

BULLETIN D'APPLICATION CARBONE

La composition des eaux potables, de surface, résiduelles industrielles s'apprécie au travers de paramètres physico-chimiques ou biologiques :

- ↳ soit globaux (matières en suspension, turbidité, demande biochimique en oxygène ou DBO, demande chimique en oxygène ou DCO, azote total, phosphore total, hydrocarbures, carbone organique total ou COT, etc...)
- ↳ soit spécifiques (température, pH, teneur en certains éléments chimiques toxiques, etc...)

Dans le cas d'une station de traitement des effluents, sa fonction première réside en la diminution générale de la charge organique présente dans les eaux usées. Les composés organiques étant constitués principalement de carbone et d'hydrogène, le processus d'épuration consistera à transformer tout ce carbone et cet hydrogène en dioxyde de carbone et en eau. Une autosurveillance de la station sur le paramètre Carbone permettra de veiller au bon déroulement de l'abattement de la charge organique dans l'effluent.

Cependant, il existe différents types de paramètres décrivant la charge organique d'une eau : DBO, CAS, DCO et COT. Les définitions de ces termes ci-après montrent bien que ces paramètres ne sont pas identiques et donc, par conséquent, leurs valeurs numériques ne peuvent être égales.

De plus, il existe différentes méthodes pour mesurer ces paramètres et toutes ne sont pas équivalentes. Lorsqu'il s'agit de mesurer en ligne l'un de ces paramètres, la complexité est accrue, car il faut des analyseurs fiables, précis et les plus rapides possibles dans l'analyse, car ils permettent de réguler tout le traitement de l'eau dans les stations ou bien de prévenir une pollution dans les eaux potables ou de surface.

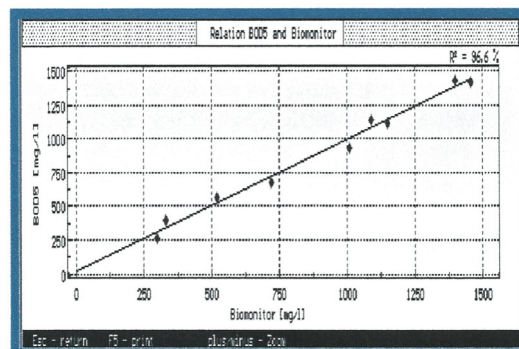
La suite de ce document est axée sur la définition des divers paramètres concernant le Carbone, sur les méthodes normalisées et sur les différents analyseurs en continu qui sont utilisés de nos jours pour l'autosurveillance.

DBO ou Demande Biochimique en Oxygène

On parle plus souvent de la **DBO5** (norme NF-T-90-103), qui est en fait, en mg/L, la quantité d'oxygène consommé par voie biologique lors de la dégradation des matières organiques contenues dans un échantillon liquide, en incubation à 20°C pendant 5 jours. La DBO5 permet l'étude des phénomènes naturels de destruction des matières organiques (aussi appelé auto-épuration). Les valeurs mesurées dans l'industrie peuvent être très faibles pour des eaux résiduelles peu biodégradables et aller jusqu'à plusieurs g/L dans des secteurs comme l'agro-alimentaire.

Dans le cas d'une analyse en continu, il est bien entendu impossible de mesurer la DBO5. Il a été alors développé des analyseurs en ligne tel que le **BioMonitor** de LAR permettant d'obtenir une DBO en 4 minutes, avec une excellente corrélation avec les résultats de DBO5 correspondants.

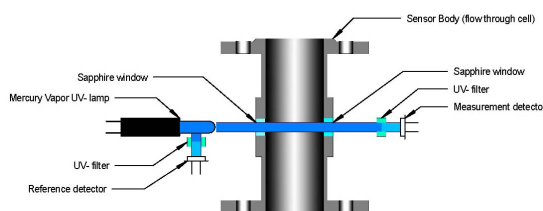
Le principe est basé sur la mesure simultanée de la quantité d'oxygène absorbé au niveau du canal de mesure et de référence.



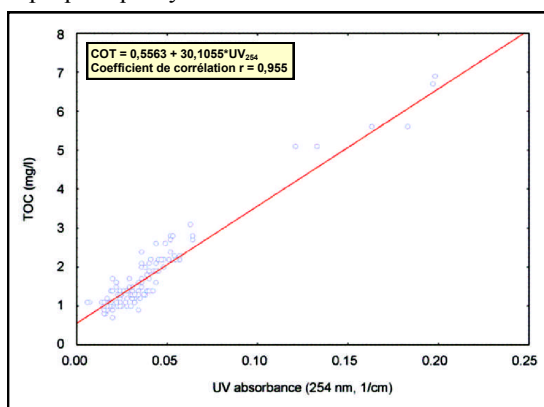
BULLETIN D'APPLICATION CARBONE

CAS254 ou coefficient d'absorption spectrale à 254 nm

C'est un des paramètres les plus simples à déterminer. Le coefficient d'absorption spectrale (CAS) est une mesure de la charge organique dissoute (norme DIN 38404 C3). En effet, de nombreux composés organiques présentent des spectres caractéristiques d'absorption UV à 254 nm. C'est pourquoi l'intensité de la luminosité peut être mise en corrélation avec la charge organique.



Cependant, cette corrélation est uniquement significative dans des milieux de mesure dont les fluctuations de la composition, de la couleur, de la teneur en matières solides et les propriétés optiques qui s'y rattachent sont faibles.



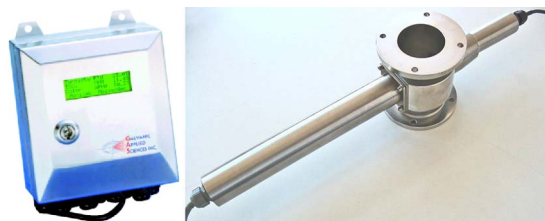
De plus, cette méthode d'absorption UV n'est sensible en réalité qu'aux composés organiques présentant une double liaison C=C ou bien un noyau aromatique. Cela signifie que toute molécule ne possédant que des simples liaisons C-C ne pourront pas être détectées, telle que certains alcools, aldéhydes, cétones, glycérine, etc...

A partir du CAS, des corrélations avec la DCO ou le COT de l'échantillon peuvent être établies. La longueur du trajet optique est définie en fonction de la gamme de mesure souhaitée.

Les principaux avantages de cette technique sont de n'utiliser aucun réactif chimique, d'avoir une réponse en temps réel d'une éventuelle pollution organique et d'avoir un coût d'utilisation et d'entretien extrêmement réduit.

Cette technique est ainsi très utilisée dans la surveillance des eaux de rivières.

Le capteur **Monispec-UV**, couplée à son électronique de gestion **Messenger** de MONITEK, est une solution simple et peu onéreuse d'auto-surveillance du CAS, COT et de la DCO, car ce système ne nécessite aucune prise d'échantillon, et possède une durée d'utilisation élevée grâce à son système de nettoyage automatique.



DCO ou Demande Chimique en Oxygène

Elle représente la quantité d'oxygène consommée, dans les conditions de l'essai, par les matières oxydables contenues dans 1 L d'effluent.

Selon la méthode normalisée (norme NF-T-90-101), il s'agit de la consommation d'oxygène en mg/L, équivalente à la quantité de dichromate consommée par la matière organique lors de l'oxydation sous reflux pendant 2 heures d'un échantillon liquide. La manipulation est effectuée en milieu acide concentré en présence de sulfure d'argent (catalyseur) et de mercure (complexant des chlorures). Le dosage final pour déterminer l'excès de dichromate se fait avec une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium en présence de ferroïne (indicateur). Le calcul de la DCO est fonction de la quantité de dichromate réduite.

Cependant, il convient de rester très prudent quant à l'interprétation de ce paramètre global, car divers composés organiques ne sont pas oxydés par le dichromate de potassium en milieu acide (par exemple les hydrocarbures paraffiniques et cyclo-paraffiniques).

Les facteurs temps (2h) et "réactifs dangereux pour l'environnement" (Cr^{+VI} et Hg) étant trop importants pour transposer cette méthode normalisée sur un analyseur en continu, il a été développé une autre approche de la mesure de DCO en ligne avec le **QuickCODultra** de LAR, basée sur une oxydation thermique à **1200°C sans catalyseur, ni réactif chimique**. A cette température, la combustion de l'échantillon est complète

BULLETIN D'APPLICATION CARBONE

quelle que soit la composition de sa matrice organique ou inorganique. Après combustion, le gaz passe à travers un condenseur maintenu à 4° C, puis est dirigé vers une cellule spécifique ZrO_2 . La mesure totale dure moins de 5 minutes. Cette méthode par combustion thermique présente 3 gros avantages :

- ↪ oxydation complète de tous les composés organiques, même les plus difficiles
- ↪ temps de réponse très court
- ↪ absence de réactif

Cela conduit à une maintenance minimaliste de l'analyseur, avec des coûts d'entretien annuel inférieurs à 2000€.



COT ou Carbone Organique Total

Il représente en mg/L la quantité de carbone d'origine non volatile présente dans un échantillon. Un échantillon d'eau est susceptible de contenir :

- ↪ du carbone organique dissous et particulaire
- ↪ du carbone organique provenant des substances volatiles (Carbone Organique Purgeable ou POC)
- ↪ Du carbone inorganique (carbonates, CO_2)

La technique consiste à éliminer le carbone inorganique sous forme de CO_2 par acidification et stripping, à transformer le carbone organique en CO_2 par oxydation thermique, oxydation aux UV ou oxydation photochimique à froid (action conjointe de persulfate et d'un rayonnement UV), et à mesurer le CO_2 issu de cette réaction par un détecteur NDIR (infrarouge non dispersif).

Méthode UV-persulfate

La méthode utilise une combinaison de persulfate en milieu acide et de l'énergie produite par une lampe UV à 254nm, permettant de casser les molécules organiques pour les transformer en dioxyde de carbone, analysé par un détecteur infrarouge.

Ces dernières années, des progrès ont été apportés aux analyseurs utilisant cette technologie, notamment sur les énergies libérées par les lampes UV, qui stimulent la production de radicaux hydroxyles $OH\cdot$. Ce sont ces radicaux qui aident à la réaction d'oxydation des composés organiques.

L'un des inconvénients de cette méthode est que l'oxydation n'est possible que sur des molécules organiques relativement "simples", ne présentant pas de noyau aromatique ou de triple liaison carbone-carbone. En effet, dans ce cas, les énergies qui doivent être mises en œuvre pour transformer la molécule en CO_2 ne sont pas suffisantes pour casser les liaisons carbone-carbone. Les autres inconvénients sont :

- ↪ le temps de réponse généralement observé sur ce type d'analyseur entre le début et la fin de l'analyse (8 min), ce qui peut être problématique dans la gestion de pollution éventuelle sur les cours d'eau
- ↪ la consommation de réactifs (jusqu'à 1800 € / an)
- ↪ La maintenance, relativement élevée avec la préparation des réactifs notamment.

Afin d'apporter une réponse plus rapide, la société LAR a mis au point un analyseur **QuickTOC-UV** en ligne utilisant la technologie UV-persulfate et donnant à l'utilisateur une valeur de COT en 5 minutes maximum.



BULLETIN D'APPLICATION CARBONE

Méthode thermique

Une des méthodes classiques pour déterminer le COT est la combustion haute température, entre 680 et 1200°C. A ces températures et en présence d'oxygène, toutes les molécules organiques sont cassées et transformées en CO₂, lui-même étant ensuite analysé par un détecteur infrarouge. La combustion thermique présente 3 gros avantages :

- ↳ oxydation complète de tous les composés organiques, même les plus difficiles
- ↳ Le temps de réponse
- ↳ Le peu ou l'absence de réactifs

La combustion complète de tous les composés organiques assure que tous les contaminants organiques seront détectés à temps lors d'une pollution éventuelle.

Les analyseurs modernes utilisent une analyse par batch, pouvant conduire à un résultat fiable en 1 minute.

Le second avantage réside dans l'absence de réactifs et dans la maintenance minimaliste de l'analyseur, conduisant à avoir des coûts d'entretien annuel inférieurs à 1200€.

De plus, la dernière génération d'analyseur permet de s'affranchir des catalyseurs, autrefois indispensables à une excellente oxydation de l'effluent. Dorénavant, LAR propose un analyseur **QuickTOCultra** à combustion thermique à **1200°C sans catalyseur**, permettant de garder constante la qualité d'oxydation et réduisant d'autant le coût de la maintenance, puisqu'il n'y a aucun catalyseur à renouveler.



Enfin, les limites de détection ont été repoussées à la valeur minimale de 10µg/L, grâce à la maîtrise des volumes injectés et les progrès réalisés sur les détecteurs NDIR pour le CO₂.

Conclusions

Lorsque l'on a besoin d'avoir une analyse rapide, la précision des résultats, le faible coût d'entretien et la fiabilité sont les paramètres clés à examiner pour la prise de décision, en considérant les facteurs suivants :

- ↳ **Fiabilité analytique de la méthode** : la technique envisagée est-elle capable de détecter tous les composés organiques présents dans l'effluent ?
- ↳ **Temps de réponse** : est-il suffisant, adapté à notre besoin ?
- ↳ **Calibration** : la méthode permet-elle de tenir compte de toutes les matrices et des variations de composition de la matrice ?
- ↳ **Consommation de réactifs** : Quels sont les réactifs nécessaires, leur consommation et leur coût ?
- ↳ **Coût de la maintenance** : en tenant compte de la consommation de réactifs et des coûts, quel est le coût annuel des consommables et quel est le temps nécessaire à la maintenance de l'analyseur ?

Si chacun de ces paramètres est analysé, cela nous conduit à développer le tableau suivant :

	Absorption moléculaire UV254 nm	COT par la méthode UV/persulfate	COT par la méthode thermique
Fiabilité analytique	Faible	Correct	Excellent
Temps de réponse	Rapide	Lent	Rapide
Calibration	Faible	Excellent	Excellent
Consommation de réactifs	Aucune	Importante	Aucune
Coût de la maintenance	Faible	Élevée	Faible

L'analyse du COT par la méthode thermique récolte le score le plus important, indiquant qu'elle est une méthode de choix pour le suivi des contaminants organiques dans un effluent.

BULLETIN D'APPLICATION CARBONE
Comparaison des méthodes d'analyses pour la demande en Carbone ou Oxygène

	Technique d'analyse	Réactifs requis	Temps d'analyse	Répetabilité	Méthode ASTM
Demande Biologique en Oxygène (DBO)	Détermination titrimétrique de la consommation de O ₂ due à l'oxydation biologique de l'échantillon	Solution tampon, graines biologiques réactifs titrants	5 à 20 jours	± 10%	aucune
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	Détermination de l'oxydant consommé durant la digestion de l'acide chromique par l'échantillon	Acide chromique, sulfate de mercure, acide sulfurique, réactifs titrants	2 h	± 8%	D-1252-67
Demande Totale en Oxygène (DTO)	Détermination de la consommation d'oxygène durant la combustion haute température de l'échantillon	aucun	3 à 10 min	± 2%	D-3250-7
Carbone Total (CT)	Détermination du carbone total contenu par oxydation haute température et analyse du CO ₂ résultant	aucun	3 à 10 min	± 2%	D-2579-7
Carbone Organique Total (COT)	Détermination du carbone organique contenu par oxydation haute température et analyse du CO ₂ résultant en ôtant la valeur due aux composés contenant du carbone inorganique	Acide, typiquement chlorhydrique ou sulfurique	5 à 10 min	± 2%	D-2579-7

Réponses des méthodes d'analyses pour la demande en Carbone ou Oxygène

	Composés organiques					Autres composés chimiques								
	Biodégradable	Aromatiques	Cellulose	Azote organique	Soufre organique	Ammoniacque	Nitrites	Nitrates	Carbonates	Ferreux	Sulfites	Sulfates	Chlorures	Phosphates
Demande Biologique en Oxygène (DBO)	Oui	partiel	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Non	Non	Non
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	Oui	partiel	partiel	Non	Oui	Non	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Non	Oui (3)	Non
Demande Total en Oxygène (DTO)	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Oui (1)	Non	Oui	Oui	Non	Non (2)	Non
Carbone Total (CT)	Oui	Oui	Oui	Oui (4)	Oui (4)	Non	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non	Non
Carbone Organique Total (COT)	Oui	Oui	Oui	Oui (4)	Oui (4)	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non

(1) Les nitrates réduisent la valeur de DTO

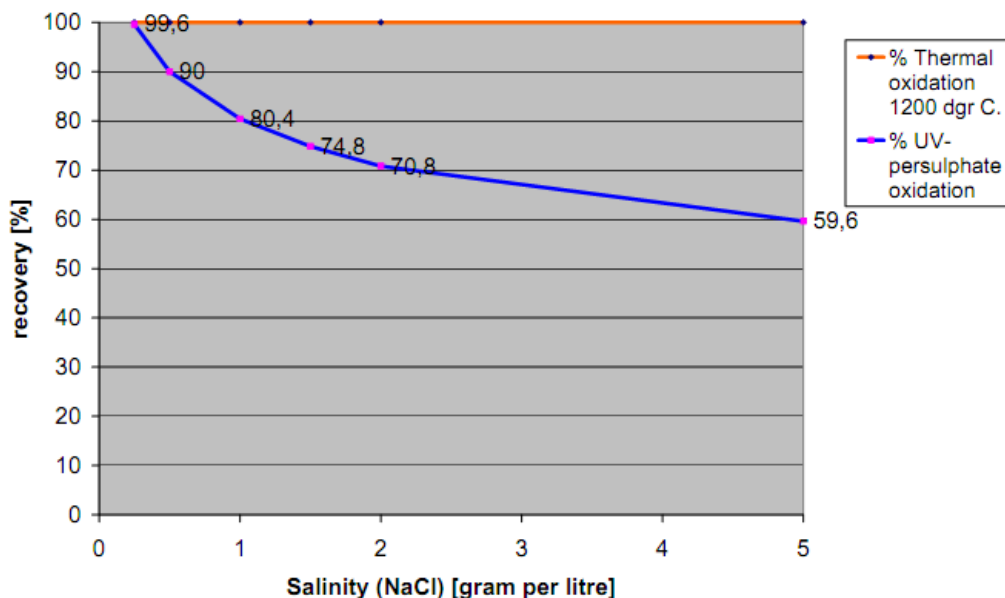
(2) Les sulfates réduisent la valeur de DTO si l'échantillon est acide

(3) Les chlorures augmentent les résultats de DCO au dessus de 2000 ppm

(4) Mesure seulement la portion organique

BULLETIN D'APPLICATION CARBONE

Influence de la présence d'ions chlorures sur la mesure de COT par oxydation UV-persulfate et thermique sur une solution à 2500 mg/L KHP

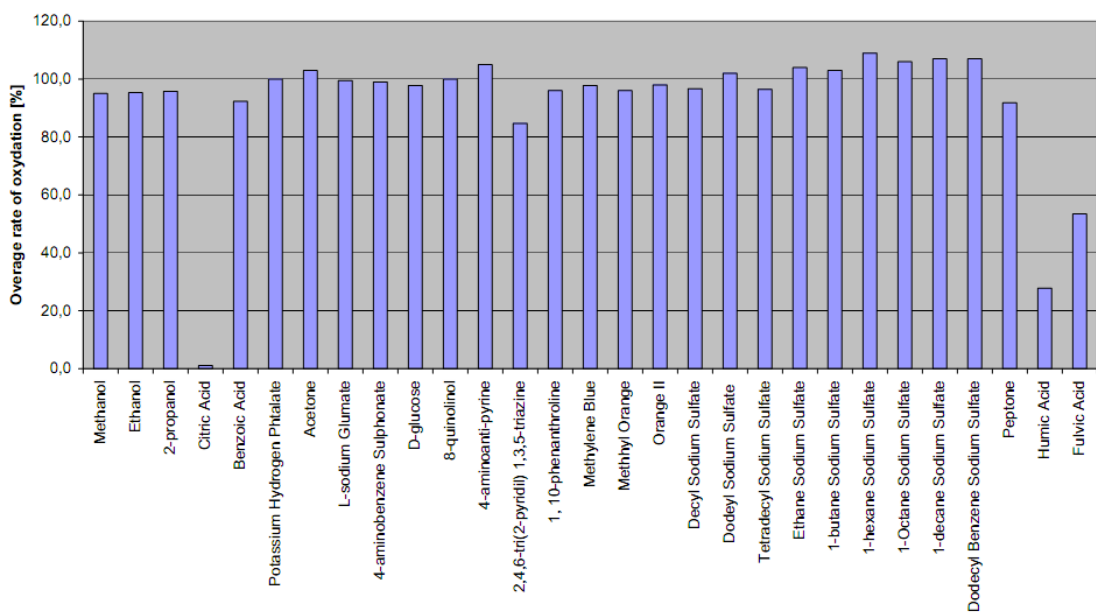


On voit bien sur ces 2 courbes que la présence de chlorures dans le milieu n'a aucune influence sur la mesure de COT par voie thermique.

A contrario, au-delà de 0.5 mg/L de chlorures, l'oxydation par UV-persulfate perd en efficacité, pour n'avoir plus qu'un taux de recouvrement de 60% environ à 5 g/L de chlorures.

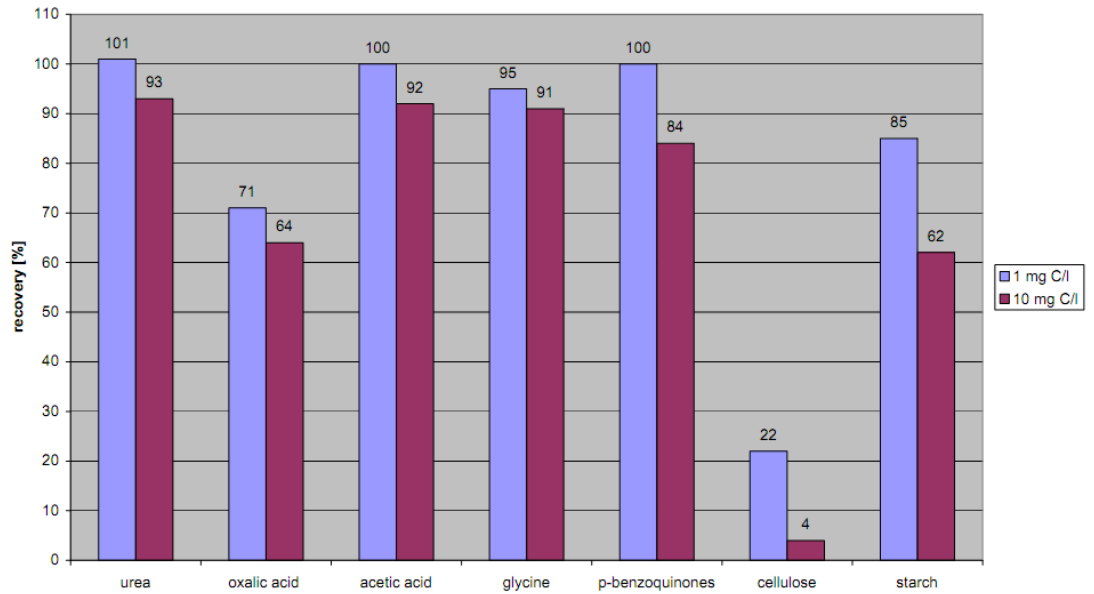
La méthode UV-persulfate est donc à proscrire pour les effluents contenant plus de 0.5 g/L de chlorures.

Comparaison de l'oxydation UV-persulfate et thermique sur des solutions de 2 mg/L

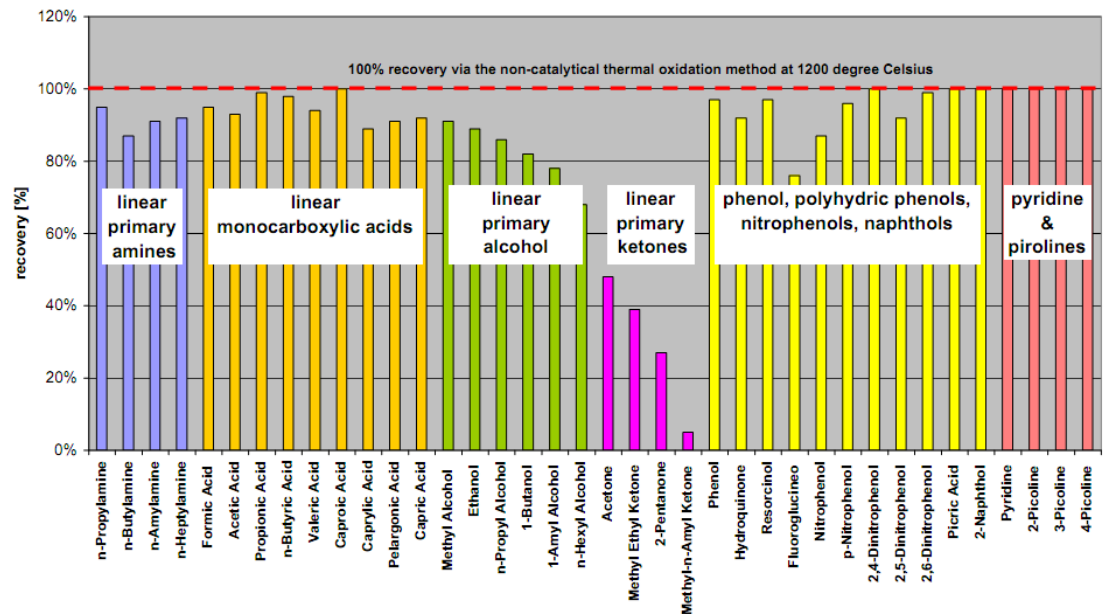


BULLETIN D'APPLICATION CARBONE

Taux de recouvrement lors de l'analyse du COT par oxydation UV-persulfate pour différents composés



A 1 et 10 mg/L de COT



A 100 mg/ de COT