Document generated on 06/06/2025 2:14 a.m.

Revue des sciences de l'eau
Journal of Water Science

Influence de la matière organique et inorganiquede l'eau sur l'élimination des pesticides par nanofiltration
Influence of water organic and inorganic matter on the pesticide removal by nanofiltration

R. Boussahel, M. Baudu and A. Montiel

Volume 15, Number 4, 2002

URI: https://id.erudit.org/iderudit/705476ar
DOI: https://doi.org/10.7202/705476ar

See table of contents

Publisher(s)

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

ISSN

0992-7158 (print)
1718-8598 (digital)

Explore this journal

Cite this article

Boussahel, R., Baudu, M. & Montiel, A. (2002). Influence de la matière organique et inorganiquede l'eau sur l'élimination des pesticides par nanofiltration. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 15*(4), 709–720. https://doi.org/10.7202/705476ar

Article abstract

The intensive use of pesticides in agriculture has resulted in the contamination of groundwater and surface waters. The removal of these organic pollutants by the usual methods such as adsorption by activated carbon (in powdered or granular form) or oxidation by ozone have some disadvantages. Recently, the removal of organic pollutants by membrane retention (reverse osmosis, ultrafiltration and nanofiltration) has become increasingly popular and due to its low cost, nanofiltration has become an interesting option.

This study examined the efficiency of two different nanofiltration membranes (Desal DK and NF200) in the removal of some pesticides (atrazine and its metabolite desethylatrazine (DEA), simazine, cyanazine, isoproturon and diuron) from water and, in addition, investigated the influence that organic and inorganic matter may have on the efficiency of this removal. Synthetic waters were made from distilled water and organic matter (humic acids) or inorganic matter ($CaCl_2$ or $CaSO_4$) was added, as well as 1 µg/l of each pesticide. The samples were then filtered by a nanofiltration pilot for 96 hours. Samples of the feed, permeate and the retentate were taken after 4, 24, 48, 72 and 96 h. The samples were replaced with equivalent volumes of the original solution in the feed tank. The different samples were analysed by an on-line SPE / HPLC system. The different concentrations obtained allowed the determination of the proportion of the pesticides that adsorbed to the membrane.

The removal efficiency of pesticides from pure distilled water differed according to the membrane. For example, the Desal DK membrane eliminated more than 90% of all the pesticides (with the exception of diuron). In contrast, the NF200 membrane, eliminated more than 75% of all the pesticides (with the exception of diuron). The removal efficiency of Diuron was the lowest by both the membranes: 70 % by Desal DK and 45 % by NF200. The adsorption efficiency of the pesticides was similar for both membranes (between 30 and 40%). In pure water, pesticide removal is a function of both the specific properties of each pesticide (solubility, molecular mass, Stokes diameter, equivalent molar diameter, calculated equivalent diameter and polarity) and the physical characteristics of the membrane (molecular weight cut-off and current load).

The influence of inorganic matter on pesticide removal efficiency changed according to the type of membrane. For example, we noted an improvement in removal efficiency with the NF200 membrane from low removal with $CaCl_2$ to high removal with $CaSO_4$ for all pesticides examined including diuron. In contrast, for the Desal DK membrane, very little change was noted (a slight decrease in the removal efficiency of DEA and simazine with $CaCl_2$). Adsorption by the membranes remained stable for all the pesticides tested on the two types of membrane. The improvement in the removal of pesticides by the NF200 membrane was probably linked to pores being blocked by ions at high concentrations. It could be concluded from these results that elimination of pesticides is quantitatively linked to the physical characteristics of the membranes and that inorganic matter only has an effect with wide-pore membranes (NF200 membrane) and, furthermore, it has no influence on the adsorption of the pesticides on the membranes.

For water containing organic matter, we have noted an improvement in the removal of certain pesticides with the NF200 membrane when compared to distilled water (except diuron). With the Desal DK membrane, we observed a slight decrease in the removal of DEA, simazine and isoproturon, and a substantial drop for diuron (20 %) with no change for cyanazine and atrazine. Adsorption of the pesticides on the membranes remained unchanged with the NF200 membrane but increased by about 10% on the Desal DK membrane for all molecules. Pesticides, notably triazines, adsorb easily on organic matter by physiosorption (weak links) and by chemisorption (ionic links) to form macromolecules. The steric congestion and the density of these pseudo-complexes is high, which facilitated the elimination of certain pesticides with the (wide-pore) NF200 membrane by accentuating the effects of steric exclusion and electrostsatic repulsion and decreasing adsorption. For the Desal DK membrane, the increased adsorption of the pesticides on the membrane generated a more significant transition of these molecules in the direction of the permeate. This had a negative influence on the removal of some pesticides, depending on their size; the largest molecules underwent the least change. Diuron behaved differently from the other pesticides examined. This molecule did not bind to humic acids and its removal rate did not change with a wide-pore (NF200) membrane. However a greater adsorption of organic matter by the narrower-pore (Desal DK) membrane favored diuron adsorption and, consequently, its diffusion into the permeate. The effect of organic matter and, more specifically, of humic acids on the elimination of pesticides depends not only on the structure of the molecules, but also on the cut-off threshold of the membrane.

The two main mechanisms that govern the process of pesticide elimination by NF are repulsion (steric and electrostatic) by the membrane and adsorption on the membrane. This latter phenomenon must be minimized, to reduce the elimination of pesticides by fostering their transition in the direction of the permeate. In addition, removal of the pesticides by NF was favoured by the high-molecular weight organic matter fraction (i.e., humic acids). The influence of the inorganic matter ($CaCl_2$ and $CaSO_4$), for its part, is greater with the wide-pore membrane.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 2002

This document is protected by copyright law. Use of the services of Érudit (including reproduction) is subject to its terms and conditions, which can be viewed online.

https://apropos.erudit.org/en/users/policy-on-use/

érudit

This article is disseminated and preserved by Érudit.

Érudit is a non-profit inter-university consortium of the Université de Montréal, Université Laval, and the Université du Québec à Montréal. Its mission is to promote and disseminate research.

https://www.erudit.org/en/

REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, Rev. Sci. Eau 15/4(2002) 709-720

Influence de la matière organique et inorganique de l'eau sur l'élimination des pesticides par nanofiltration

Influence of water organic and inorganic matter on the pesticide removal by nanoflitration

R. BOUSSAHEL [1], M. BAUDU [2] *, A. MONTIEL [3]

Reçu le 30 août 2000, accepté le 15 mai 2002**.

SUMMARY

The intensive use of pesticides in agriculture has resulted in the contamination of groundwater and surface waters. The removal of these organic pollutants by the usual methods such as adsorption by activated carbon (in powdered or granular form) or oxidation by ozone have some disadvantages. Recently, the removal of organic pollutants by membrane retention (reverse osmosis, ultrafiltration and nanofiltration) has become increasingly popular and due to its low cost, nanofiltration has become an interesting option.

This study examined the efficiency of two different nanofiltration membranes (Desal DK and NF200) in the removal of some pesticides (atrazine and its metabolite desethylatrazine (DEA), simazine, cyanazine, isoproturon and diuron) from water and, in addition, investigated the influence that organic and inorganic matter may have on the efficiency of this removal. Synthetic waters were made from distilled water and organic matter (humic acids) or inorganic matter ($CaCl_2$ or $CaSO_4$) was added, as well as 1 µg/L of each pesticide. The samples were then filtered by a nanofiltration pilot for 96 h. Samples of the feed, permeate and the retentate were taken after 4, 24, 48, 72 and 96 h. The samples were replaced with equivalent volumes of the original solution in the feed tank. The different samples were analysed by an on-line SPE/HPLC system. The different concentrations obtained allowed the determination of the proportion of the pesticides that adsorbed to the membrane.

1. Service de toxicologie, Hôpital central de l'Armée, BP 244 16050 Kouba, Algérie.
2. Laboratoire des sciences de l'eau et de l'environnement, Faculté des sciences, 123, avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France.
3. Société Anonyme de gestion des eaux de Paris (SAGEP), 9 rue Schoelcher, 75014 Paris, France.

* Correspondance. Email : mbaudu@unilim.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 juillet 2003.

The removal efficiency of pesticides from pure distilled water differed according to the membrane. For example, the Desal DK membrane eliminated more than 90% of all the pesticides (with the exception of diuron). In contrast, the NF200 membrane, eliminated more than 75% of all the pesticides (with the exception of diuron). The removal efficiency of Diuron was the lowest by both the membranes: 70% by Desal DK and 45% by NF200. The adsorption efficiency of the pesticides was similar for both membranes (between 30 and 40%). In pure water, pesticide removal is a function of both the specific properties of each pesticide (solubility, molecular mass, Stokes diameter, equivalent molar diameter, calculated equivalent diameter and polarity) and the physical characteristics of the membrane (molecular weight cut-off and current load).

The influence of inorganic matter on pesticide removal efficiency changed according to the type of membrane. For example, we noted an improvement in removal efficiency with the NF200 membrane from low removal with $CaCl_2$ to high removal with $CaSO_4$ for all pesticides examined including diuron. In contrast, for the Desal DK membrane, very little change was noted (a slight decrease in the removal efficiency of DEA and simazine with $CaCl_2$). Adsorption by the membranes remained stable for all the pesticides tested on the two types of membrane. The improvement in the removal of pesticides by the NF200 membrane was probably linked to pores being blocked by ions at high concentrations. It could be concluded from these results that elimination of pesticides is quantitatively linked to the physical characteristics of the membranes and that inorganic matter only has an effect with wide-pore membranes (NF200 membrane) and, furthermore, it has no influence on the adsorption of the pesticides on the membranes.

For water containing organic matter, we have noted an improvement in the removal of certain pesticides with the NF200 membrane when compared to distilled water (except diuron). With the Desal DK membrane, we observed a slight decrease in the removal of DEA, simazine and isoproturon, and a substantial drop for diuron (20%) with no change for cyanazine and atrazine. Adsorption of the pesticides on the membranes remained unchanged with the NF200 membrane but increased by about 10% on the Desal DK membrane for all molecules. Pesticides, notably triazines, adsorb easily on organic matter by physiosorption (weak links) and by chemisorption (ionic links) to form macromolecules. The steric congestion and the density of these pseudo-complexes is high, which facilitated the elimination of certain pesticides with the (wide-pore) NF200 membrane by accentuating the effects of steric exclusion and electrostsatic repulsion and decreasing adsorption. For the Desal DK membrane, the increased adsorption of the pesticides on the membrane generated a more significant transition of these molecules in the direction of the permeate. This had a negative influence on the removal of some pesticides, depending on their size; the largest molecules underwent the least change. Diuron behaved differently from the other pesticides examined. This molecule did not bind to humic acids and its removal rate did not change with a wide-pore (NF200) membrane. However a greater adsorption of organic matter by the narrower-pore (Desal DK) membrane favored diuron adsorption and, consequently, its diffusion into the permeate. The effect of organic matter and, more specifically, of humic acids on the elimination of pesticides depends not only on the structure of the molecules, but also on the cut-off threshold of the membrane.

The two main mechanisms that govern the process of pesticide elimination by NF are repulsion (steric and electrostatic) by the membrane and adsorption on the membrane. This latter phenomenon must be minimized, to reduce the elimination of pesticides by fostering their transition in the direction of the permeate. In addition, removal of the pesticides by NF was favoured by the high-molecular weight organic matter fraction (i.e., humic acids). The

influence of the inorganic matter ($CaCl_2$ and $CaSO_4$), for its part, is greater with the wide-pore membrane.

Key-word: *pesticides, nanofiltration, membrane, adsorption.*

RÉSUMÉ

Ce travail explore les performances de deux types de membranes de nanofiltration (Desal DK et NF200) dans l'élimination dans les eaux de certains pesticides (l'atrazine et son métabolite la déséthylatrazine (DEA), la simazine, la cyanazine, l'isoproturon et le diuron) et évalue l'influence de la présence de matière organique ou inorganique dans la matrice d'eau sur l'efficacité de ce traitement.

Des eaux synthétiques, composées à partir d'eau distillée à laquelle a été ajoutée de la matière organique (acides humiques) ou inorganique ($CaCl_2$ ou $CaSO_4$), ont été traitées sur un pilote de nanofiltration durant 96 h. Les taux rétention en pesticides et ceux de leur adsorption sur les membranes ont été calculés et comparés aux résultats obtenus sur une matrice d'eau distillée pure. Une influence du type de membrane et de la présence de la matière humique sur le taux d'abattement de certains pesticides a été constatée. L'influence de la matière inorganique est pratiquement insignifiante.

Mots clés : *pesticides, nanofiltration, membrane, adsorption.*

1 - INTRODUCTION

Le problème de la contamination des eaux par les pesticides et autres micropolluants organiques inquiète de plus en plus les producteurs d'eau potable. La diversité de ces produits et le niveau des concentrations atteint dans les eaux brutes ces dernières années exigent des méthodes d'élimination efficaces qui garantissent en bout de chaîne de traitement des concentrations résiduelles inférieures aux limites maximales fixées par les instances européennes : 0,1 µg/L pour chaque substance prise individuellement et 0,5 µg/L pour le total pesticides plus métabolites (La directive 98/83/CEE). Pour éliminer les pesticides de l'eau, plusieurs techniques sont utilisées, seules ou en association, avec plus ou moins de succès.

Le charbon actif (en grain ou en poudre) élimine très bien les composés non polaires, mais sa capacité d'adsorption diminue pour les pesticides polaires. En outre, l'adsorption des pesticides se trouve concurrencée par la matière organique présente dans l'eau et qui a plus d'affinité avec celui-ci (MONTIEL et WELTE, 1997). Ce phénomène diminue l'efficacité des charbons et oblige les utilisateurs à de fréquentes régénérations de ceux-ci.

L'autre technique utilisée est l'oxydation par l'ozone ou l'ozonation couplée au peroxyde d'hydrogène. Les pesticides sont transformés chimiquement par oxydation en de plus petites molécules plus facilement biodégradables. Ce traitement est efficace et facile à mettre en œuvre ; rares sont les molécules qui résistent à cette technique (le lindane par exemple). Mais elle reste difficile à optimiser et peut donner naissance à des sous produits indésirables tels que les bromates et peroxydes (CLERET, 1999), ce qui rend obligatoire la présence

d'un filtre de charbon actif en grain en bon état après cette étape pour affiner le traitement de l'eau produite.

Les difficultés qui viennent d'être citées ont favorisé l'émergence de certains procédés membranaires de filtration dans le domaine de la production de l'eau potable : l'ultrafiltration avec ajout de charbon actif en poudre, l'osmose inverse et la nanofiltration. L'ultrafiltration seule est incapable d'éliminer totalement les pesticides. C'est pour cette raison que depuis quelques années, certaines sociétés ont mis sur le marché un procédé combinant l'ultrafiltration et le charbon actif en poudre pour éliminer les pesticides (DUGUET *et al.*, 1993) ; son principal avantage est la possibilité d'ajuster la dose de charbon actif en fonction des pics de pollution.

L'osmose inverse a été d'abord utilisée dans le dessalement des eaux de mer. Le développement de nouvelles membranes a ouvert des perspectives d'application dans le domaine du traitement de l'eau potable par osmose inverse basse pression et par nanofiltration. En plus de ses capacités d'adoucissement de l'eau, cette dernière peut aussi bien éliminer la matière organique dissoute, que la couleur et certains pesticides (CHIAN *et al.*, 1975). Mais à cause d'une consommation élevée d'énergie, cette technique a vu son essor freiné comme on le verra plus loin dans ce texte.

La nanofiltration est la plus récente des techniques de filtration membranaire. Elle se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Les diamètres des pores, le gonflement de la membrane à l'eau et sa perméabilité sont plus importants qu'en osmose inverse, ce qui favorise le débit (DE WITTE, 1996). Contrairement à l'osmose inverse, la nanofiltration est très sélective par rapport aux solutés, grâce aux deux mécanismes suivants : la convection avec sélectivité par la taille et la solubilisation-diffusion avec sélectivité en fonction de la solubilité du composé à éliminer dans la membrane (RUMEAU, 1995). Actuellement, seul le premier phénomène est exploité, ce qui explique que les gros ions polyvalents sont les mieux retenus par effet chimique et physique et les grosses molécules par simple effet physique (RUMEAU, 1995). Les domaines d'application de la nanofiltration ne cessent de s'élargir. Ainsi, elle est de plus en plus utilisée dans l'adoucissement des eaux, la désulfatation (MANDRA *et al.*, 1993), la rétention des complexes de métaux lourds (RAMAN *et al.*, 1994), l'élimination des couleurs (TAN *et al.*, 1992), de la matière organique naturelle (AGBEKODO *et al.*, 1994) et de quelques polluants organiques tels que les pesticides (DEVITT *et al.*, 1998 ; HOFMAN *et al.*, 1993 ; VANDERBRUGGEN *et al.*, 1998 ; WITTMANN *et al.*, 1998). Son coût plus faible par unité de volume traité et la non nécessité de reminéralisation de l'eau produite favorisent son développement par rapport à l'osmose inverse (DE WITTE, 1996). À ce titre, KOYUNCU *et al.* (2000) ont constaté qu'à une pression de 12 bars et un débit de 350 L/h les besoins en énergie pour des membranes de nanofiltration sont de 2,5 kWh/m^3 alors que pour le même débit et une pression de 18 bars ils sont de 5 kWh/m^3 pour des membranes d'osmose inverse.

L'objet de cette étude est d'évaluer les capacités de deux membranes de nanofiltration à éliminer certains pesticides : l'atrazine et son métabolite la déséthylatrazine (DEA), la simazine, la cyanazine, l'isoproturon et le diuron. L'influence de la matière organique et inorganique sur les performances de ces deux membranes est également étudiée. Les taux d'abattement des pesticides et celui de leur adsorption sur les membranes sont évalués durant quatre jours

d'expérimentations sur un pilote d'essai de nanofiltration dans le but d'essayer d'apporter une contribution à l'explication des mécanismes qui régissent l'élimination des pesticides par nanofiltration.

2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le pilote de nanofiltration est composé d'une pompe (Hydra-Cell), d'un module de séparation (Separation Technology Inc) et d'une cuve en acier inoxydable. Ce pilote a été mis à notre disposition par Anjou Recherche (Centre de recherche de Vivendi à Maisons-Laffitte, France). Il est schématisé sur la *figure 1*.

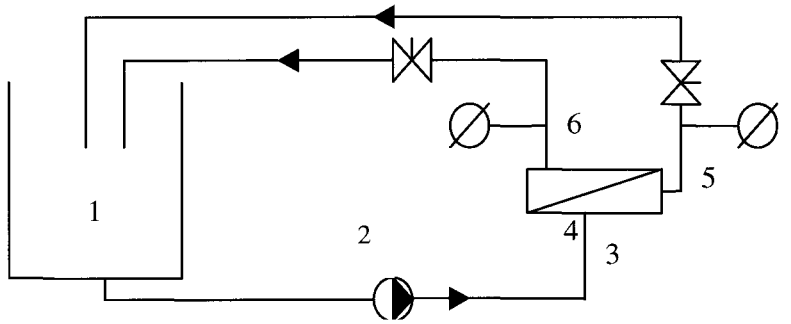


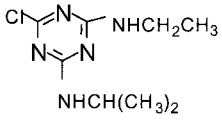
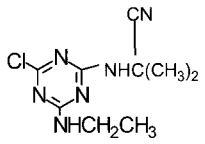
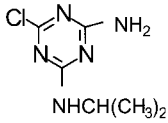
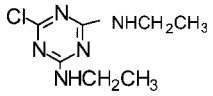
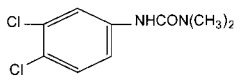
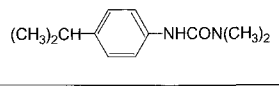
Figure 1 Représentation schématique du pilote de nanofiltration.
1 : cuve ; 2 : pompe ; 3 : alimentation ; 4 : module de séparation ; 5 : concentrat ; 6 : perméat.
Schematic representation of the nanofiltration pilot.
1: feed tank; 2: pump; 3: feed; 4: separation module; 5: retentate; 6: permeate.

Les membranes de nanofiltration testées sont produites par Osmonics Autotrol-France (membrane Desal DK) et par Dow Filmtec Corporation (membrane NF200). Elles sont de la même famille chimique (polyamide) et ont la même structure (composite). Elles ne diffèrent que par leur seuil de coupure qui est compris entre 150 et 300 daltons pour la première et de 300 daltons pour la seconde. Ces caractéristiques techniques sont données par les fabricants. La surface plane de membrane requise par le pilote est de 647,5 cm^2 (35 × 18,5 cm). Les débits de l'alimentation et du perméat ont été fixés respectivement à 67,2 L/h et 1 L/h.

Les standards purs des pesticides étudiés (Atrazine, son métabolite la désethylatrazine (DEA), Simazine, Cyanazine, Isoproturon, Diuron) ont été acquis chez Cluzeau. Quelques caractéristiques physicochimiques de ces pesticides sont résumées dans le *tableau 1*. Des solutions étalons individuelles de 1 g/L de chaque pesticide sont préparées dans du méthanol qualité HPLC (Prolabo) et à partir de ces dernières une solution mélange de travail de 10 mg/L est réalisée.

Tableau 1 Quelques propriétés physicochimiques, formules brutes et développées des pesticides étudiés.

Table 1 *A summary of some physico-chemical properties, empirical and developed formulae for the studied pesticides.*

Nom du produit	Formule brute	Formule développée	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau à 20 °C (mg/L)	log K_{OW}
Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$		215,7	33	2,30
Cyanazine	$C_9H_{13}ClN_6$		240,7	170	2,00
DEA	$C_6H_{10}ClN_5$		187,2	27	1,51
Simazine	$C_7H_{12}ClN_5$		201,7	6,2	2,10
Diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$		233,1	42	2,68
Isoproturon	$C_{12}H_{18}N_2O$		206,3	55	2,25

Pour l'étude de l'influence de la force ionique, des eaux synthétiques sont utilisées. À un volume de 40 L d'eau distillée produite au laboratoire avec un appareil Elix (Millipore), sont ajoutés 500 ppm de $CaCl_2$ (Prolabo) ou bien 775 ppm de $CaSO_4$ (Prolabo). Ces eaux ont été dopées par 1 µg/L de chaque pesticide étudié.

Pour l'étude sur l'influence de la matière organique, une solution contenant 10 g/L d'acides humiques (AH) acquis chez Aldrich et 10 mg/L de pesticides a été préparée et laissée au repos pendant 48 h afin de permettre un contact entre les pesticides et la matière humique. Un volume de 40 L d'eau distillée a été dopé par 4 mL de cette solution (1 µg/L de pesticides et de 1 mg/L d'acides humiques).

Toutes ces eaux ont été traitées pendant 4 jours sur le pilote de nanofiltration. Des volumes de 300 mL sont prélevés régulièrement (4, 24, 48, 72, 96 h) au niveau du perméat, du concentrat et de l'alimentation. Les débits au niveau

de ces trois points sont mesurés à chaque prélèvement. Une compensation de ces volumes prélevés est effectuée par l'ajout de 900 mL, dans la cuve d'alimentation, d'une solution équivalente à la solution initiale après chaque prélèvement.

Ces échantillons sont analysés sur un système SPE/HPLC en ligne composé des éléments suivants :

- HPLC avec trois pompes à aiguilles, un four de colonne et un détecteur à barrettes de diodes Hewlett Packard HP 1090 série *II ;*
- Prospekt (*Programmable On line Solid Phase ExtraKtion Technique*), Spark Holland ;
- SDU (*Solvent Delivery Unit*), Spark Holland ;
- PC Hewlett Packard 486 DX2 66 MHz.

L'extraction des pesticides par le Prospekt se fait sur des cartouches PLRP-S (Varian) de 30 mg, préalablement activées par 5 mL d'acétonitrile de qualité HPLC (Carlo Erba) et 5 mL d'eau de qualité HPLC obtenue au laboratoire sur un appareil Milli-Q (Millipore). Un volume 100 mL d'échantillon est passé à travers la cartouche. Les analytes concentrés sont élués vers une colonne Supelcosil LC - ABZ $^{+}$(Supelco) de 250 mm × 4,6 mm. La phase mobile est composée d'acétonitrile de qualité HPLC (Carlo Erba) et d'eau de qualité HPLC. Le gradient d'élution est de : 85/15 (eau/acétonitrile) à 0 min, 63/37 à 32 min, 50/50 à 45 min pendant trois minutes, 85/15 à 50 min Le débit de la phase mobile est fixé à 1,2 mL/min et la température du four de colonne à 40 °C. La détection se fait à 225 nm pour les triazines et 245 nm pour les phénylurées. Leur identification s'effectue grâce à leur temps de rétention et leur spectre UV.

3 - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous nous sommes intéressés à deux paramètres pour évaluer les performances des deux membranes : taux d'abattement (ou d'élimination) des pesticides par la membrane et le taux de leur adsorption sur la membrane. Leur détermination se fait au moyen des formules suivantes :

$$R(\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \quad (1)$$

où R représente le taux d'abattement des pesticides, Ca et Cp représentent la concentration des pesticides dans la solution d'alimentation et dans le perméat.

$$A(\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_p \cdot Q_p + C_c Q_c}{C_a Q_a}\right) \quad (2)$$

où A représente le taux d'adsorption des pesticides sur la membrane, C et Q représentent respectivement la concentration des pesticides en µg/L et le débit

en L/h, et les indices p, c et a concernant le perméat, le concentrat et l'alimentation.

Les résultats obtenus ont montré que le système s'équilibrait rapidement avec une valeur d'écart à la moyenne sur les valeurs de R (5 échantillons) comprise entre 2 et 4 % pour l'ensemble des pesticides exception faite du diuron pour lequel la faible valeur du taux d'abattement est associée à un écart à la moyenne important (de 12 à 26 %).

Les résultats obtenus avec les différents types d'eaux traitées respectivement avec les deux membranes sont rapportés sur les *figures 2* à *5*.

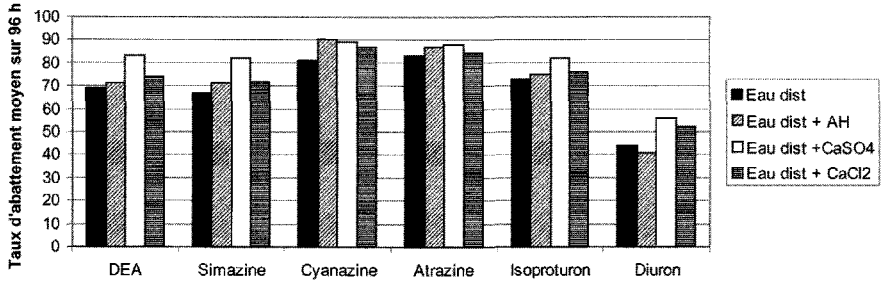


Figure 2 Pourcentages d'abattement (R) obtenus avec la membrane NF200.
Pesticide rejection (R) by the NF200 membrane expressed as percent.

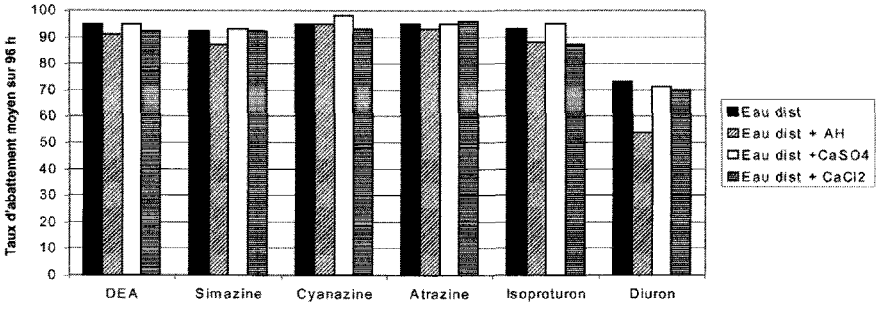


Figure 3 Pourcentages d'abattement (R) obtenus avec la membrane Desal DK.
Pesticide rejection (R) by the Desal DK membrane expressed in percent.

3.1 Comportement dans l'eau ultra-pure

Les abattements R des pesticides étudiés avec cette matrice s'avèrent différents selon la membrane. Ainsi, avec la membrane Desal DK tous les pesticides (sauf le diuron) sont éliminés avec un abattement R supérieur à 90 %. En revanche avec la membrane NF200, la cyanazine et l'atrazine sont éliminés à plus de 80 %, et la simazine, la DEA et l'isoproturon à environ 75 %. Le diuron est le pesticide le plus mal éliminé par les deux membranes : à 70 % avec la Desal DK et 45 % avec la NF200. Les adsorptions des pesticides sur les membranes sont équivalentes dans les deux cas.

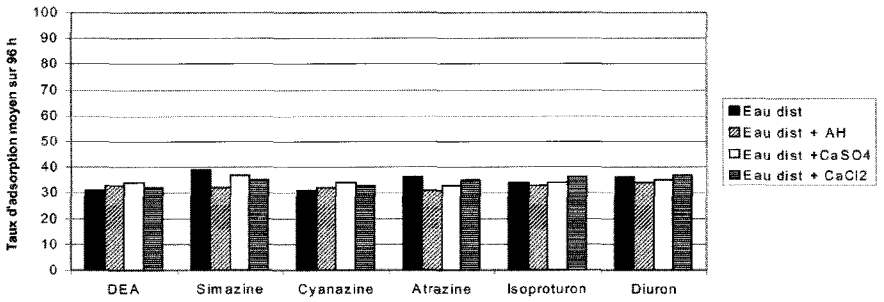


Figure 4 Pourcentages de pesticides adsorbés A sur la membrane NF200.

Pesticide adsorbed (A) on the NF200 membrane expressed as percent.

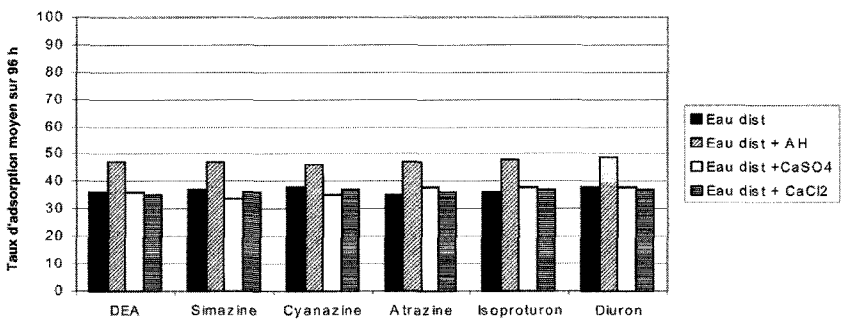


Figure 5 Pourcentages de pesticides adsorbés A sur la membrane Desal DK.

Pesticide adsorbed (A) on the Desal DK membrane expressed in percent.

Avec cette matrice d'eau pure, l'abattement des pesticides ne peut être fonction que des paramètres spécifiques de chaque molécule (solubilité, masse moléculaire, diamètre de Stokes, diamètre molaire équivalent, diamètre équivalent calculé et polarité) et des caractéristiques physiques de la membrane (seuil de coupure et charge électrique). Ainsi, les abattements élevés obtenus avec la membrane Desal DK peuvent s'expliquer par son seuil de coupure plus bas que celui de la membrane NF200. Par ailleurs, avec cette dernière on peut constater une influence plus marquée des caractéristiques moléculaires de chaque pesticide : les molécules ayant le plus grand poids moléculaire (la cyanazine et l'atrazine) sont les mieux éliminées, la DEA, la simazine et l'isoproturon qui ont un poids moléculaire équivalent ont été éliminés dans les mêmes proportions. Les abattements plus faibles du diuron, malgré son poids moléculaire élevé, peuvent s'expliquer par le moment dipolaire élevé de sa molécule et son faible encombrement stérique (VANDERBRUGGEN *et al.*, 1998). Certains auteurs ont signalé que les molécules avec un moment dipolaire élevé sont beaucoup moins retenues par les membranes et que cet effet est indépendant de la charge de la membrane (VANDERBRUGGEN *et al.*, 1999). Ainsi, les deux membranes ayant la même charge négative, leurs comportements sont proches.

3.2 Augmentation de la force ionique

L'influence des sels minéraux introduits sur l'abattement R des pesticides s'est traduite d'une manière différente selon le type membrane. Ainsi, nous avons noté une amélioration de 5 à 15 % de ce facteur avec la membrane NF200 pour tous les pesticides. En revanche pour la membrane Desal DK, très peu de changements ont été notés. Le taux d'adsorption A des pesticides sur les membranes est resté stable pour tous les pesticides sur les deux types de membrane.

L'amélioration des abattements R des pesticides dans le cas de la membrane NF200 est probablement liée à l'effet d'encombrement des pores par les ions sulfates pour des forces ioniques élevées (HOFMAN *et al.*, 1993). En effet, à des concentrations ioniques aussi élevées, il y a, selon YOON *et al.* (1998), une réduction des forces électrostatiques de répulsion intramembranaire qui se traduit par un effet de réduction des tailles effectives des pores et une perméabilité plus faible de la membrane. La cyanazine et l'atrazine sont ici encore les mieux éliminées (de 85 à 90 %) par rapport à la DEA, la simazine et l'isoproturon (de 75 à 80 %). Le diuron reste toujours le plus mal éliminé de tout le lot des pesticides étudiés. On peut conclure de ces résultats que l'élimination des pesticides est quantitativement liée aux caractéristiques physiques des molécules et que la matière inorganique n'influe ici que dans le cas de membrane à larges pores (cas de la membrane NF200) et d'autre part elle n'a aucune influence sur l'adsorption des pesticides sur les membranes.

3.3 Présence de matière organique

Dans le cas où de matière organique est introduite (en l'occurrence, des acides humiques), nous avons noté une amélioration dans le taux d'abattement de certains pesticides avec la membrane NF200 par rapport à la matrice d'eau distillée : la DEA et la simazine, l'atrazine, et l'isoproturon (5 %), la cyanazine (10 %). En revanche, une légère baisse a été observée pour celui du diuron. Avec la membrane Desal DK, nous avons constaté une légère baisse du taux d'abattement de la DEA, la simazine et l'isoproturon (5 %), une forte baisse pour le diuron (20 %) et aucun changement pour la cyanazine et l'atrazine. Le taux d'adsorption des pesticides sur les membranes a augmenté uniformément sur la membrane Desal DK pour tous les pesticides de l'ordre de 10 %. Seule l'atrazine et la simazine ont vu leur taux d'adsorption légèrement diminué dans le cas de la membrane NF200.

Les acides humiques sont des substances hydrophobes avec un poids moléculaire élevé et sont peu solubles dans l'eau. Leur structure est constituée par un grand nombre de groupements fonctionnels (AGBEKODO *et al.*, 1994). Les pesticides, et notamment les triazines, s'adsorbent facilement sur de telles molécules aussi bien par physisorption (liaisons faibles) que par chimisorption (liaisons ioniques) et forment des macromolécules (AGBEKODO *et al.*, 1996). La congestion stérique et la densité de ces pseudo-complexes sont élevées, ce qui a amélioré l'élimination de certains pesticides avec la membrane NF200 (aux larges pores) en accentuant les effets d'exclusion stérique et de répulsion électrostatique, mais sans augmenter l'adsorption. Pour la membrane Desal DK, l'augmentation de l'adsorption des pesticides sur la membrane a engendré un plus grand passage de ces molécules vers le perméat par diffusion à travers la membrane. Ceci a influé négativement sur l'abattement de certaines d'entre elles, en fonction de

leur taille : les plus grosses molécules ont subi le moins de changement. Le diuron ne se lie pas aux acides humiques, son taux d'abattement n'a subi aucun changement avec une membrane à larges pores (NF200) mais une plus grande adsorption sur la membrane à pores plus étroits (Desal DK) a favorisé sa diffusion vers le perméat. L'influence de la matière organique et plus spécialement les acides humiques sur l'élimination des pesticides étudiés est fonction de la structure de la molécule et du seuil de coupure de la membrane.

4 - CONCLUSION

Les deux principaux mécanismes qui régissent le processus d'élimination des pesticides par nanofiltration sont la répulsion (stérique et électrostatique) par la membrane et l'adsorption sur la membrane. Ce dernier phénomène doit être minimisé au maximum car son augmentation influence négativement le taux d'élimination des pesticides en favorisant le passage de ces derniers vers le perméat par diffusion à travers la membrane.

Par ailleurs, l'élimination des pesticides par nanofiltration est davantage favorisée par la fraction des matières organiques de poids moléculaire élevé telles que les acides humiques. L'influence de la matière inorganique ($CaCl_2$ et $CaSO_4$), quant à elle, est plus importante avec la membrane aux larges pores qui a été étudiée.

Enfin, la nanofiltration n'élimine pas totalement les pesticides étudiés notamment le diuron. C'est pourquoi nous préconisons de l'associer à un autre procédé de traitement tel que la filtration sur CAG afin de garantir une eau de qualité respectant les normes. Une telle association serait bénéfique pour une chaîne de traitement, car la nanofiltration peut protéger un filtre CAG vis-à-vis des matières organiques naturelles et prolonger sa durée de vie.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AGBEKODO K., LEGUBE B., COTE P., BOURBIGOT M.M., 1994. Performance de la nanofiltration pour l'élimination de la matière organique naturelle : essais sur l'usine de Méry-sur-Oise. *Revue des Sciences de l'Eau*, 7, 183-200.

AGBEKODO K., LEGUBE B., DARD S., 1996. Atrazine and simazine removal mechanisms by nanofiltration: influence of a natural organic water concentration. *Wat. Res*, 30, 11, 2535-2542.

CHIAN E.S.K., BRUCE W.N., FANG H.H.P., 1975. Removal of pesticides by reverse osmosis. *Environmental Science & Technology*, 9, 1, 52–59.

CLERET D., 1999. L'élimination des pesticides. *TSM*, 2, 54-56.

DE WITTE J.P., 1996. La nanofiltration, une technique alternative de dessalement. *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 189, 28-30.

DEVITT E.C., DUCELLIER F., COTE P., WIESNER M.R., 1998. Effects of natural organic matter and the raw water matrix on the rejection of atrazine by pressure -

driven membranes. *Wat. Res*, 32, 9, 2563-2568.

DUGUET J.P., F. BERNAZEAU J.P., BRUCHET A., 1993. Occurrence of pesticides in natural waters and removal during drinking - water treatment processes. *Proceedings XIXst International Water Suply Association Congress and Exhibition "water and the environment": a commun cause*. Budapest, 2-8 Oct 1993, 1-5.

HOFMAN J.A.M.H., NOIJ T.H.M, SCHIPPERS J.C., 1993. Removal of pesticides and other organic micropolluants with membrane filtration. *Water Supply*, Vol. 11, Amesterdam, 101-111.

KOYUNCU I., TURAN M., TOPACIK D., ATES A., 2000, Application of low pressure nanofiltration membranes for the recovery and reuse of dairy industry effluents, *Wat. Sci. Tech,* 41, 1, 213-221.

MANDRA V., ANSELME C., DANIEL L., 1993. Place de la nanofiltration dans une chaîne de traitement d'eau. *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 161, 54-58.

MONTIEL A., WELTE B., 1997. L'affinage de l'eau par filtration sur charbon actif en grains. Les contraintes imposées par cette étape de traitement. *Sources et Ressources*, 4, 25-30.

RAMAN L.P., CHERYAN M., RAJAGOPALAN N., 1994. Consider nanofiltration for membrane separations. *Chem. Eng. Prog.*, 90, 3, 68-74.

RUMEAU M., 1995. La nanofiltration : principes, performances et applications. *Informations Chimie*, 373, 93-98.

TAN L., SUDAK R.G., 1992. Removing color from a groundwater source. *Research and Technology*, January, 79-87.

VANDERBRUGGEN B., SCHAEP J., MAES W., WILMS D., VANDECASTEELE C., 1998. Nanofiltration as a treatement method for the removal of pesticides from ground waters. *Desalination*, 117, 139-147.

VANDERBRUGGEN B., SCHAEP J., WILMS D., VANDECASTEELE C., 1999. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 156, 29-41.

WITTMANN E., CÖTE P., MEDICI C., LEECH J., TURNER A.G., 1998. Treatment of a hard berehole water containing low levels of pesticides by nanofiltration. *Desalination*, 119, 347-352.

YOON S.H., LEE C.H., KIM K.J., FANE A.G., 1998. Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production. *Wat. Res.*, 32, 7, 2180-2186.