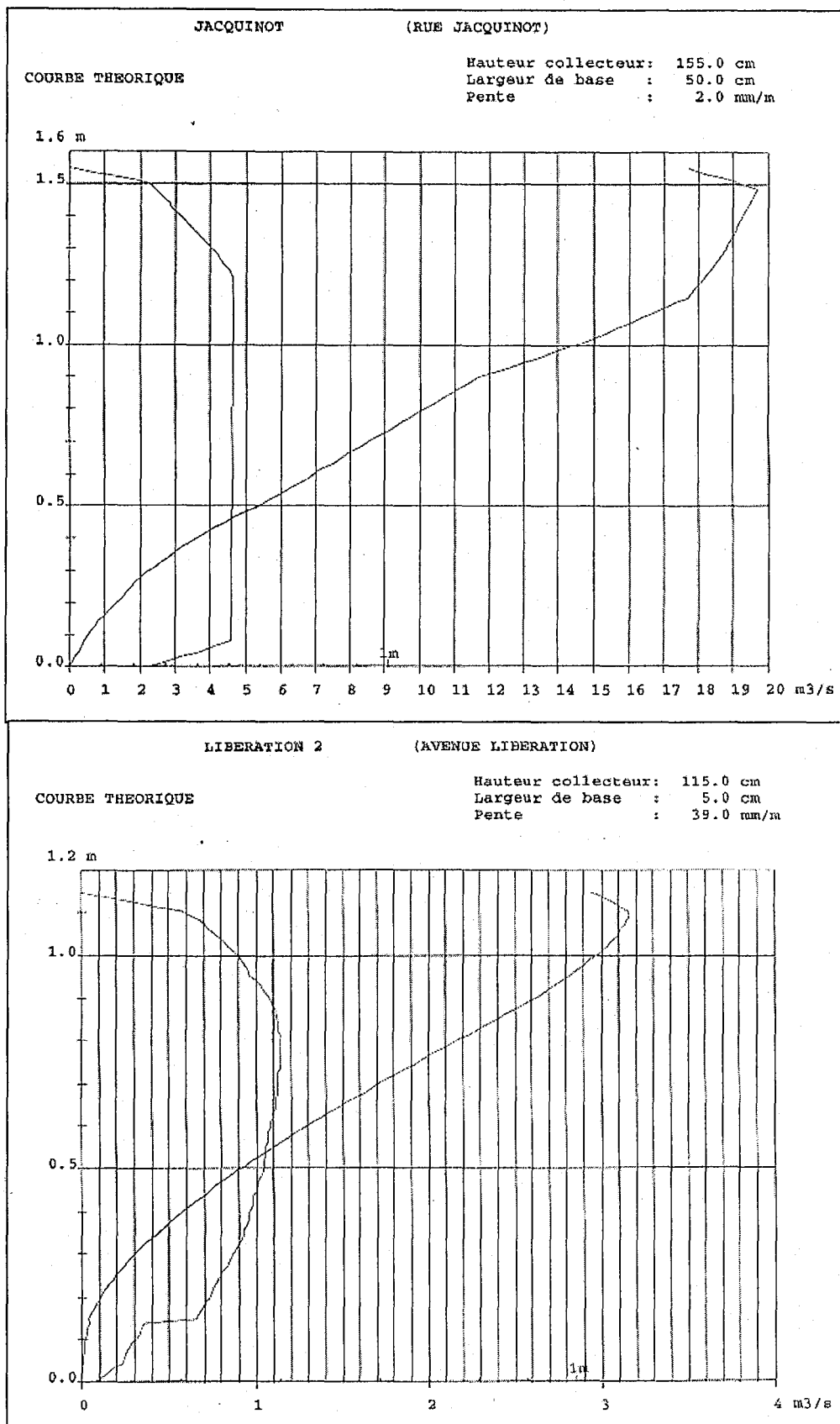
Caractéristiques hydrauliques des bassins de rétention dans le bassin versant de Boudonville.

Bassin de rétention	Caractéristiques	Capacité
Vologne	<ul style="list-style-type: none"> -Bassin enterré linéaire -Il draine 10 ha. imperméabilisés à 90 %. -Deux collecteurs d'entrée de Ø 1m et 0.6 m. -Un collecteur de sortie de Ø 0.5m 	<ul style="list-style-type: none"> Capacité de stockage : 1700 m³ Débit capable du collecteur Ø 1m : 1 m³/s Débit capable du collecteur Ø 0.6m : 0.3 m³/s Débit capable du collecteur Ø 0.5m fuite : 0.4 m³/s
Gentilly	<ul style="list-style-type: none"> -Bassin enterré gravitaire -Il draine 60 ha. imperméabilisés à 60 % et 80 ha. imperméabilisés à 80 % -Deux collecteurs d'entrée de Ø 1.2m et un collecteur de Ø 0.8m. -Un collecteur de sortie de Ø 1m 	<ul style="list-style-type: none"> Capacité de stockage 12 000 m³ Débit capable du collecteur Ø 1.2m : 7.2 m³/s Débit capable du collecteur Ø 0.8m : 2 m³/s Débit capable du collecteur Ø 1.2m fuite : 3m³/s Débit capable du collecteur Ø 1m fuite : 3m³/s
Boudonville	<ul style="list-style-type: none"> -Bassin enterré gravitaire -Un collecteurs d'entrée de Ø 1.2m. -Un collecteur de sortie de Ø 1.2m -Section du collecteur 0.8mx1.3m 	<ul style="list-style-type: none"> Capacité de stockage 4000 m³ Débit capable du collecteur 0.8m x1.3m: 4.5m³/s Débit capable du collecteur Ø 0.8m : 2 m³/s Débit capable du collecteur Ø 1.2m de vidange : 3m³/s
Haut du lièvre	<ul style="list-style-type: none"> -Bassin enterré gravitaire dans un terrain boisé -Il draine 24.5 ha. imperméabilisés à 50 % -Un collecteurs d'entrée de Ø 0.8m. -Un collecteur de sortie de Ø 0.8m -Section du collecteur 1.4m x1.6m 	<ul style="list-style-type: none"> Capacité de stockage 2500 m³ Débit capable du collecteur Ø 0.8m : 1.8 m³/s -Débit capable du collecteur 1.4m x1.6m : 6 m³/s

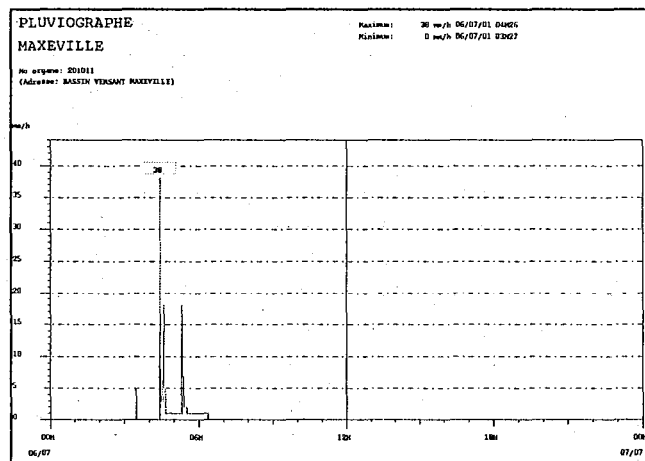
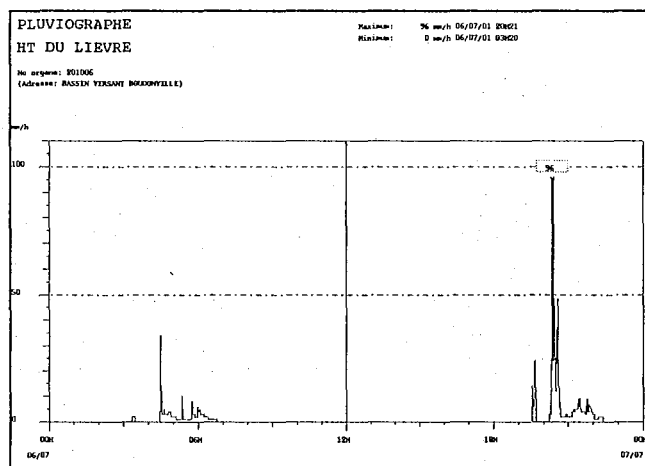
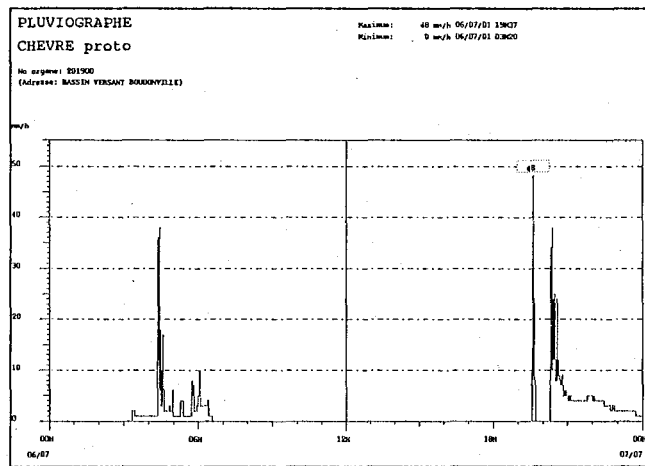
Secteurs de débordements fréquents en période d'orage du bassin versant de Boudonville.



Relation Hauteur-Débit obtenue par traçage chimique pour les deux collecteurs « Libération »
et « Jaquinot »



Orages à l'échelle locale : Trois pluviographes à haut du Lièvre, haut du Chèvre et à Maxéville. Pour le même événement orageux de 6/7/2001 entre 19h 30 min et 20 h 30 min les deux pluviomètres de haut du Lièvre et de haut du Chèvre ont enregistré l'orage alors qu'à Maxéville le pluviomètre n'a pas détecté de précipitation.



Analyse des eaux naturelles et lixiviats**Limites de détermination et incertitudes****Dosage des éléments traces**

	Incertitude(%)					Limite de détermination (mg/l)
	200 mg/l	100 mg/l	50 mg/l	10 mg/l	1 mg/l	
As	<5%		5%	<10%	<30%	0,3
Ba	5%		5%	<10%	<30%	0,5
Be	<5%			5%	<30%	0,8
Bi	<5%		5%	<10%	<15%	0,2
Cd	<5%			5%	<15%	0,2
Ce	<5%			<5%	<10%	0,05
Co	<5%			<5%	<10%	0,1
Cr	<5%		5%	<10%	<30%	0,8
Cs	<5%				<5%	0,04
Cu	<5%			5%	<20%	0,2
Dy	<5%			<5%	<20%	0,1
Er	<5%			<5%	<10%	0,1
Eu	<5%			<5%	<10%	0,1
Ga	<5%			<5%	<10%	0,1
Gd	<5%			<5%	<10%	0,07
Ge	<5%			<5%	<10%	0,1
Ho	<5%			<5%	<10%	0,03
In	<5%				<5%	0,0
La	<5%			<5%	<10%	0,05
Lu	<5%			<5%	<10%	0,1
Mo	<5%			<5%	<10%	0,1
Nb	<5%			<5%	<10%	0,1
Nd	<5%			<5%	<20%	0,2
Ni	<5%			<5%	<20%	0,11
Pb	<5%			<5%	<15%	0,2
Pr	<5%			<5%	<10%	0,06
Rb	<5%			<5%	<10%	0,3
Sb	<5%			<5%	<20%	0,1
Sm	<5%			<5%	<15%	0,1
Sn	<5%			<5%	<15%	0,3
Sr	<5%		5%	<30%		9
Ta	<5%			<5%	<15%	0,02
Tb	<5%				5%	0,1
Th	<5%			<5%	<15%	0,1
Tm	<5%				5%	0,1
U	<5%			<5%	<10%	0,03
V	<5%			<5%	<10%	0,1
W	<5%			<5%	<15%	0,1
Y	<5%			<5%	<10%	0,04
Yb	<5%			<5%	<10%	0,1
Zn	<5%		<5%	<10%	<30%	1,9
Zr	<5%			<5%	<20%	0,1

Dosage des éléments majeurs

	Incertitude(%)			Limite de détermination (mg/l)
	>10 mg/l	>5 mg/l	>1 mg/l	
Si	5	5		2,05
Al	5	5	10	0,82
Fe	5	5	10	0,6
Mn	5	5	5	0,05
Mg	5	5	10	0,86
Ca	5	5	10	1,54
Na	5	5	10	0,93
K	5	5	15	0,89
Ti	5	5	5	0,47
P	5	5	10	1,23

L'incertitude moyenne inclut la reproductibilité et la précision de la mesure

Spectrométrie d'absorption X : Principe et méthode d'interprétation

Principe

Après avoir traversé un échantillon d'épaisseur (t), un faisceau de rayon X monochromatique subit une diminution de son intensité initiale I_0 suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire, I_0 et I correspondent respectivement aux intensités du rayonnement mesurées avant et après l'échantillon.

La cause principale de l'absorption X est l'effet photoélectrique : l'énergie d'un photon X arrivant sur un atome de l'échantillon arrache un électron des couches internes. Cet électron est appelé photoélectron. L'effet photoélectrique n'est possible que si l'énergie du photon incident est supérieure au seuil d'excitation du niveau atomique d'où est expulsé le photoélectron. Le coefficient d'absorption (μ) dépend donc de l'énergie incidente correspondant aux énergies d'excitation des éléments contenus dans l'échantillon. On parle de seuils d'excitation repérés par la notion du niveau atomique d'où vient le photoélectron (seuil K, L, M...). Dans ce travail, on s'intéressera au seuil K du Fer.

Les deux domaines caractéristiques d'un spectre d'absorption X sont (figure 1) :

a) Le domaine XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) composé du pré-seuil et du seuil.

Le pré-seuil correspond à l'excitation et la transition d'un électron du niveau 1s de l'atome absorbant (en cas des seuils K) vers les premiers niveaux vacants (orbitales 3d dans le cas des éléments de la première série de transition) sous l'effet du rayonnement incident. L'analyse détaillée de ce phénomène donne des informations sur les propriétés électroniques de l'échantillon et permet de déterminer la coordinence de l'atome absorbant. Dans le cas du fer en site tétracoordonné, l'intensité du pré-seuil est 6 fois plus grande qu'un fer hexacoordonné (Combes et Manceau., 1989). Ainsi, la position du pré-seuil vis-à-vis de l'énergie donne des informations sur le degré d'oxydation de l'élément (le décalage du pré-seuil entre le Fer II et le Fer III est de 1,3 eV).

Le seuil suit le pré-seuil et commence par une augmentation brutale du coefficient d'absorption. Il s'étale 20 à 50 eV le long de l'axe d'énergie. L'analyse de cette région donne également une information sur l'état de coordinence des atomes dans un échantillon.

b) Dans le domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) entre 50 et 1000 eV, la courbe $\mu(E)$ présente des oscillations périodiques qui s'amortissent progressivement. Ce domaine donne des informations structurales sur l'environnement local d'un atome donné. Le photoélectron, possédant une énergie cinétique suffisante pour son expulsion dans le continuum, est arraché de l'atome absorbant. Soit $E = E_0 - W_K$ l'énergie cinétique initiale du photoélectron émis, où E_0 est l'énergie initiale du photon incident et W_K le seuil K d'excitation du photoélectron.

À ce photoélectron est associée une onde sphérique émise à partir de l'atome A. Comme étant non isolé de la matière, l'onde caractéristique de l'atome A va être diffusée par les atomes B voisins de A. Une partie de l'onde sera rétrodiffusée et reviendra vers l'atome A. Ces ondes rétrodiffusées vont interférer avec l'onde initiale, pendant la durée de l'excitation. La fonction d'onde totale associée au photoélectron dépend de ces phénomènes d'interférence qui vont moduler son amplitude suivant la différence de phase entre l'onde émise en A et les ondes rétrodiffusées par les atomes B, c'est à dire suivant les distances entre A et B. Le déphasage est modifié par un changement de la longueur d'onde du photoélectron, d'où des oscillations de l'amplitude résultante globale en fonction de E.

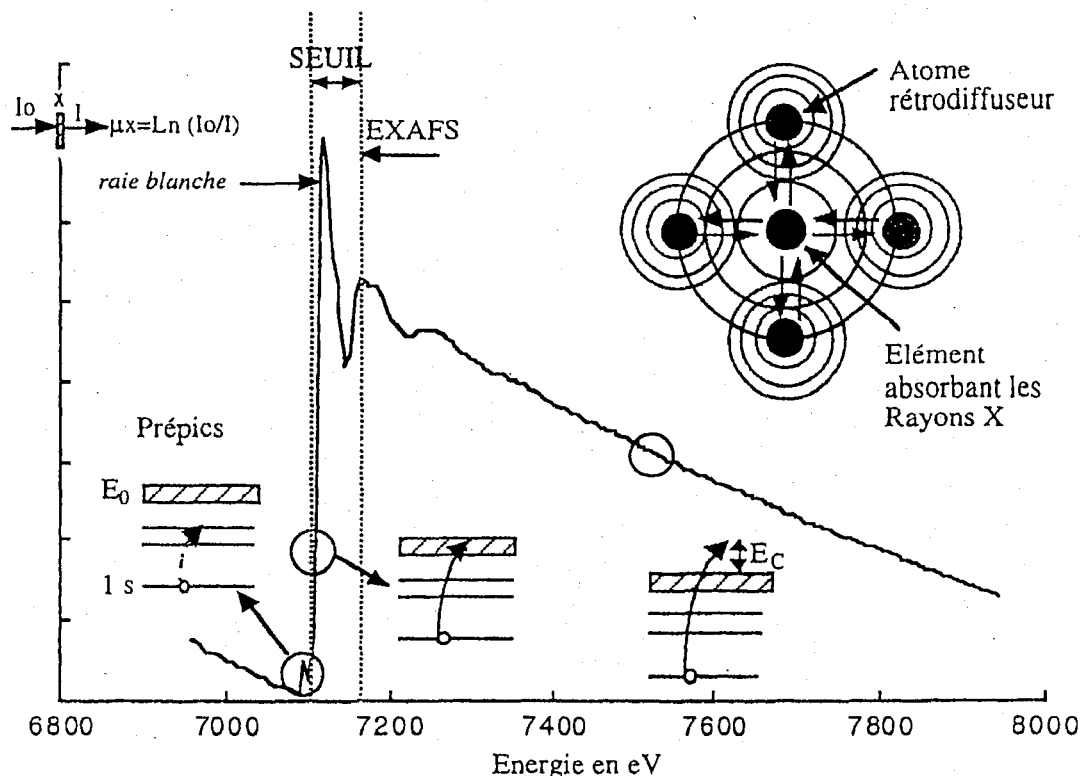


Figure 1. Spectre théorique d'absorption des rayons X au seuil K du fer.

En d'autres termes, l'énergie associée au phénomène d'absorption ne dépend pas seulement de l'état initial du photoélectron mais aussi de son état final. Le spectre d'absorption reflète les variations périodiques dues aux interférences. En conséquence, l'onde associée au photoélectron émis par un atome isolé (composé monoatomique) ne subit aucune modification. En revanche, dans un milieu dense (diatomique ou polyatomique), l'onde associée au photoélectron est retrodiffusée par les atomes voisins.

Interprétation des oscillations EXAFS

L'interprétation d'un spectre d'EXAFS commence par la décomposition du signal $\mu=f(E)$. Plusieurs étapes sont nécessaires pour la décomposition $\mu(E)$ (figure 2). Dans une première étape (figure 2a), on détermine le fond continu d'absorption, μ_0 qui correspond à la décroissance linéaire avant le seuil et qui doit être extrapolée après le seuil. Cette étape permet d'éliminer la contribution de la matrice dans le spectre d'absorption. À la seconde étape (figure 2b), deux parties du spectre peuvent être distinguées ; μ_1 qui permet de simuler l'absorption de l'atome isolé et la partie oscillante.

Afin de définir l'amplitude des oscillations EXAFS, l'expression sans dimension $\chi(K)$ est utilisée (figure 2c) :

$$\chi(k)=\mu(E)-\mu_1(E)/\mu_1(E)-\mu_0(E)$$

Le spectre $\chi(k)$ désigne la somme des contributions de toutes les paires atomiques dans un rayon de 5 à 6 Å tout en restant un peu explicite. La transformée de Fourier de $k^n \chi(k)$ ($1 \leq n \leq 3$) permet donc de mieux visualiser les informations structurales (figure 2d). Le passage de l'espace réciproque à l'espace réel à l'aide de la transformée de Fourier permet l'obtention de la pseudo-fonction radiale (FDR) qui détermine la probabilité de rencontrer un atome retrodiffuseur à une distance donnée de l'atome absorbant dans l'échantillon.

Les pics rencontrés sur le spectre de FDR sont proportionnels au nombre d'atomes présents à une distance donnée. L'application de la transformée de Fourier inverse sur un pic sélectionné sur le spectre FDR aboutit à une sinusoïde amortie qui correspond à la contribution de la paire atomique présente à la distance de ce pic (figure 2e). L'aboutissement à ce spectre permet de connaître la nature et le nombre d'atomes présents à cette distance.

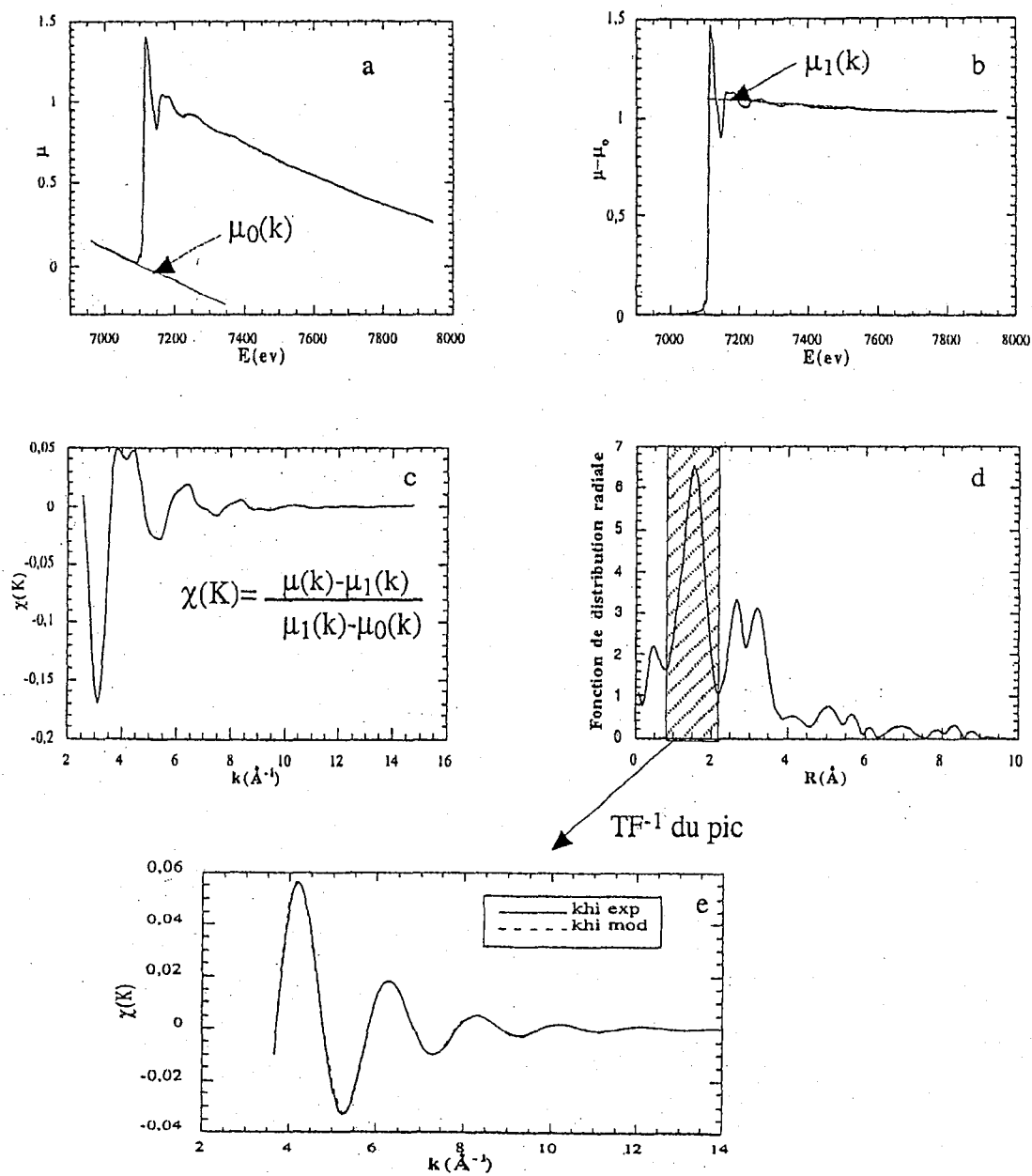


Figure 2. Étapes d'interprétation de spectre d'absorption des rayons X et interprétation des oscillations EXAFS.

Mise en évidence du lessivage des sols en temps de pluie par spectroscopie Infrarouge

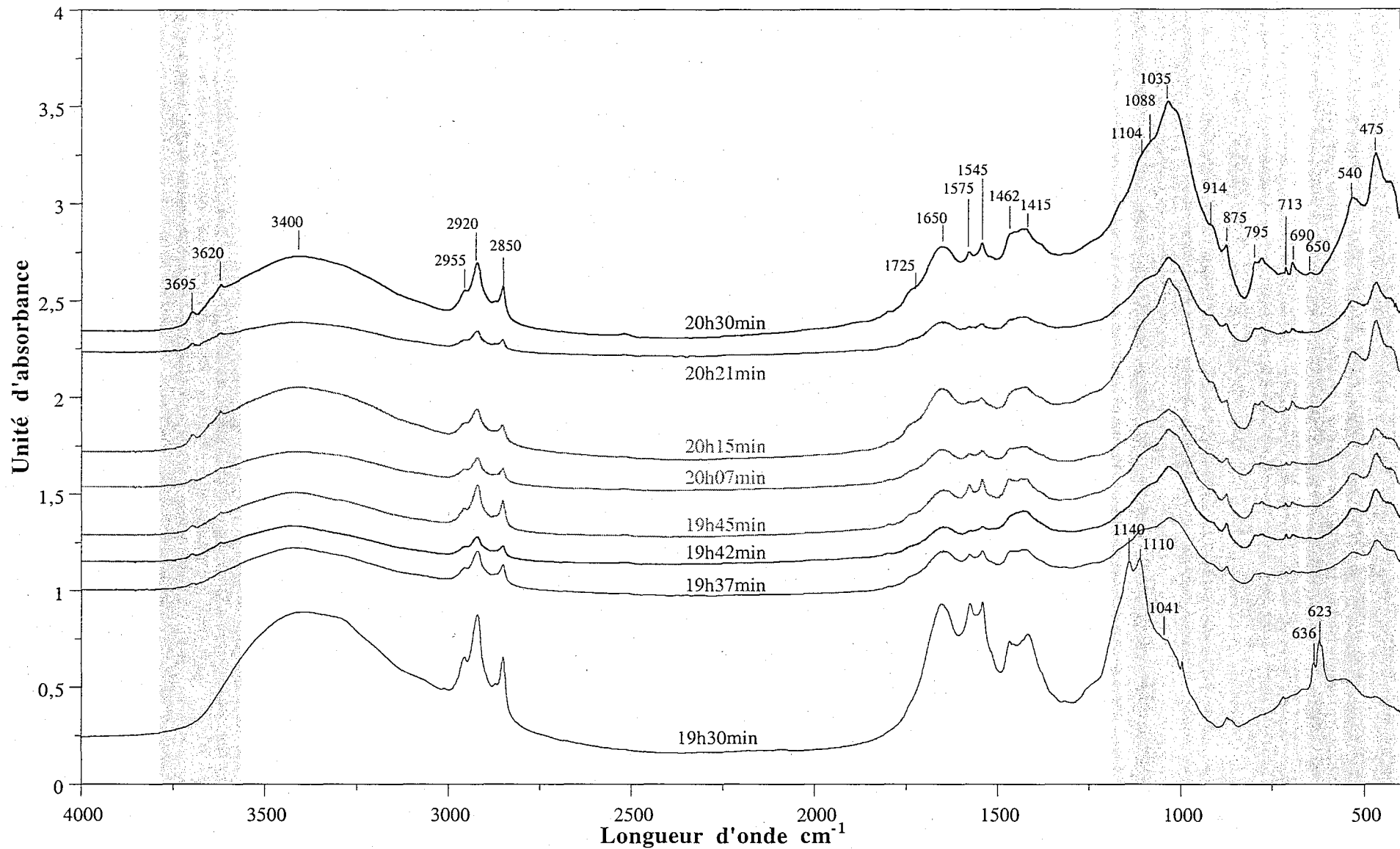
Attribution des bandes infrarouges

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3695	Élongation OH des feuillets de kaolinite
3620	Élongation OH des feuillets de kaolinite
3400	Élongation OH dans l'eau, les groupements phénoliques, aliphatiques et élongation N-H dans les amides primaires et secondaires
2955	Élongation asymétrique de C-H dans CH ₃
2920	Élongation asymétrique de C-H dans CH ₂
2850	Élongation symétrique de C-H dans CH ₂
1725	Élongation C=O dans COOH
1650	Élongation asymétrique forte de COOH et vibration de C=O dans les amides secondaires
1575	Déformation N-H dans les amides secondaires
1545	Élongation asymétrique de -C=O dans les groupements carboxylates
1462	Déformation OH dans les groupements phénoliques
1415	Élongation symétrique de -C=O dans les groupements carboxylates
1140	Élongation ν_3 de SO ₄ ²⁻
1104	Élongation Si-O dans la kaolinite
1041	Élongation ν_3 dégénérée du groupe phosphate
1035	Élongation Si-O dans la kaolinite
914	Déformation OH dans la kaolinite
875	Élongation ν_2 de carbonates en substitution de groupe phosphate
713	Élongation ν_4 dans les carbonates
690	Bande caractéristique de la calcite
650	Bande caractéristique de la kaolinite
636, 623	Bandes caractéristiques des apatites
540	Déformation Si-O
475	Déformation Si-O

Van Olphen H. and Fripiat J.J. (1979). *Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals*. Pergamon press, 346p

Barrès O., De Donato P. et Cases J-M. (1992). *Ultra high media for magnetic storage. Rapport N°7 sur l'état d'avancement des travaux*. Laboratoire Environnement et Minéralurgie-INPL-Nancy. 24p

Mise en évidence du lessivage des sols en temps de pluie par spectroscopie Infrarouge



Spectres FT-IR à transmission réalisés sur la fraction décantable des échantillons prélevés au cours de l'orage de 06-07-2001

Étude de la structure à l'échelle semi-locale par diffusion aux petits angles des rayons X

Principe

La diffusion aux petits angles des rayons X (DPAX) est une méthode qui permet d'obtenir des informations sur la structure, la taille, la forme et le mode d'agencement des colloïdes entre elles dans une échelle variant de quelques angströms jusqu'à 1000 angströms environ.

L'interaction rayons X-matière peut se traduire de deux manières : une partie de rayonnement est absorbée par la matière et une autre partie est transmise sans modification de l'énergie où seule la direction du vecteur d'onde change. Dans ce dernier cas, on parle de diffusion élastique. Dans cette étude, on s'intéressera au phénomène de la diffusion.

La théorie de la diffusion aux petits angles des rayons X est résumée dans les ouvrages de Guinier et Fournet (1955) et de Glatter et Kratky (1982).

Lorsqu'une onde électromagnétique (Rayons X) rencontre une particule chargée, cette particule entre en oscillation sous l'action du champ électrique et réémet une onde électromagnétique secondaire de longueur d'onde et de fréquence identique à celle de l'onde incidente. La diffusion est définie donc comme étant un phénomène d'interférence entre les ondes secondaires émises par les électrons de l'échantillon qui résonnent avec la fréquence des rayons X incidents. Les ondes diffusées sont dites cohérentes car il existe une relation définie entre la phase de l'onde diffusée et celle de l'onde incidente.

Soit un faisceau parallèle de longueur d'onde λ de direction de propagation repérée par le vecteur unitaire \vec{s}_0 (figure 1). Soient deux particules situées en O et O' qui diffusent les ondes dans la direction définie par le vecteur unitaire \vec{s} . On remarque que dans le plan Σ les deux rayons diffusés ne sont plus en phase : le rayon (I) est proche de 0 alors que le rayon (II) est à son maximum. Le déphasage ϕ entre les rayons (I) et (II) est proportionnel à la différence de marche δ ou différence de chemin parcouru par les ondes : $\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda}$. Cette expression peut s'écrire encore :

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r}(\vec{s} - \vec{s}_0) = \vec{r}(\vec{k} - \vec{k}_0) \quad (\text{I})$$

\vec{k} est le vecteur d'onde, $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s}$.

soit \vec{q} le vecteur de diffusion tel que $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$

Le déphasage s'exprime alors de la manière suivante :

$$\phi = \vec{r} \cdot \vec{q} \quad (\text{II})$$

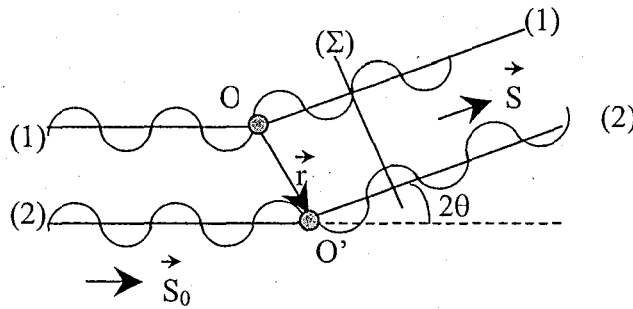


Figure 1. Diffusion par deux objets O et O'.

Le déphasage introduit un changement de l'amplitude de l'onde résultante par rapport à l'onde incidente. L'amplitude de cette onde est la somme des amplitudes de chacun des rayons :

$$A(\vec{q}) = a(1 + e^{i\phi}),$$

avec a l'amplitude de l'onde incidente, ϕ est le déphasage de l'onde diffusée par O' par rapport à l'onde diffusée par O, 1 correspond à l'onde diffusée par O.

L'amplitude diffusée par un volume V de densité électronique $\rho(\vec{r})$ est obtenue en intégrant l'expression précédente sur tous les points du volume (figure 2). L'expression intégrée sera donc :

$$A(\vec{q}) = A_e \int \rho(r) e^{-i\vec{q}\vec{r}} dv \quad (\text{III})$$

où A_e est l'amplitude diffusée par un électron.

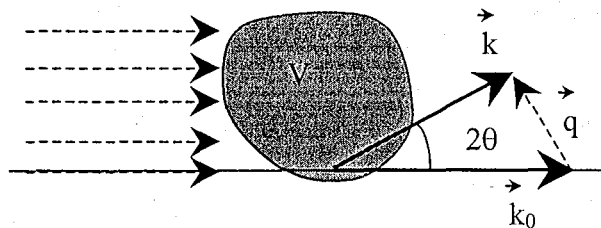


Figure 2. Diffusion par un volume V.

L'équation (III) contient deux termes : le premier est sensible au contenu du volume en éléments diffusants (densité électronique), le second terme (l'exponentielle) traduit les interférences entre les ondes diffusées. L'amplitude diffusée ($A(\vec{q})$) est la transformée de Fourier de la fonction densité électronique $\rho(\vec{r})$. Par cette transformée de Fourier on passe de l'espace réel, dans lequel la fonction densité électronique est définie par tout vecteur \vec{r} , à l'espace réciproque, où l'amplitude est définie dans une direction donnée par le vecteur \vec{q} .

En pratique, les mesures expérimentales donnent accès à l'intensité diffusée qui est le produit de l'amplitude par son conjugué complexe :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) = A_e^2 \int_{v_1} \int_{v_2} \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)e^{(-iq(\vec{r}_1-\vec{r}_2))} dv_1 dv_2 \quad (\text{IV})$$

Expérimentalement, l'intensité est mesurée en fonction de l'angle de diffusion θ . Lorsque la direction de diffusion est identique à la direction incidente ($\theta=0$), l'ensemble des ondes secondaires sont en phases et l'amplitude de l'onde résultante est alors maximale. Lorsque l'angle de diffusion augmente, le déphasage entre les ondes diffusées augmente et l'amplitude de l'onde secondaire diminue du fait des interférences destructives. L'angle θ est fonction de la taille de l'objet qui diffuse ; plus un objet est gros, et plus cet angle est proche de 0. Autrement dit, plus l'objet est gros, plus le halo de diffusion est centré sur 0.

La densité électronique d'un objet subit des fluctuations. En tout point du milieu, la densité électronique peut s'exprimer comme étant la somme de la densité électronique moyenne $\bar{\rho}$ plus un terme de fluctuation autour de cette valeur : $\rho(\vec{r}) = \bar{\rho} + \eta(\vec{r})$. Dans ce cas l'intensité devient :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) = A_e^2 \int_{v_1} \int_{v_2} \eta(\vec{r}_1)\eta(\vec{r}_2)e^{(-iq(\vec{r}_1-\vec{r}_2))} dv_1 dv_2 \quad (\text{V})$$

Dans cette expression $\int_{v_1} \eta(\vec{r}_1)\eta(\vec{r}_2)dv_1$ peut être isolée. À partir de cette intégrale et en posant $x = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, une fonction de corrélation $\gamma(\vec{r})$ peut s'écrire :

$$\gamma(r) = \int_v \eta(\vec{x})\eta(\vec{r} + \vec{x})dv \quad (\text{VI})$$

La combinaison des équations V et VI, on obtient l'expression de l'intensité :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) = A_e^2 \int_v \gamma(\vec{r})e^{-iq\vec{r}} dv \quad (\text{VII})$$

L'intensité est la transformée de Fourier de la fonction caractéristique $\gamma_0(\vec{r})$ qui décrit l'objet diffusant dans l'espace réel. Pour simplifier cette expression, le milieu est supposé statistiquement isotrope. Les grandeurs vectorielles sont alors remplacées par des distances et le terme exprimant les déphasages $e^{-iq\vec{r}}$ est remplacé par sa moyenne. L'expression de l'intensité s'écrira donc :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) = A_e^2 \int_V 4\pi r^2 \gamma(\vec{r}) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{VIII})$$

$\gamma_0(\vec{r})$ représente la probabilité pour qu'un vecteur \vec{r} appartienne à une particule ou à un domaine homogène. Autrement dit, prenons une particule et son fantôme qui correspond à cette particule translatée d'un vecteur \vec{r} (figure 3). Tous les points qui appartiennent au volume en commun entre la particule et son fantôme contribuent à $\gamma_0(\vec{r})$.

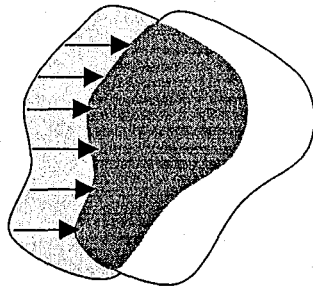


Figure 3. Représentation schématique de la fonction $\gamma_0(\vec{r})$.

À partir de l'intensité, la fonction $\gamma_0(\vec{r})$ se calcule par transformée de Fourier inverse:

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 A_e^2} \int q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (\text{IX})$$

L'allure d'une courbe de diffusion pour des particules identiques sans interactions est représentée sur la figure 4.

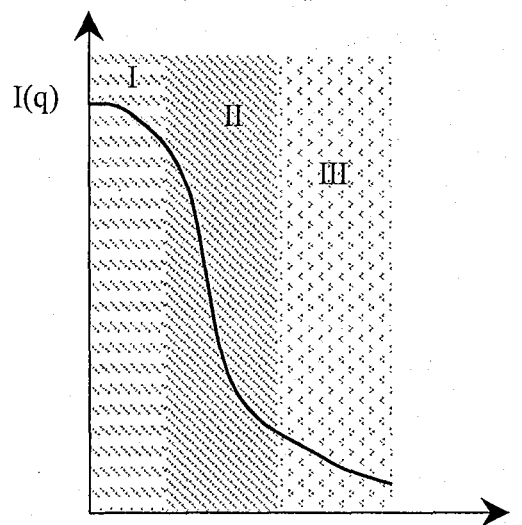


Figure 4. Allure d'une courbe de diffusion dans le domaine central.

On distingue trois domaines caractéristiques sur cette courbe :

- Le domaine d'observation de la loi de Guinier. $I(q) \sim I(0) e^{-\frac{q^2 Rg^2}{3}}$. Rg est le rayon de giration de la particule. Lorsque l'on est en présence de particules anisotropes ou d'une distribution en taille de particules, il est difficile d'observer cette loi.
- La partie centrale est sensible à la géométrie des particules.
- Le domaine de Porod, $\lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I_N(q) = 2\pi\sigma$. Dans ce domaine, la variation de l'intensité est sensible à la surface externe de l'élément diffusant. Pour de grandes valeurs de q, le produit $q^4 I(q)$ tend vers une constante qui est proportionnelle à la surface spécifique de l'objet. L'allure de la courbe aux grands angles dépend de la surface de la particule ou dans le cas de solution colloïdale de l'interface solide liquide.

Déduction expérimentale de la dimension fractale

La fractalité est un concept utilisé pour décrire de nombreuses formes rencontrées dans la nature qui ne peuvent pas être décrites à l'aide de la géométrie euclidienne. Les objets fractals ont la propriété d'avoir la même texture quelle que soit l'échelle à laquelle sont observés, ce qui définit l'invariance statistique d'échelle ou ce qu'on appelle la symétrie de dilatation. La notion de dimension fractale a été introduite afin de quantifier la tortuosité d'un objet. Celui-ci est caractérisé en utilisant une dimension fractale définie suivant l'expression suivante :

$$D = \frac{\log(N_l)}{\log(1/l)} \quad (X)$$

avec, N_l le nombre d'objets de taille (l) qu'il faut pour recouvrir l'objet fractal.

La figure 5 montre un exemple de l'invariance d'échelle de la dimension fractale. Dans cet exemple la dimension fractale a une valeur unique de 1,26 quelle que soit l'itération.

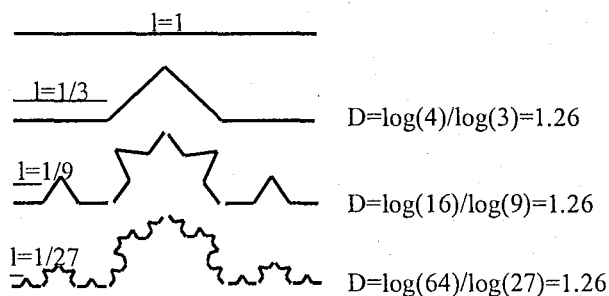


Figure 5. Construction d'une fractale de la première itération jusqu'à la troisième itération par opération de similitude.

L'exemple précédent donne des objets en ligne ou en surface fractale. Dans le cas d'un objet qui s'étale en trois dimensions, la définition de la dimension fractale relative à la masse de l'agrégat est différente. Dans un objet fractal formé de particules de masse (m) et de taille (a), la masse de l'objet contenue dans une sphère de rayon (r) centrée sur un point de l'objet fractal varie comme :

$$m(r) = m \left[\frac{r}{a} \right]^D \approx r^D \quad (\text{XI})$$

D'après cette équation, la dimension fractale est devenue donc une mesure de la répartition spatiale de la masse d'un objet. En utilisant cette expression, la densité moyenne γ de cet objet sera définie selon l'équation suivante :

$$\gamma(r) = \frac{M}{V} \approx \frac{r^D}{r^d} = r^{D-d} \quad (\text{XII})$$

avec d la dimension euclidienne de l'espace dans lequel la fractale est contenue. En supposant que les particules ne s'interpénètrent pas, on a D inférieur ou égal d .

Rappelons donc l'équation de la densité diffusée :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) = A_e^2 \int_v 4\pi r^2 \gamma(\vec{r}) \frac{\sin(qr)}{qr} dr = K \int_v r^2 \gamma(\vec{r}) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{XIII}),$$

avec $K = \text{constante}$.

Dans un agrégat fractal, $\gamma(r)$, varie selon une loi de puissance dépendante de la dimension fractale. Dans un objet de rayon (R), $\gamma(r) \rightarrow 0$ quand $r > R$, autrement dit, quand on dépasse les limites de l'agrégat. La fonction $\gamma(r)$ peut être écrite dans un espace tridimensionnel :

$$\gamma(r) = r^{D-3} f\left(\frac{r}{R}\right) \quad (\text{XIV})$$

La fonction $f(r/R)$ tient compte du caractère fini de l'objet. La fonction $f \approx 0$ quand $r > R$ et $f \approx \text{constante}$ pour $r < R$. En posant $r = z/q$, l'équation de l'intensité diffusée devient :

$$I(q) = q^{-D} \int_0^\infty z^{D-2} f\left(\frac{z}{qR}\right) \sin z dz \quad (\text{XV})$$

Quand $q \gg 1/R$ et $q \ll 1/r_0$ (r_0 rayon de l'unité de base), la fonction (f) sera pratiquement constante et l'intégrale ne dépend que peu de q . Ainsi, on peut écrire :

$$I(q) \sim q^{-D}, \text{ avec } 1/R \ll r \ll 1/r_0 \text{ (XVI)}$$

La dimension fractale d'un agrégat peut être déduite en calculant la pente de la partie linéaire du tracé $\log(I(q))$ en fonction de $\log(q)$ (figure 6).

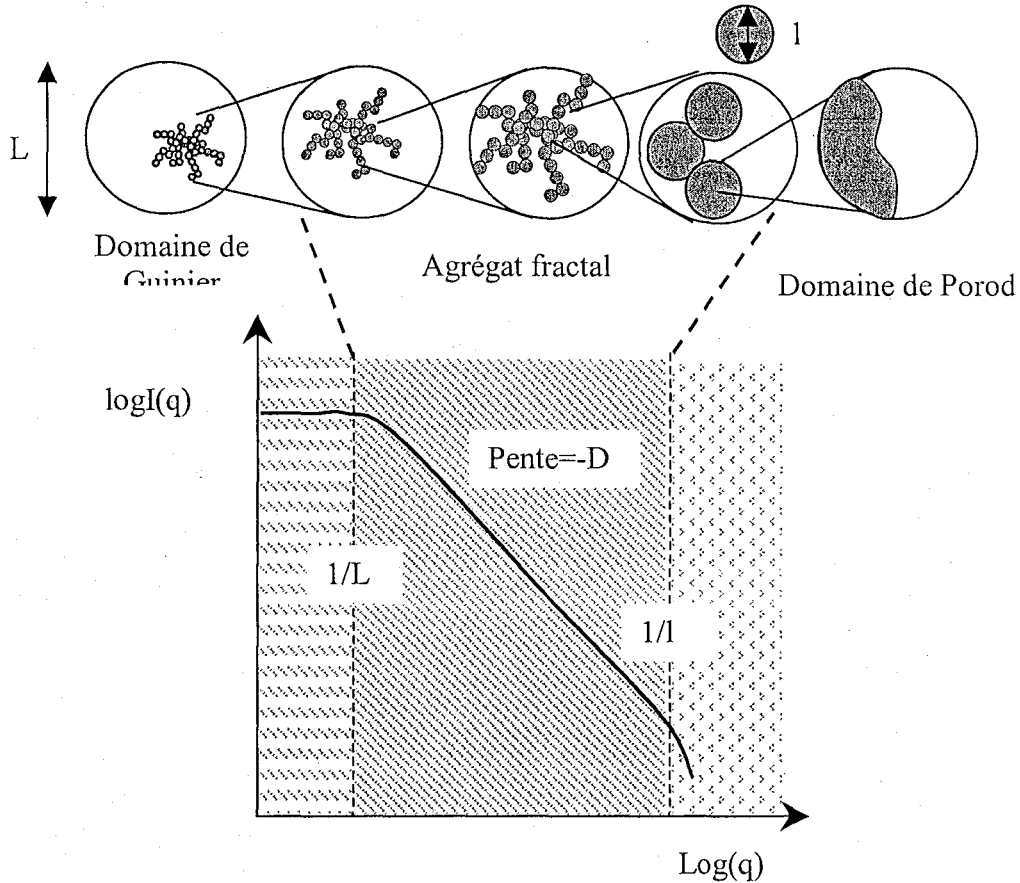


Figure 6. Détermination de la dimension fractale à partir d'une courbe de diffusion.

Glatter O. and Kratky O. (1982). *Small Angle X-ray scattering*. Academic Press Inc., London

Guinier A. and Fournet G. (1955). *Small Angle scattering of X-rays*, Jhon Wiley and Sons Inc., New York.

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame MIERELS Martine, Chargé de Recherche, LGC, Toulouse

Monsieur PERRET Didier, Professeur, Institute Environmental Science Technology, Lausanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur EL SAMRANI Antoine

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**" Dépollution des eaux pluviales : spéciation des éléments traces et optimisation du
traitement de coagulation-floculation. "**

en vue de l'obtention du titre de :

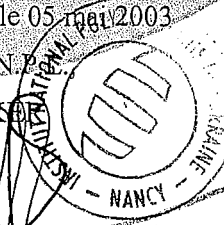
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Géosciences** »

Fait à Vandoeuvre, le 05 mai 2003

Le Président de l'INPL

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANGŒUVRE CEDEX

ABSTRACT.

Classically, in urban environment, stormwater is collected in combined sewer pipes. To avoid saturation within these pipes that may provoke flooding in the lower parts of cities and treatment perturbation in the wastewater plants, the combined sewer overflows are discharged by overflow structures in the receiving waters. During wet weather, the amount of pollution is considerable and a single storm event may yield 20 to 25 % of the annual pollution release by the wastewater plant of the city. For limiting the impacts of pollution, the Urban Community of Grand Nancy built a stormwater treatment plant located at Charles Keller site. The objectives of this work focused on the optimization of the coagulation-flocculation of stormwater and on the identification of mineral pollutant carriers entrapped in the sludge after treatment.

Identification of heavy metal carriers and quantification of their relative abundances were carried out by using scanning electron microscopy and transmission electron microscopy coupled with Energy dispersive X ray spectroscopy and by using parallel extraction of heavy metals by adding appropriate chemical reagents. We show that chalcophile heavy metals are accumulated within sulfide phases formed inside the combined sewer deposits. Such methodology also allows the distinction of the various sources of trace element carriers transported by stormwater: signatures of soil leaching (a), urban surfaces (b) and combined sewer deposits (c) were evidenced.

Optimization of coagulation-flocculation process was carried out by correlating jar-tests results with physicochemical parameters of effluents. We show that optimal coagulant concentration defined by residual turbidity after settling, is appropriate to obtain maximal heavy metal removal in the stormwater. A continual and rapid adjustment of the optimal concentration may be achieved by measuring the initial conductivity of stormwater. Coagulation of wastewater by ferric chloride was also detailed in this study. We show that organic matter removal occur sequentially and that the nature of coagulant species is strongly influenced by the interactions that occur between iron hydrolyzed species and complexant anions in solution like phosphate.

Key words: Heavy metals, trace element carriers, Electronic microscopy, Parallel Extraction, Coagulation-flocculation, Stormwater, Combined sewer overflows, Coagulant species, Dewaterability, Filtration, Specific cake resistance.

RÉSUMÉ.

En milieu urbain, les eaux de pluie sont le plus souvent collectées dans les réseaux d'évacuation des eaux usées. Pour éviter la saturation de ces réseaux, pouvant induire des problèmes de débordement et de dysfonctionnement des stations d'épuration, les surcharges apportées par les eaux de ruissellement sont directement rejetées dans le milieu naturel avec les eaux usées par l'intermédiaire de déversoirs d'orage. La charge de pollution apportée par ces effluents de temps de pluie est considérable puisqu'un seul évènement orageux peut conduire à rejeter 20 à 25% des quantités annuelles déversées par la station d'épuration de la ville correspondante. Pour limiter l'impact de ce type de pollution, la Communauté Urbaine du Grand Nancy (CUGN) a installé une station de traitement des effluents en temps de pluie sur le site Charles Keller. Les objectifs de ce travail sont d'optimiser le traitement de coagulation-floculation des eaux pluviales alimentant cette station, et d'identifier les principales phases porteuses des polluants minéraux contenus dans les boues issues du traitement.

L'identification des phases porteuses des métaux lourds et la quantification de leur abondance relative, ont été réalisées en utilisant d'une part les techniques de microscopie électronique à balayage et à transmission couplées à la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X, et d'autre part une méthode d'extraction parallèle des métaux lourds par ajout de réactifs appropriés. On montre ainsi que les métaux lourds s'accumulent principalement au sein de phases sulfures et phosphates dans les dépôts des réseaux unitaires. De plus cette méthodologie permet de distinguer les différentes sources des éléments traces transportés par les eaux pluviales : les signatures du lessivage (a) des surfaces urbaines, (b) des sols, et (c) des sédiments des réseaux unitaires ont ainsi été mises en évidence.

L'optimisation du traitement de coagulation-floculation des eaux pluviales a été abordée en reliant le résultat de simples jar-tests aux paramètres physico-chimiques de l'effluent, tout en s'assurant de l'adéquation d'un tel traitement pour l'élimination des métaux lourds. On montre que la concentration optimale en coagulant définie à partir de la turbidité résiduelle minimale, correspond également au dosage à mettre en œuvre pour l'élimination des métaux lourds dans les effluents en temps de pluie. De plus, un ajustement rapide et continu de la concentration optimale peut être réalisé à partir de la mesure de la conductivité initiale des suspensions. Le traitement de coagulation des eaux usées par le chlorure ferrique a également été étudié en détail. On montre que l'élimination de la matière organique s'effectue de façon séquentielle, et que la nature des espèces coagulantes formées est fortement influencée par les réactions qui se produisent entre les espèces hydrolysées du fer et les anions complexants de la solution tels que le phosphate.

Mots clés : Métaux lourds, Phases porteuses, Microscopie électronique, Extraction parallèle, Coagulation-floculation, Eaux pluviales, Dépollution, Espèces coagulantes, Siccité, Filtration, Résistance spécifique.