

## Traitement des eaux de piscine par le procédé électro-physique

A. LEGROS (\*)

G. DECOSTER (\*)

F. EDELINNE (\*\*)

J. HISSEL (\*\*)

E.J. NYNS (\*\*\*)

### 1 — Généralités sur le traitement des eaux de piscine

Les objectifs de tout procédé de traitement de régénération d'une eau polluée sont de lui restituer ses qualités chimiques et physiques (par exemple de clarté) ainsi que ses qualités originelles bactériologiques (aseptie). Ce résultat est obtenu en extrayant hors du milieu liquide les contaminations, qu'elles soient minérales ou organiques, qu'elles soient dissoutes, colloïdales ou en suspension. Dans le cas particulier du traitement des eaux de piscine, le procédé doit non seulement clarifier et stériliser l'eau mais il doit en plus lui conférer un pouvoir stérilisant ainsi qu'un pouvoir algicide pour y empêcher le développement des algues.

Les caractéristiques d'un bon traitement des eaux de piscine sont donc :

1. L'obtention d'une épuration efficace de l'eau : l'utilisation d'un procédé combiné de flocculation et de filtration placé sur la boucle de recyclage (fig. 1) permet de répondre au mieux à cet objectif.

2. L'obtention d'un pouvoir stérilisant et algicide dont les caractéristiques doivent être :

- une bonne efficacité bactériologique ;
- une stabilité à moyen terme ;
- une modification très faible et si possible nulle des qualités organoleptiques de l'eau ;
- un pouvoir corrosif aussi faible que possible de manière à préserver les installations ;
- la préservation du confort des utilisateurs.

Le chlore, le brome et leurs composés qui sont les produits les plus utilisés pour le traitement des eaux de piscine, permettent en général une bonne épuration et une bonne stérilisation mais, même, aux faibles concentrations utilisées dans les piscines privées, ils se révèlent souvent inconfortables et corrosifs.

### 2 — Le procédé électro-physique

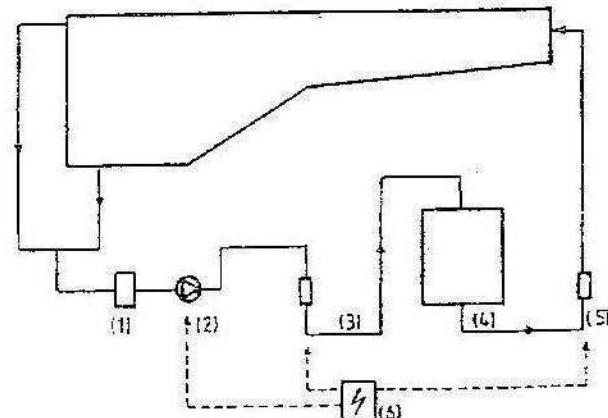
L'originalité du procédé électro-physique pour atteindre ce double objectif de clarification et de stérilisation rémanente, non corrosive et non irritante, réside dans l'utilisation d'ions de cuivre et d'argent libérés par électrolyse d'une anode métallique.

En effet, d'une part la clarification de l'eau est assurée par la flocculation de molécules de cuivre engendrée par une partie des ions de cuivre, suivie de la rétention dans un filtre à sable du floculat et des matières qui y sont adsorbées ou qui sont entraînées par lui.

La stérilisation rémanente et l'action algicide sont assurées par une action synergique entre, d'une part les ions de cuivre résiduels à la concentration de 0,5 à 1 mg par litre à la sortie du filtre à sable et, d'autre part, les ions d'argent libérés également par électrolyse en aval de ce même filtre à la concentration de 1 à 10 µg par litre.

Les concentrations en ions de cuivre et d'argent présents dans l'eau de la piscine répondent aux normes de qualité alimentaire des eaux. Les ions de cuivre et d'argent à ces concentrations ne sont ni irritants ni même transformables en produits irritants. Ils ne confèrent à l'eau aucune propriété organoleptique inconfortable.

Enfin, l'absence de produits oxydants dans l'eau de la piscine ou de gaz corrosifs dans l'air ambiant font que le bâtiment et l'installation se trouvent dans une ambiance saine et se conservent normalement.



1. Préfiltre.
2. Electro-pompe.
3. Batterie d'électrodes de cuivre.
4. Filtre à sable.
5. Batterie d'électrodes d'argent.
6. Tableau électrique de commande et de régulation.

Fig. 1 : Schéma d'une épuration efficace de l'eau de piscine.

(\*) SWIMART France, 15, rue des Champs, 92600 Asnières.

(\*\*) CEBEDEAU, Liège, Belgique.

(\*\*\*) Unité de Génie Biologique, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique.

### Description et fonctionnement

La figure 1 situe les équipements principaux d'une installation de traitement d'eau de piscine suivant le procédé électro-physique et plus particulièrement :

1. Le préfiltre ;
2. L'électro-pompe ;
3. La batterie d'électrodes de cuivre située en amont du filtre ;
4. Le filtre à sable ;
5. La batterie d'électrodes d'argent située en aval du filtre ;
6. Le tableau électrique de commande et de régulation.

Après préfiltration (1) pour débarrasser l'eau de piscine des grosses particules en suspension et passage par l'électro-pompe (2) qui assure son mouvement, l'eau passe par la batterie des électrodes de cuivre (3), se charge en ions de cuivre libérés par électrolyse et transforme immédiatement une partie de ces ions de cuivre en hydroxyde de cuivre, engendrant ainsi un phénomène de floculation. Cette floculation entraîne par occlusion et/ou adsorption les particules fines contenues dans l'eau ainsi que les substances organiques que celle-ci contient.

Les flocons d'hydroxyde de cuivre, chargés d'impuretés sont non seulement arrêtés par le filtre (4) mais en plus augmentent substantiellement (de manière déterminante) son efficacité de filtration. L'autre partie des ions de cuivre « passe » le filtre.

L'eau passe ensuite sur la batterie d'électrodes d'argent (5) et s'y charge en ions d'argent libérés par électrolyse.

Il en résulte qu'en tout endroit, tant de la piscine que de la boucle de recyclage, et en particulier dans le filtre, les ions de cuivre et d'argent sont présents simultanément.

L'armoire de commande et de contrôle (6) assure non seulement l'alimentation et le contrôle des équipements, mais surtout la régulation électronique des électrolyses de façon à obtenir toujours le meilleur équilibre entre le phénomène local de floculation et le phénomène général de stérilisation.

### 3 — Aspects physico-chimiques du procédé électro-physique

#### 3.1 — Introduction

Le procédé électro-physique élimine donc les impuretés de l'eau par floculation et filtration. La floculation résulte de l'hydrolyse en hydroxyde de cuivre d'une partie des ions de cuivre libérés de l'anode métallique dans l'eau par électrolyse. Le précipité floconneux formé est retenu dans le filtre à sable.

L'autre partie des ions de cuivre qui demeure en solution et « passe » le filtre, ainsi que les ions d'argent libérés également d'une anode métallique par électrolyse en aval du filtre, confèrent à l'eau de piscine un pouvoir stérilisant et algicide et ce, d'une manière synergique, le pouvoir stérilisant et algicide des ions de cuivre et d'argent, présents simultanément étant de loin supérieur à la somme de ceux obtenus par ces ions séparément.

Sur le plan physico-chimique, on peut distinguer plusieurs phénomènes et plus particulièrement :

- la production des ions de cuivre ;
- la transformation des ions de cuivre ;
- l'élimination des impuretés au cours de la floculation ;

— la filtration ;

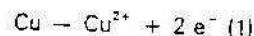
— la production des ions argent.

Principaux ouvrages consultés : HARTKORN, 1965 ; HARTKORN, 1969 ; HARTKORN, 1971 ; ROVEL, 1974 ; REIS et al., 1979 ; STUMM and MORGAN, 1981.

#### 3.2 — Production des ions de cuivre divalents : Cu<sup>2+</sup>

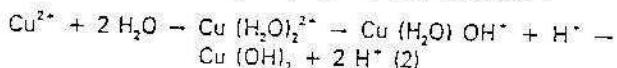
##### 3.2.1 — Electrolyse

Les ions de cuivre divalents ou ions cuivriques, Cu<sup>2+</sup> sont libérés à l'anode par électrolyse selon la réaction :



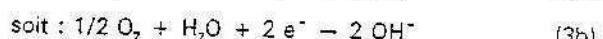
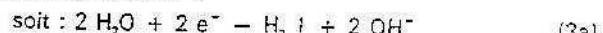
Ce phénomène obéit à la loi de Faraday. Celle-ci stipule que chaque équivalent-gramme d'ions ainsi produits requiert une quantité de courant égale à 96 500 Coulombs (ou 1 Faraday). Dans le cas du cuivre, ceci signifie que le passage de 1 Faraday par la batterie d'électrodes libère 31,773 g d'ions de cuivre, Cu<sup>2+</sup>.

Ces ions de cuivre, Cu<sup>2+</sup>, réagissent avec l'eau dans un double phénomène d'hydratation et de réaction acide-base que l'on dénommait hydrolyse, selon les réactions :

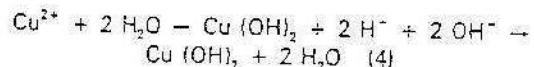


Ces réactions acidifient l'eau par libération d'ions hydrogène.

Mais pendant ce temps, les réactions suivantes sont possibles à la cathode :



Ces deux réactions ont en commun la libération d'ions hydroxyles. La prise en considération globale des réactions 1, 3a et 3b entraîne que la production d'un ion de cuivre, Cu<sup>2+</sup>, est associée à la libération de 2 ions hydroxyles, OH<sup>-</sup>. L'apparition d'ions hydroxyles, OH<sup>-</sup>, en quantité stoechiométriquement liée à la production d'ions de cuivre, Cu<sup>2+</sup>, a l'avantage de neutraliser l'acidité produite par l'hydrolyse de l'ion de cuivre, Cu<sup>2+</sup>, soit :

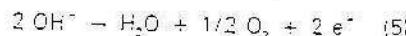


Ces phénomènes d'électrolyse se passent sous une différence de potentiel très basse de l'ordre de quelques volts à peine y compris la chute ohmique, sans aucun danger pour l'homme.

##### 3.2.2 — Phénomènes liés et conséquence

En réalité, on constate qu'un Faraday ne produit pas autant d'ions cuivriques, Cu<sup>2+</sup>, que ne le prévoit la théorie : une partie du courant est consommée par d'autres phénomènes et en particulier :

— à l'anode : par exemple la libération par électrolyse d'ions cuivreux, Cu<sup>+</sup>, au lieu d'ions cuivriques, Cu<sup>2+</sup> ; ou encore la production d'oxygène, O<sub>2</sub>, selon la réaction :



— à la cathode : par exemple la réduction de cations qui recouvrent celle-ci d'un dépôt ; ou encore la formation de dépôts incrustants. En effet, une partie des ions hydroxyles,

$\text{OH}^-$ , formés à la cathode transforme des ions bicarbonate,  $\text{HCO}_3^-$  en ions carbonates,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ces derniers peuvent précipiter les cations de calcium,  $\text{Ca}^{2+}$ , selon les réactions :



$\text{CuCO}_3$  n'est pas insoluble mais bien un complexe soluble du cuivre.

Ces dépôts durcissent en fonction du temps et augmentent la résistance électrique du circuit d'électrolyse. Il en résulte le besoin d'une différence de potentiel aux bornes du système de plus en plus élevée pour y faire passer la même intensité de courant.

Pour empêcher que le dépôt ne durcisse trop et finisse par bloquer le processus, il suffit d'inverser périodiquement la polarité des électrodes. À chaque inversion du courant, une des électrodes est nettoyée par l'action mécanique de l'hydrogène moléculaire,  $\text{H}_2$ , produit. En effet, l'hydrogène moléculaire,  $\text{H}_2$ , formé à la cathode par électrolyse, pénètre pour une part à l'intérieur du métal, et pour une autre partie demeure adsorbée à la surface de l'électrode. Lors de l'inversion de polarité du courant électrique, l'hydrogène moléculaire retenu sur l'électrode est oxydé et/ou dégagé, entraînant mécaniquement le dépôt qui s'était formé sur cette électrode.

### 3.2.3 — Rendement

On peut définir le rendement comme étant la fraction de la quantité théorique du courant électrique, réellement utilisée pour la production d'ions cuivreux,  $\text{Cu}^{2+}$ . Ce rendement dépend des paramètres de fonctionnement de l'électrolyse tels que l'intensité du courant électrique, la durée entre deux inversions de polarité, les dimensions des électrodes, l'écartement entre celles-ci ainsi que le flux de passage de l'eau.

Pour chaque installation, la valeur de ces paramètres est déterminée en fonction de la nature particulière de l'eau de piscine de façon à obtenir la concentration nécessaire des ions de cuivre pour la moindre consommation d'électricité.

L'obtention et le maintien d'un bon rendement passe par une régulation automatique des paramètres électriques.

### 3.3 — Transformation des ions de cuivre, $\text{Cu}^{2+}$

Les ions de cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$ , libérés par électrolyse sont soumis aux lois de formation possible de complexes et/ou de composés peu solubles.

C'est ainsi par exemple, que les ions cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$ , peuvent, dans un premier temps, réagir avec l'eau pour former un complexe selon la réaction (2) rappelée ici :



Le complexe monoréciaire,  $\text{Cu(OH)}^+$  peut mûrir et donner naissance à un complexe binucléaire hydroxylé,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ , ou encore former un hydroxyde  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Ce dernier précipite car la concentration en ions cuivreux,  $\text{Cu}^{2+}$ , libérés par électrolyse, dépasse les produits de solubilité des composés cuivreux peu solubles.

En présence de carbonates, d'autres composés peuvent apparaître, selon la composition de l'eau et la concentration totale en espèces chimiques cuivreuses. Par exemple, il peut y avoir formation d'un carbonate basique insoluble de formule  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Dans la plupart des eaux, les ions cuivreux forment, avec le carbonate, un complexe de carbonate de cuivre soluble (réaction 7).

Pratiquement, pour une eau de piscine donnée, et dans des conditions données d'électrolyse, il s'établit un équilibre entre les ions de cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$ , bactéricides et tous les composés cuivreux dont la présence est possible dans le complexe donné, en particulier les formes insolubles telles que l'hydroxyde cuivreux,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , qui engendrent la flocculation.

Une fois ces conditions d'électrolyse établies par l'expérience, une régulation automatique est mise en place, qui concilie à la fois les impératifs de la flocculation et du pouvoir stérilisant.

### 3.4 — Elimination des impuretés au cours de la flocculation

Il existe deux processus fondamentaux d'élimination des impuretés au cours de la flocculation : d'une part, la coagulation par adsorption, d'autre part, la coagulation par balayage. Les matières organiques présentes dans l'eau, s'y trouvent le plus souvent à l'état dispersé, sous forme colloïdale. Les colloïdes sont des agglomérats portant une charge électrique généralement négative qui leur confère un certain potentiel électrique responsable de la répulsion électrostatique qui s'exerce entre particules. Ce potentiel électrique est caractérisé par une de ses valeurs caractéristiques : le potentiel zéta.

Le processus classique de coagulation dit par adsorption utilise les charges positives de cations coagulants ajoutés au milieu par ailleurs, pour annuler le potentiel zéta des impuretés à l'état dispersé. Il s'ensuit que ces particules, impuretés et flocculats, peuvent s'agglomérer en ensembles plus importants, mettant à profit les forces d'attraction de Van der Waals. Ces gros aggrégats sédimentent et peuvent être séparés du milieu aqueux par filtration.

De nombreux essais ont cependant indiqué que ce mécanisme classique ne s'applique pas au cas présent. En effet :

- la clarification s'améliore avec l'augmentation du pH, c'est-à-dire dans des conditions dans lesquelles le nombre de cations coagulants diminue ;

- la clarification n'implique pas la réduction du potentiel zéta des particules colloïdales.

Il s'agit donc plutôt de la coagulation par balayage ou entraînement au cours de laquelle la formation d'un flocculat, ici d'hydroxyde de cuivre,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , piège et entraîne mécaniquement par occlusion les colloïdes en suspension.

Une caractéristique très intéressante de cette deuxième forme de coagulation est que son efficacité est indépendante des proportions relatives des partenaires en présence. On peut donc introduire dans le système une quantité constante de réactif indépendante de la quantité de colloïdes à entraîner. Il s'ensuit une grande stabilité de fonctionnement sans régulation ni ajustement compliqués. Le dosage en réactif n'influence que la taille des flocons formés et le filtre doit donc être conçu en conséquence.

### 3.5 — Filtration

Le système de filtration utilisé se compose d'un compartiment supérieur de flocculation, surmontant un filtre à masse filtrante. L'eau arrive tangentielle dans le dôme répartiteur et y crée des turbulences. L'eau franchit ensuite le répartiteur, ralentit et passe ensuite dans une zone calme avant de rejoindre la couche filtrante.

La masse filtrante est composée de deux couches superposées de sable de granulométrie différente : une couche de sable avec une granulométrie de 1 à 1,4 mm, d'une hauteur de 20 à 40 cm, dite de support et supportant une couche de sable avec une granulométrie de 0,2 à 0,4 mm et d'une hauteur de 80 cm. La vitesse de filtration se situe aux environs de 20 m par heure.

Les flocons les plus gros sont retenus à la surface du sable, tandis que les petits flocons et les espèces cuivreuses solubles entrent dans la masse filtrante. Cette masse filtrante joue vis-à-vis des microflocons le rôle de flocculateur et il se forme sur les grains de sable un dépôt d'hydroxyde cuivreux,  $\text{Cu(OH)}_2$ , évoluant vers sa forme déshydratée, l'oxyde de cuivre,  $\text{CuO}$ , ce qui donne progressivement une couleur verte à l'ensemble.

L'eau sortant du filtre ne contient plus que les ions de cuivre solubles. Ainsi le filtre se charge-t-il d'une quantité importante de composés cuivreux. On peut tenir un raisonnement identique pour les ions d'argent. Le filtre présente donc, entre autres, un pouvoir stérilisant important.

### 3.6 — Production des ions d'argent

La libération des ions d'argent se fait par électrolyse à partir d'une anode métallique et suit les mêmes lois et règles que la libération des ions de cuivre. La concentration des ions d'argent mis en solution, ne dépasse pas le produit de solubilité des composés que les ions d'argent monovalents forment avec les autres ions en solution et qui sont peu solubles, tels que le chlorure d'argent,  $\text{AgCl}$ . L'espèce argent monovalent reste donc dans l'eau sous sa forme ionique,  $\text{Ag}^+$ , qui est aussi sa forme la plus bactéricide.

### 3.7 — Points particuliers

Le bon fonctionnement du procédé électro-physique dépend d'abord du dimensionnement de ses différents éléments constitutifs et ce, en tenant compte de la nature particulière de l'eau de chaque piscine ainsi que de la concentration optimale des ions cuivreux,  $\text{Cu}^{2+}$ , émis par électrolyse. Cette concentration doit être telle qu'elle permette d'obtenir des flocons d'une taille optimale par rapport aux caractéristiques du filtre. Une concentration trop élevée forme des flocons trop gros qui sont pratiquement totalement retenus en surface. Il en résulte le colmatage accéléré du filtre. Au contraire, une concentration trop faible en ions cuivreux,  $\text{Cu}^{2+}$ , engendre des flocons trop petits, dont une partie passe le filtre et se dépose au fond de la piscine. La régulation automatique de l'électrolyse permet d'obtenir facilement cette concentration optimale.

En ce qui concerne le pH, l'électrolyse cuivre tend à faire évoluer spontanément le pH de l'eau de la piscine vers les conditions les plus favorables à la flocculation. En conséquence, sauf pour des eaux très dures, le pH se stabilise spontanément à des valeurs de l'ordre de 7,8 à 8,0.

## 4 — La stérilisation de l'eau de piscine par les ions de cuivre et d'argent

### 4.1 — Introduction

Les ions de cuivre et d'argent sont deux espèces chimiques qui sont depuis longtemps reconnues pour leurs propriétés désinfectantes et utilisées comme telles dans bon nombre de procédés industriels.

Les procaryotes, c'est-à-dire les bactéries et les algues bleues (cyanophycées) sont généralement les premiers organismes à être affectés par la présence d'ions de métaux lourds dans leur milieu de culture. Cette caractéristique est directement liée à leur structure cellulaire très simple.

### 4.2 — Caractéristiques importantes d'une cellule microbienne

Les bactéries sont des êtres unicellulaires dont la dimension varie de 1/10 à 100 microns. La cellule bactérienne se compose essentiellement de cytoplasme, de ribosomes ou atelier de synthèse protéique, d'une zone nucléaire où est stockée l'information génétique, d'une membrane cellulaire qui l'isole de l'extérieur et d'une paroi cellulaire rigide. Chez certaines bactéries, il existe, en outre, une enveloppe gélatineuse ou une capsule qui enrobent la paroi.

La paroi empêche le gonflement des bactéries lorsque celles-ci sont placées dans un milieu hypotonique. Elle est poreuse et permet le passage de la plupart des petites molécules. Elle est constituée de chaînes polysaccharidiques réunies entre elles par de courtes chaînes peptidiques. Sa surface externe est recouverte de lipopolysaccharides.

La membrane cellulaire est composée d'environ 45 % de lipides et de 55 % de protéines. Elle constitue une frontière à perméabilité sélective permettant le libre passage de l'eau, mais le passage dirige des nutriments et des ions métalliques. Les enzymes responsables de la conversion énergétique sont localisés dans la membrane.

Les algues bleues (cyanophycées) sont très semblables aux bactéries dans leur organisation cellulaire à cette différence que la conversion d'énergie résulte cette fois de la photosynthèse.

### 4.3 — Mécanisme d'action des ions de cuivre et d'argent

La littérature rapporte que ces ions métalliques possèdent le pouvoir de désorganiser la cellule à différents niveaux (STERRITT et al., 1980) en bloquant :

- des fonctions enzymatiques ;
- l'information génétique ;
- la synthèse protéique ;
- les mécanismes de conservation d'énergie.

Les fonctions enzymatiques sont bloquées par la fixation irréversible des ions de cuivre et d'argent sur les groupes thiol,  $-SH$ , carboxyles,  $-COOH$ , et aminés,  $-NH_2$ .

Des groupements thiol,  $-SH$ , se rencontrent par exemple dans les protéines et notamment les enzymes, contenant des acides aminés tels la cystéine. L'ion d'argent peut se combiner avec ces groupements thiol,  $-SH$  et former des mercaptides d'argent selon la réaction (8).



dans laquelle  $E$  symbolise une enzyme.

Ces mercaptides inhibent la fonction normale de l'enzyme en modifiant sa conformation tridimensionnelle (VALLÉE et al., 1972 ; PLUMB, 1976).

Les mécanismes vitaux de conservation d'énergie peuvent être inhibés par la fixation des ions de cuivre ou d'argent sur les flavines mononucléotides (FMN) ou dinucléotides (FAD) de la chaîne respiratoire ou du système de photosynthèse. Chez les procaryotes, ces fonctions vitales sont en effet situées dans la membrane cellulaire et sont donc accessibles aux ions de cuivre et d'argent.

Les ions de cuivre et d'argent peuvent se combiner avec l'acide désoxyribonucléique (DNA) entraînant la perte pour la cellule de son information génétique (EICHHORN, 1966 ; EISINGER et al., 1962 ; MITRA et al., 1978). De la même manière, les ions de cuivre et d'argent peuvent se combiner avec l'acide ribonucléique (RNA) et bloquer de ce fait la synthèse protéique.

Température (°C)	pH	Temps nécessaires pour obtenir 99,9 % de mortalité (min)
5	6,3	837
	7,5	214
	8,7	109
15	6,3	344
	7,5	177
	8,7	100
25	6,3	152
	7,5	86
	8,7	40

(d'après Woodward, 1963)

Tableau I : Influence du pH et de la température sur l'effet bactéricide de l'ion d'argent  $\text{Ag}^+$ , à la concentration de  $30 \mu\text{g l}^{-1}$  sur *E. Coli*.

#### 4.4 — Action bactéricide des ions de cuivre et d'argent

MAC LEOO et al., (cité par HUGO, 1971) rapportent que l'ion de cuivre est毒ique pour la bactérie *Escherichia coli* à partir d'une concentration de  $10^{-7}$  molaire en ions cuivrés,  $\text{Cu}^{2+}$ , soit 6 g d'ions cuivrés,  $\text{Cu}^{2+}$  par litre. WOODWARD (1963) a étudié l'effet bactéricide de l'ion d'argent sur ce même micro-organisme. Cet effet bactéricide se manifeste dès les très faibles concentrations ( $10 \mu\text{g}$  par litre). Il augmente très fortement avec la température et la valeur du pH. L'influence de ces deux paramètres est très clairement mise en évidence dans le tableau I.

Le principal avantage de l'utilisation simultanée des ions de cuivre et d'argent pour la désinfection d'une eau de piscine, réside dans l'effet de synergie qui est obtenu par rapport aux effets bactéricides de ces deux métaux pris séparément. En effet, l'effet bactéricide des ions de cuivre à la concentration de 1 mg par litre (1 ppm) et de l'ion d'argent à la concentration de  $10 \mu\text{g}$  par litre sur la bactérie *Streptococcus faecalis* (mise en collection aux Etats-Unis sous le n° ATCC 6569) est de dix fois supérieur à la somme des effets bactéricides de ces deux ions métalliques aux concentrations indiquées.

#### 4.5 — Action algistatique et algicide des ions de cuivre et d'argent

Différents composés cuivrés ont été utilisés pour contrôler la croissance des algues dans les eaux. De nombreux travaux mettent clairement en évidence l'efficacité remarquable de l'ion de cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$ , en tant que produit algicide (DERBY and TOWNSEND, 1953 ; MALONEY and PALMER, 1956). FITZGERALD (1963) démontre que l'ion de cuivre est toxique pour les algues, qu'il se trouve sous forme soluble ou sous forme insoluble. Ce même auteur trouve que l'ion de cuivre est toxique pour les diatomées (mises en collection aux Etats-Unis sous le n° Wis. 1134), pour *Geotrichum echinulata* (Wis. 1052) et pour *Anabaena circinalis* (Wis. 1038), respectivement aux concentrations suivantes : 0,4 - 0,5 et 0,1 mg par litre. L'observation de cultures secondaires de ces mêmes algues montre de plus que ces concentrations ont un effet algicide et non algistatique. L'effet algistatique de l'ion de cuivre sera obtenu pour des concentrations en ions de cuivre inférieures aux concentrations germicides pour les micro-organismes.

L'action algicide de l'argent a été étudiée par FITZGERALD (1967). Une concentration de  $50 \mu\text{g}$  d'ions d'argent,  $\text{Ag}^+$ , par litre, sous forme de nitrate d'argent, permet d'inhiber la croissance de l'algue *Chlorella pyrenoidosa* (Wis. 2005), avec une concentration initiale en cellules de 300 000 cellules par ml. L'utilisation combinée des ions de cuivre et d'argent pour la prévention du développement des algues dans les réservoirs d'eau, a été préconisée par STEPANEK et al. (1960). Le développement des algues dans des piscines pilotes de 1 m<sup>3</sup> a été inhibé pendant plus de 10 mois de fonctionnement en continu, par l'action combinée des ions de cuivre à la concentration de 1 mg par litre et d'argent à la concentration de 5  $\mu\text{g}$  par litre.

Par contre, l'absence de traitement par les ions de cuivre et d'argent entraîne un développement d'algues dans ces mêmes installations pilotes endéans les 10 jours. Une synergie dans l'action algicide des ions de cuivre et d'argent, bien que non démontrée, est fortement probable.

#### 4.6 — Les ions de cuivre et d'argent au sein du procédé électro-physique

##### 4.6.1 — Action dans l'eau de piscine

Le procédé électro-physique permet de maintenir dans l'eau de piscine des concentrations en ions de cuivre de l'ordre de 0,5 à 1 mg, et en ions argent, de l'ordre de 2 à 10  $\mu\text{g}$  par litre. Ces concentrations permettent en premier lieu de prévenir tout développement d'algues dans la piscine, et provoquent un effet bactériostatique immédiat sur les germes cibles suivants : coliformes, streptocoques, staphylocoques, *Pseudomonas*.

Quelque nettement moins rapide que celle des oxydants, l'action bactéricide a également été mise en évidence sur ces mêmes germes. Il est à remarquer par ailleurs que cette action bactéricide est nettement moins dépendante de la concentration en matière organique que celle de ces mêmes oxydants, d'où une plus grande stabilité.

##### 4.6.2 — Action du filtre à sable

Lors du traitement d'une eau de piscine par le procédé électro-physique, le sable du système de filtration voit sa composition chimique se modifier radicalement par rapport au sable original. En effet, les grains de sable absorbent des

molécules d'hydroxyde de cuivre, Cu(OH)<sub>2</sub>, et des ions d'argent, Ag<sup>+</sup>.

Des études effectuées pendant près d'un an sur les filtres d'une piscine publique de 560 m<sup>3</sup>, très largement fréquentée

(2 à 3 nageurs par m<sup>3</sup> et par jour), ont démontré que le système de filtration du procédé électro-physique arrête la totalité des streptocoques, des staphylocoques, des coliformes et des *Pseudomonas* qui s'y présentent en amont.

### Références bibliographiques

- [1] DERBY R.L., and TOWNSEND F.W., *Water Sewage Works*, 100 (1953), 211.
- [2] EICHHORN G.L., CLARK P. and BECKER E.D., *Biochemistry*, 5, 1 (1966), 245.
- [3] EISINGER J., SHULMAN R.G. and SZYMANSKI B.M., *J. Chem. Phys.*, 36 (1962), 1721.
- [4] FITZGERALD G.P. and FAUST S.L., *Appl. Microbiol.*, 11 (1963), 345.
- [5] FITZGERALD G.P., *Water Sewage Works*, (1967) 185.
- [6] HARTKORN K.H. « Abwasserreinigung auf kleinen Flächen ». IFAT-J. Die Chemische Produktion (mai 1965).
- [7] HARTKORN K.H. « Neue Technologien bei der Reinigung von Abwässern ». Oesterr. Abwasser Rundschau - Wasserwirtschaftsgung (1971) 47.
- [8] HARTKORN K.H., *Physik Abwasser Städtehygiene*, 11 (1969).
- [9] HUGO W.B., « Inhibition and Destruction of the Microbial Cell ». Academic Press, New York, 1971.
- [10] MALONEY T.E. and PALMER C.M., *Water Sewage Works*, 103 (1956), 509.
- [11] MITRA R.S., and BERNSTEIN I.A., *J. Bacteriol.*, 133, 1 (1978), 75.
- [12] PLUMB R.C., *J. Chem. Education*, 53, 3 (1976), 189.
- [13] REIS A., KIRKMAIER N., und SCHÖBER M. « Wasserentkeimung durch anodische Oxidation ». Von Wasser, 1979, pp. 153-156.
- [14] ROVEL M., Journées Information Eaux, 1974.
- [15] STEPANEK M., CHALUPA J., MASNOVA L., POKORNY J., and SVEC J., Scientific Papers from Institute of Chemical Technology. Faculty of Technology. Fuel and Water, 4, 2 (1960), 375.
- [16] STERRITT R.M., and LESTER J.M., *Sci. Total Environ.*, 14 (1980), 5.
- [17] STUMM W., and MORGAN J.J., « Aquatic Chemistry », John Wiley, 2nd ed., New York, 1981.
- [18] VALLEE B.L., and ULMER D.D., *Ann. Rev. Biochem.*, 41, (1972), 91.
- [19] WOODWARD R.L., *J. Am. Water Works Assoc.*, (1963), 881.

### Résumé

A. LEGROS, G. DECOSTER, F. EDELINNE, J. HISSEL, E.-J. NYNS : Traitement des eaux de piscine par le procédé électro-physique.

Le procédé électrophysique de traitement des eaux de piscine permet, par une mise en œuvre adéquate d'ions cuivre (II) et argent (I), d'atteindre un double objectif de clarification et de stérilisation rémanente, non corrosive et non irritante.

Les aspects physico-chimiques des principaux phénomènes impliqués dans ce procédé sont exposés : (1) la production des ions de cuivre, (2) la transformation des ions de cuivre, (3) l'élimination des impuretés au cours de la flocculation, (4) la filtration et (5) la production des ions d'argent.

L'article présente également une revue bibliographique concernant l'interaction des ions cuivre (II) et argent (I) sur les cellules microbiennes. L'action bactéricide et algicida de ces deux éléments est plus particulièrement étudiée.

Le procédé électrophysique ne confère à l'eau aucune propriété organoleptique inconfortable. Sa régulation électronique et le caractère rémanent de ses agents stérilisants le rend particulièrement bien adapté au traitement des eaux des piscines privées.

### Summary

A. LEGROS, G. DECOSTER, F. EDELINNE, J. HISSEL, E.-J. NYNS : Swimming pool water treatment by electrophysical process.

By bringing copper (II) and silver (I) into adequate operation, the electrophysical process for swimming pool water treatment, allows to reach a duble objective : clarification of water and sterilisation with remanent, non corrosive and non irritating agents.

The main physico-chemical aspects of the process are exposed : (1) production of copper ions, (2) transformation of copper ions, (3) elimination of impurities during flocculation, (4) filtration and (5) production of silver ions.

The paper also proposes a literature review concerning the interaction of copper (II) and silver (I) on microbial cells. Bactericidal and algicidal effects are specially presented.

The electrophysical process don't confer any uncomfortable property to the water. With its electronical regulating system and the stability of its sterilizing agents, it appears to be a very able process for private swimming pool water treatment.