

N° Série :...../2006

Université Mohamed Kheider – Biskra



Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur
Département d'Hydraulique

THESE

Présentée pour obtenir le Diplôme de **Doctorat en Sciences en**

Hydraulique

Option: SCIENCES HYDRAULIQUES

Par

Saâdia GUERGAZI

Thème

Influence de la minéralisation sur l'action d'oxydants vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles

Soutenue le:13/04/2006 devant la commission d'examen

Jury:

Président :	BOUTARFAIA. Ahmed	Professeur	Univ. Biskra
Examineurs :	DJABRI. Larbi	Professeur	Univ. Annaba
	BOUDOUKHA. Abderrahmane	Maître de Conférence	Univ. Batna
Rapporteur :	ACHOUR. Samia	Maître de Conférence	Univ. Biskra

Les réactifs oxydants les plus couramment mis en œuvre dans le traitement et l'épuration des eaux sont les halogènes et particulièrement le chlore et ses dérivés, l'ozone et le permanganate de potassium.

Parmi ces quatre oxydants, le chlore a constitué pendant très longtemps l'oxydant universel. Son usage courant dans de nombreuses chaînes de production d'eaux potables est d'utiliser le chlore à différents niveaux du système et notamment :

- Pour l'oxydation de la micropollution organique ou minérale.
- Pour son rôle désinfectant qui est en fait sa fonction primordiale.
- Pour son effet bactériostatique dans le réseau de distribution, effet assuré par le maintien d'un résiduel de désinfectant.

L'universelle utilisation de ce réactif a connu une ombre en 1974, lorsque certains chercheurs (Rook, 1974 ; Bellar et Lichtenberg, 1974) ont établi que la chloration engendrait de faibles doses d'haloformes et de trihalométhanes par réaction du chlore sur des matières organiques principalement naturelles. L'inquiétude portait particulièrement sur le chloroforme soupçonné d'être cancérigène.

La suite des recherches a mis rapidement en évidence que la chloration conduit à la formation d'autres sous-produits de désinfection et que certains d'entre eux pouvaient être mutagènes.

L'inquiétude grandissante sur la chloration a conduit à rechercher un traitement de substitution. De ce fait, sans condamner le chlore qui conserve des propriétés désinfectantes intéressantes à cause de son pouvoir rémanent, il est certain que les autres oxydants connaissent un regain d'intérêt depuis quelques années (Doré, 1989). Parmi ces derniers, l'ozone est un excellent oxydant qui permet de désinfecter l'eau, d'oxyder le fer et le manganèse, d'améliorer les qualités organoleptiques de l'eau et d'oxyder la matière organique (N'diongue et al, 1990). Mais ce procédé est relativement coûteux (10 à 14 fois plus cher que le chlore), son pouvoir rémanent est faible et donne naissance aux bromates en présence des bromures dans l'eau présentant ainsi des risques de toxicité à long terme (Fielding, 1996).

En ce qui concerne le bioxyde de chlore, son pouvoir de désinfection est nettement supérieur à celui du chlore, son utilisation n'entraîne pas la formation de substances organohalogénés, mais les chlorates et les chlorites formés dans certaines conditions sont responsables, en raison de leur toxicité potentielle, d'une certaine restriction dans son utilisation. Enfin, le permanganate de potassium est utilisé généralement pour éviter la croissance des algues et pour oxyder le fer et le manganèse en solution dans l'eau. Son action vis-à-vis du fer et du manganèse est plus efficace que celle du chlore.

Parmi les composés organiques susceptibles de réagir avec les réactifs oxydants, les composés organiques simples et en particulier les composés aromatiques à substituant hydroxyles tels

que le phénol et le résorcinol, ont fait l'objet de nombreuses études au laboratoire (Merlet et al, 1982 ; De Laat et al, 1982 ; Merlet, 1986 ; Doré, 1989), tant en ce qui concerne l'aspect fondamental (cinétique, mécanismes), qu'en ce qui concerne l'incidence des réactions sur les autres étapes de traitement et inversement. On trouvera aussi les composés organiques azotés, parmi lesquels, nous pouvons considérer deux types de molécules fréquemment rencontrées dans les eaux naturelles puisqu'elles représentent des constituants des cellules vivantes. Ce sont d'une part des acides aminés et d'autre part les bases puriques et pyrimidiques impliqués dans la structure de l'ADN et l'ARN. Il faut souligner que depuis ces dernières années, la mesure des composés azotés dans les filières de traitement d'eau potable revêt un nouvel intérêt (Le Cloirec et al, 1983 ; Gillian et al, 1988 ; Dossier-Berne et al, 1996 ; Drabik et al, 2001; Shang et al, 2000 ; Shang et Blatchley, 2001).

L'étude de leur réactivité vis-à-vis des oxydants peut donc contribuer à mieux comprendre l'action des oxydants sur les microorganismes (bactéries, virus,...) lors de la désinfection.

En effet, leur présence à la sortie des stations de traitement peut constituer un potentiel élevé en réviviscence bactérienne du fait de leur aptitude à la biodégradation, de même qu'ils peuvent représenter une source de production de sous-produits organiques mutagènes par réaction avec certains oxydants tel que le chlore.

Quand aux substances humiques aquatiques, elles sont considérées comme une partie importante de la matière organique des eaux de surface, les chercheurs se sont attachés, plus récemment à étudier le comportement de ces composés vis-à-vis des réactifs et des procédés de traitement. En effet, les substances humiques constituent la partie la plus importante des macromolécules dissoutes dans les eaux. Elles peuvent représenter en moyenne 30 à 50% du carbone organique dissous et parfois 90% dans certaines eaux très colorées (Croué, 1987 ; Legube et al, 1990 ; Lefebvre, 1995). La principale difficulté dans l'étude de l'oxydation de ces composés est que leur structure est encore très mal connue. Toutefois, leur partie aromatique plus ou moins importante, selon les auteurs peut permettre d'envisager que les substances humiques se comporteront vis-à-vis des oxydants d'une façon similaire à celle observée avec des composés aromatiques simples dont les réactions sont mieux connues (Croué, 1987).

L'objectif général de notre travail est d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité de deux oxydants puissants, le chlore et le permanganate de potassium vis-à-vis d'une gamme assez variée de structures organiques simples et complexes dissoutes dans des milieux de minéralisation variable. Divers paramètres réactionnels pourront être observés (pH, temps de réaction de l'oxydant, taux d'oxydant à introduire).

L'application d'un couplage chlore / permanganate de potassium sur les composés organiques testés sera également examiné.

Pour atteindre cet objectif, cinq chapitres sont présentés au cours de ce travail et ayant pour objectif global la possibilité d'évaluer l'incidence de la minéralisation des eaux sur la réactivité du chlore et du permanganate de potassium vis-à-vis de différentes classes de composés organiques testées sous des conditions expérimentales bien contrôlées.

Le premier chapitre a pour but de faire le point sur l'état des connaissances en matière oxydante et désinfectante des eaux par le chlore. Notre étude bibliographique des travaux qui ont été effectués sur la chloration s'intéressera aux propriétés physico-chimiques du chlore, à la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique et minérale et cela après un recensement des substances organiques couramment présentes dans les eaux à potabiliser et ayant une réactivité importante vis-à-vis de la chloration. Nous décrirons également la pratique de la chloration, procédé largement utilisé à travers le monde et en particulier en Algérie. Nous nous intéresserons enfin à la formation de sous produits organiques de la chloration des eaux et en particulier à la formation de dérivés organohalogénés.

Le second chapitre est une étude expérimentale ayant pour objectif de déterminer et de comparer les potentiels de consommation en chlore vis-à-vis de composés aromatiques simples. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'effet de la minéralisation totale des eaux sur la réaction chlore/ composés aromatiques substitués. Pour mener à bien notre étude, les essais expérimentaux ont été conduits sur des solutions synthétiques de phénol et de résorcinol dissous dans l'eau distillée puis dans des eaux souterraines minéralisées. Quelques essais ont été également réalisés en considérant un autre composé aromatique substitué non phénolique, l'aniline. Les essais de chloration de ce chapitre sont réalisés sous des conditions contrôlées (taux de chloration, temps de contact et pH). L'étude est poursuivie par l'examen de l'effet de quelques éléments minéraux (azote ammoniacal, bromures, chlorures et sulfates) ayant une influence sur la réactivité du chlore/matière organique.

Le troisième chapitre a pour objectif d'apporter une contribution à la connaissance de l'effet de la minéralisation sur la chloration des composés azotés. Dans un premier temps, nous allons observer l'évolution de cette réactivité en fonction de différents paramètres réactionnels (taux de chloration, temps de contact et pH) en considérant diverses structures d'acides aminés dissous en eau distillée et en eaux minéralisées. La réaction du chlore avec les acides aminés tels que l'alanine, la phénylalanine et la tyrosine sera mise en évidence par le suivi de la consommation en chlore total et celui de la formation des chloramines.

Dans un deuxième temps, notre étude est abordée sous l'angle de la détermination de la réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques tels que la cytosine, l'uracile et la guanine, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées, en tenant compte des mêmes paramètres réactionnels que pour les acides aminés. La réactivité des bases puriques et pyrimidiques vis-à-vis du chlore est appréhendée également par le suivi de l'aromaticité des structures étudiées ainsi que par l'observation de l'influence de la présence de certains éléments minéraux spécifiques tels que l'azote ammoniacal, bromures, chlorures et sulfates.

Le quatrième chapitre s'intéresse à la chloration des substances humiques, il a le même objectif que les chapitres cités préalablement et sous l'influence des mêmes conditions expérimentales. Ce chapitre présente ainsi l'effet de la présence des éléments minéraux inhibiteurs de la réaction de chloration (chlorures et sulfates). Il en est de même pour l'incidence de la présence des sels métalliques (fer, manganèse et aluminium) sur la réaction chlore/substances humiques.

La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'application du procédé de chloration à différentes eaux de surface algériennes de caractéristiques physico-chimiques variables. Nous nous intéresserons également à la corrélation qui pourrait exister entre la charge organique, notamment de type humique, la composante minérale et les consommations en chlore par ces eaux.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la réactivité du permanganate de potassium vis-à-vis de la matière organique dans des milieux de minéralisations variable, suivi par une combinaison chlore/permanganate de potassium.

Nous présenterons ainsi une brève étude bibliographique relative au permanganate de potassium, à son utilisation en traitement des eaux et à sa réactivité vis-à-vis des grandes classes de composés organiques.

L'étude expérimentale portera sur les mêmes composés organiques que ceux examinés dans les chapitres relatifs à la chloration. Elle a pour objectif d'observer l'incidence de l'utilisation du permanganate de potassium sur la réactivité de la matière organique simple et complexe.

Cette partie expérimentale est consacrée aux essais d'oxydation par le permanganate seul puis combiné au chlore. Différents paramètres réactionnels seront variés ou contrôlés au cours de ces essais (taux d'oxydant, pH, temps de contact et minéralisation du milieu).

Enfin, une application du procédé d'oxydation par le permanganate de potassium seul puis couplé au chlore sur des eaux de surface algériennes sera étudiée.

I.1. Introduction

Les normes vis-à-vis de la qualité de l'eau potable, devenant de plus en plus contraignantes, conduisent les traiteurs d'eau à optimiser non seulement l'étape de clarification mais aussi les traitements d'affinage de l'eau. Quant aux étapes d'oxydation, les oxydants chimiques tels que Cl₂, ClO₂, O₃ ont une place privilégiée (Lefebvre, 1995).

En effet, il est bien connu aujourd'hui, que le chlore est l'oxydant et /ou le désinfectant le plus utilisé dans le domaine du traitement des eaux potables. Son pouvoir oxydant / désinfectant est excellent, mais malheureusement il entraîne la formation de sous produits toxiques en présence de la matière organique (Doré 1989).

Les sous produits de la chloration les plus connus sont les trihalométhanes (THM), ils constituent également un critère de choix important pour l'oxydant chlore.

Après quelques rappels sur les caractéristiques physico-chimiques du chlore, le présent chapitre a pour but de présenter succinctement quelques travaux de certains chercheurs sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique et l'incidence de la composante minérale des eaux de surface à potabiliser ainsi que les effets toxiques du chlore sur la santé humaine.

I.2. Propriétés physico-chimiques du chlore

Le chlore est un produit corrosif et dangereux en raison des quantités à mettre en œuvre, à manipuler et à stocker lors du traitement des eaux. Son utilisation impose l'observation de règles de sécurité assez strictes.

I.2.1. Chimie du chlore

Le chlore destiné à la désinfection se retrouve normalement sous l'une des trois formes suivantes : Chlore gazeux, hypochlorite de sodium ou hypochlorite de calcium. Les réactions chimiques induites par le chlore gazeux, l'hypochlorite de sodium et l'hypochlorite de calcium sont les suivantes :

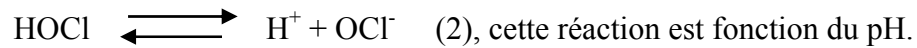
a) *chlore gazeux*

Le chlore gazeux est rapidement hydrolysé dans l'eau pour donner de l'acide hypochloreux (HOCl) selon la réaction suivante (Gonzalez et al, 1996) :



Il est à noter que l'addition du chlore gazeux dans l'eau diminue le pH, car cela entraîne la formation d'un ion hydrogène (Doré 1989 ; Gonzalez et al, 1996).

L'acide hypochloreux est un acide faible (un pK_a environ de 7.50), ce qui signifie qu'il se dissocie légèrement en ion hydrogène et hypochlorite, tel que le montre l'équation 2.



Quand le pH se situe entre 6.50 et 8.50 la dissociation demeure incomplète et les deux espèces (HOCl et OCl^-) sont présentes jusqu'à un certain point (White, 1992).

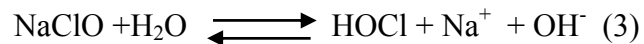
Ainsi un pH élevé favorise la libération d'ions hypochlorites, OCl^- . Lorsque la concentration de chlore libre est de quelques (mg/l), comme c'est le cas dans le traitement des eaux à potabiliser et que le pH est situé entre 6 et 10, la réaction (2) est incomplète dans ces conditions, il y'a coexistence de HOCl et de OCl^- .

Notons que, plus l'eau est alcalinisée et plus l'équilibre se déplace dans le sens d'apparitions des ions ClO^- .

b) Hypochlorite de sodium

De manière générale, l'hypochlorite de sodium est une autre forme de chlore dont l'utilisation présente moins de dangers que le chlore gazeux. Il se présente habituellement sous forme d'une solution aqueuse dont la teneur en chlore est de 5 à 15% (White, 1992).

En solution dans l'eau, l'hypochlorite de sodium (eau de javel) produit la réaction suivante :



Cette équation montre que l'ajout d'hypochlorite de sodium dans l'eau entraîne la formation de l'acide hypochloreux comme dans le cas de l'hydrolyse du chlore gazeux (équation 1) mais provoque une légère remontée du pH.

Contrairement à l'hydrolyse du chlore gazeux l'ajout de l'hypochlorite de sodium dans l'eau produit un ion hydroxyle qui fait augmenter le pH (Doré, 1989 ; Gillis, 2001).

Le chlore libre est dit actif sous la forme HOCl, ClO^- , Cl_2 et c'est surtout sous cette forme qu'il sera consommé par les composés réducteurs de l'eau.

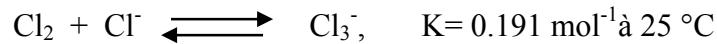
L'acide hypochloreux a une action désinfectante environ 100 fois plus forte que les ions hypochlorites, son efficacité sera d'autant plus élevée que le pH sera bas (Ellis, 1991). En pratique, il est souhaitable que celui-ci soit compris entre 6.50 et 8.0.

En réalité, en dehors des espèces très largement majoritaires que nous venons de voir (HOCl et ClO^-), d'autres espèces intermédiaires seraient susceptibles de se former dans

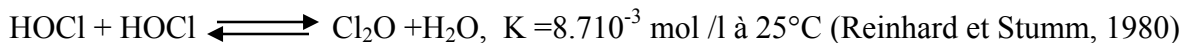
certaines conditions dans les solutions aqueuses de chlore (Morris et al, 1992 ; Reinhard et Stumm, 1980), ce sont :



La formation de l'ion trichlorure est thermodynamiquement possible selon Zimmermann cité par Merlet (1986).



L'intervention de Cl_2O , fréquemment cité, est également possible suivant :

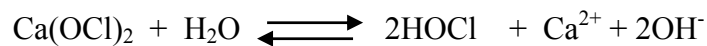


c) *Hypochlorite de calcium*

On fabrique l'hypochlorite de calcium à partir du précipité issu de la dissolution de chlore gazeux dans une solution d'oxyde de calcium (chaux vive) et d'hypochlorite de sodium.

L'hypochlorite de calcium granulaire du commerce contient habituellement 65% de chlore disponible. Cela signifie que 1,50 g de ce produit renferme l'équivalent d'un gramme de chlore (Doré, 1989 ; White, 1992).

L'équation suivante illustre la réaction qui a lieu entre l'hypochlorite de calcium et l'eau.



D'après cette équation, on voit que l'addition d'hypochlorite de calcium dans l'eau produit elle aussi de l'acide hypochloreux, de manière similaire à l'hydrolyse du chlore gazeux et d'hypochlorite de sodium (équations 1 et 3). Comme dans le cas de la solution d'hypochlorite de sodium, cet ajout entraîne la formation d'ions hydroxyles qui font augmenter le pH de l'eau (White, 1992).

I.2.2.Méthodes de dosage du chlore

Le chlore résiduel des eaux est souvent analysé par la méthode volumétrique ou iodométrique. Cette méthode implique un milieu très acide (pH compris entre 3 à 4) en introduisant des ions iodure, puis en dosant l'iode libéré par le thiosulfate de sodium. Ce qui permet le dosage du chlore sous forme Cl_2 . Les résultats correspondent donc à des équivalents oxydants (HOCl , ClO^-) que l'on exprime en mgCl_2/l (Rodier, 1996). Elle représente une méthode de base en comparaison avec les autres méthodes d'analyse telles que la méthode par absorptiométrie, ampérométrie, potentiométrie, chimiluminescence et chromatographie. Ces dernières méthodes permettent l'analyse de faibles concentrations en

oxydants résiduels et sont largement influencées par les interférences liées à la nature de l'eau (turbidité, couleur, pH, oxygène dissous ainsi que par la présence des nitrites, fer, manganèse et matières organiques) (Doré, 1989 ; Franck, 2002).

Deux autres méthodes sont basées sur les dérivés d'oxydation et couramment mises en œuvre. Ce sont la méthode à la DPD (diéthyl-p-phényldianine) et la méthode à l'orthotolidine (Afnor, 1987).

I.3.Principales applications de la chloration

I.3.1.Application de la chloration dans le traitement des eaux potables

Les installations de production d'eau potable utilisent surtout le chlore comme désinfectant. Il a toutefois été constaté qu'en vertu de ses capacités oxydantes, il peut servir à d'autres fins, dont voici quelques exemples (Leclerc, 2003) :

- Eliminer les goûts et odeurs désagréables des eaux.
- Prévenir la croissance d'algues dans les ouvrages de la station et notamment les filtres
- Enlever le fer et le manganèse de l'eau.
- Détruire le sulfure d'hydrogène
- Maintenir la qualité de l'eau dans le réseau de distribution.
- Eliminer l'azote ammoniacal.
- Favoriser la floculation par déstabilisation des particules colloïdales et désinfecter partiellement l'eau avant la décantation (Merlet, 1986).

I.3.2.Avantages et inconvénients du chlore

Le chlore présente de nombreux avantages qui contribuent à répandre son usage dans l'industrie de la production d'eau potable. Il possède notamment les avantages suivants :

- Il inactive de manière efficace une vaste gamme d'agents pathogènes courants.
- Il laisse dans l'eau un résidu facilement mesurable et dont le suivi est aisé.
- Il est économique.
- Il a plus d'une fois fait ses preuves et contribué au succès du traitement.

Les inconvénients du chlore sont les suivants:

- Le chlore réagit avec de nombreux composés organiques et inorganiques naturellement présents dans l'eau pour former des sous produits de désinfection (SPD) indésirables.

- Les risques associés à l'usage du chlore, surtout en ce qui concerne le chlore gazeux. Il nécessite des précautions particulières et la planification de mesures d'urgence.
- Des doses élevées de chlore peuvent faire en sorte que l'eau ait un goût et une odeur désagréable.

I.3.3. Pratique de la chloration en Algérie

Dans la pratique de la chloration, il y'a lieu de distinguer entre l'utilisation du chlore gazeux et des hypochlorites.

Le chlore gazeux est souvent utilisé dans les usines importantes alors que l'hypochlorite de sodium est utilisé dans le cas de petites installations. Chaque type de chlore nécessite des appareillages particuliers et demande des conditions de mise en oeuvre et précautions d'entretien bien précises.

Au niveau des stations de traitement, la chloration est effectuée selon le type d'eau à distribuer aux consommateurs, les taux de chlore utilisés sont directement liés à la qualité de l'eau brute à traiter et en particulier à la concentration en matière organique et /ou matières minérales réactives vis-à-vis du chlore en particulier les substances azotées.

En Algérie, la chloration est l'unique méthode pratiquée à partir de l'hypochlorite de sodium (eau de javel) ou plus rarement de chlore gazeux, telle que la station de traitement des eaux de barrage de Ain Zada (Sétif), des eaux de barrage de Hammam Ghrouz (Constantine), des eaux de barrage de Keddara (Alger)...etc. Les taux de chlore utilisés sont directement liés à la qualité de l'eau brute à traiter et en particulier à la concentration en substances azotées. En Algérie, l'appréciation de l'efficacité du traitement est subordonnée à un personnel encore insuffisamment expérimenté, de sorte que les dosages sont généralement ceux définis par les constructeurs de station (1 à 5 mg/l en pré-chloration et 1 à 2 mg/l en post-chloration) d'une façon générale (Achour, 2001).

S'il s'agit d'une eau souterraine, la chloration des eaux de consommation est effectuée en une seule étape, l'appareillage de mise en oeuvre pour la désinfection de l'eau est très simple.

Au niveau du réservoir, il y'a généralement un bac de mise en solution. Dans le cas où il y'a une injection directe dans le réseau, la chloration est effectuée par des pompes doseuses.

Des études faites en Algérie sur des eaux provenant de stations de traitement (Achour, 1992 ; Merakeb et Hafid, 1991) indiquent que les eaux arrivant aux consommateurs présentent souvent un goût désagréable dû à un excès de chlore résiduel et/ou à la

formation de produits de substitution organohalogénés. De même, la teneur en chloroforme dépasse souvent la norme recommandée par l'OMS (Achour et Moussaoui, 1993).

Par ailleurs, une étude faite par Guergazi et Achour (2004) sur la qualité des eaux de consommation de la ville de Biskra, montre également que les teneurs en chlore résiduel des eaux distribuées dans les quartiers de la ville de Biskra et provenant des réservoirs (eaux souterraines) sont très variables, allant de valeurs nulles jusqu'à des valeurs dépassant 2 mg/l. Cette valeur dépasse largement les normes de 0,10 à 0,20 mg/l de chlore résiduel au robinet. En effet, l'absence totale du chlore résiduel pour les différents points est expliqué d'une part par la présence dans le réseau des micro-organismes qui sont fixés aux parois des canalisations et dans ce cas le chlore a pu jouer partiellement son rôle de désinfectant. D'autre part, il peut y avoir la présence de quelques éléments minéraux réducteurs présents dans les eaux et qui ont une forte réactivité avec le chlore. C'est le cas du fer et du manganèse qui ont une réactivité non négligeable vis-à-vis du chlore (Guergazi et Achour, 2004 ; Doré 1989). L'absence de chlore résiduel peut être le fait que la dose du chlore introduit est insuffisante pour que la chloration aboutisse à ses objectifs qui sont, la destruction des micro-organismes et l'oxydation de quelques éléments minéraux et organiques contenus dans le réseau. Par contre, la présence de teneurs résiduelles en chlore atteignant 2 mg/l semble indiquer que les gestionnaires peuvent parfois majorer fortement les doses introduites sans essais préalables en laboratoires.

L'ensemble de ces résultats nous indique qu'en Algérie les doses de chlore sont rarement ajustées à la qualité de l'eau et sont souvent largement majorées. La chloration est pratiquée d'une manière qui n'est pas toujours adéquate et les risques sanitaires en sont les principales conséquences.

I.4. Action bactéricide et virulicide du chlore

L'eau de distribution doit être exempte de tout germe pathogène. Cet impératif microbiologique régi par la législation, nécessite l'emploi d'un désinfectant dans des conditions appropriées (Minear et Gary, 1996).

On admet généralement que la désinfection est l'étape finale d'une chaîne de traitement, où le chlore pénètre à l'intérieur des micro-organismes tels que les bactéries ou les virus et les détruit en inhibant certaines réactions vitales de synthèse.

Plusieurs facteurs environnementaux influencent l'efficacité avec laquelle le chlore désinfecte l'eau y compris la température de l'eau, pH, le temps de contact, le degré de mélange, la turbidité, les substances indésirables et la concentration de chlore disponible (Shang et al, 2000 ; Groupe scientifique sur l'eau, 2004).

D'une manière générale, différentes formes du chlore auraient ainsi un pouvoir biocide inégal selon l'ordre d'efficacité : $\text{Cl}_2 > \text{HOCl} > \text{ClO}^-$ (Shang et Blatchley, 2001; White, 1972). En particulier, il a été montré que l'acide hypochloreux était 80 fois plus actif que ClO^- pour inactiver l'espèce bactérienne *E. coli* et 150 fois plus pour détruire les kystes d'*Entamoeba histolytica* (White, 1992). Ceci est confirmé par les travaux de Ellis (1991) qui montrent que 99% des micro-organismes (*Escherichia coli*, Poliovirus et *Giardia – Lamblia*) sont inactivés par le chlore et cela pour une température comprise entre 5 et 23°C et un pH acide. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'acide hypochloreux (HOCl), grâce à sa faible taille moléculaire et à sa neutralité, peut traverser plus aisément les parois cellulaires que la forme dissociée de ClO^- (Ellis, 1991; White, 1992).

Dans le même contexte, les travaux effectués par Morris et al (1992) ont montré qu'une solution d'hypochlorite de sodium (NaClO) contenant 3,50g de chlore actif est active contre 7 virus dont le très résistant poliovirus. Cette constatation permet de penser que cette solution est active contre le rétrovirus et en particulier contre le virus du sida.

Il a aussi été noté par les travaux d'un GSE (groupe scientifique sur l'eau) (2004) que l'hypochlorite de sodium constitue un excellent décontaminant pour l'eau, le linge et les surfaces.

Cependant, le pouvoir virulicide du chlore libre est encore mal connu, compte tenu de la diversité des virus et de la variation de leur résistance au chlore.

I.5. Action du chlore sur les composés minéraux de l'eau

Parallèlement à ses propriétés désinfectantes et algicides, le chlore conduit également à un grand nombre de réactions chimiques avec les matières minérales présentes dans les eaux à traiter. Compte tenu de leur grande réactivité vis-à-vis du chlore, les ions ammonium et bromure doivent être plus particulièrement considérés.

I.5.1. Azote ammoniacal

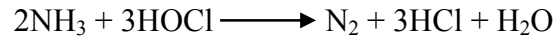
Les réactions du chlore avec l'ammoniac sont rapides et complexes et fonction du pH, du rapport des concentrations du chlore libre appliqué et de l'ammoniac, de la température et du temps de contact (Degrémont, 1989)

En solution aqueuse, l'acide hypochloreux et les hypochlorites réagissent avec l'azote ammoniacal suivant les réactions (Rodier, 1996).

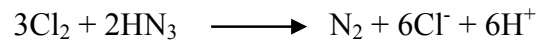


Les deux premières réactions sont réversibles, la monochloramine et la dichloramine ont un certain pouvoir oxydant et désinfectant. Ces composés constituent ce que l'on appelle le chlore actif combiné (Desjardins, 1997).

Pour des taux de chloration suffisamment élevés, la réaction globale d'écrit :



Cette réaction globale nous montre que, par action de HOCl sur NH₃, on peut avoir oxydation et passage de NH₃ à N₂ (azote gazeux). Après ce point, le chlore sera sous forme libre. Si on prend en considération la réaction d'hydrolyse du chlore dans l'eau, on a :



Cette réaction montre un rapport molaire (Cl₂/NH₃) = 1.50 (Rodier, 1996 ; Franck, 2002) et un rapport massique Cl₂/NH₃ = 7.60. Ceci correspond au break point théorique (dégradation totale de l'azote ammoniacal). Celui-ci est représenté sur la figure 1 (Desjardins, 1997).

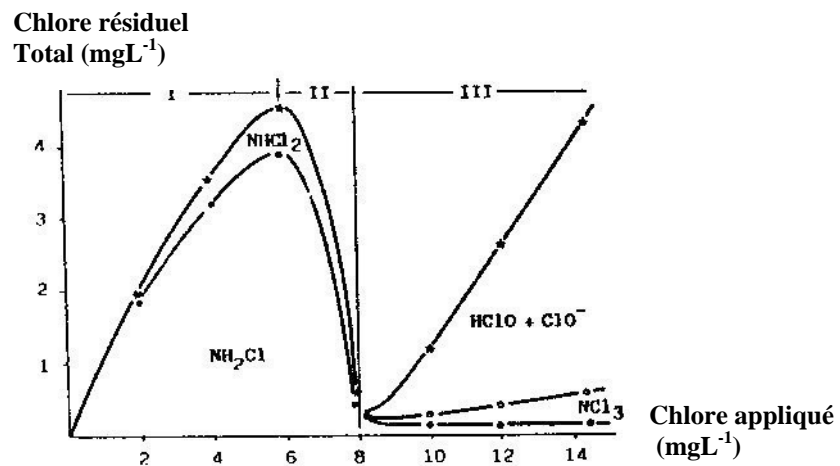
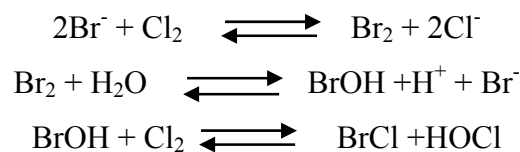


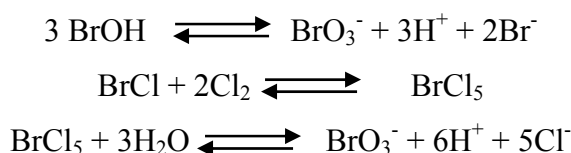
Figure 1 : Courbe du break point (Desjardins, 1997).

I.5.2. Les ions bromures

En présence du chlore, les ions bromures sont oxydés en d'autres entités intermédiaires bromées telles que Br₂, HOBr, BrO⁻, BrCl et BrCl₅ qui sont beaucoup plus réactives dans les réactions d'halogénéation que le chlore. Selon Szabo et Csanyi cités par Ishikawa et al (1986), la réaction de Br⁻ avec Cl₂ se fait en deux étapes :



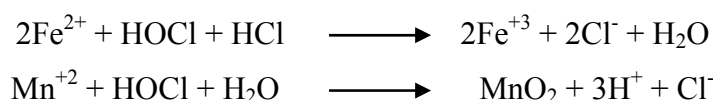
Et



La première étape est favorisée pour un pH entre 6.50 et 7.50 et la deuxième pour un pH un peu plus élevé.

I.5.3. Le fer et le manganèse

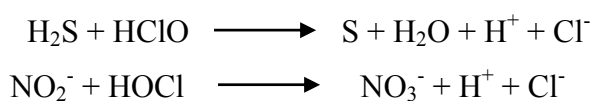
D'après Knocke et al (1990), l'ion ferreux est oxydé en quelques secondes par le chlore libre à pH égal à 6 et à 25 °C, tandis qu'ils ont constaté l'absence d'oxydation en présence de la matière organique colloïdale. En ce qui concerne le manganèse, le chlore l'oxyde lentement Knocke et al (1990), ont remarqué que seulement 10% de manganèse a été oxydé après 120 minutes à pH = 8 et ce avec une dose égale à quatre fois la dose stoechiométrique en chlore. La réaction du fer et du manganèse avec le chlore se fait comme suit.



I.5.4. Oxydation d'autres micropolluants minéraux

D'autres éléments minéraux réagissent rapidement avec le chlore, l'acide hypochloreux en particulier ou l'ion hypochlorite.

Parmi ces réducteurs, on a les sulfures et les nitrites (Merlet, 1986 ; Doré, 1989).



I.6. Action du chlore sur les composés organiques de l'eau

I.6.1. Catégories de la matière organique

La matière organique dissoute des eaux naturelles constitue un milieu très hétérogène, comprenant des molécules à structures très complexes de masse moléculaires élevées mais aussi des composés organiques simples (acides aminés, sucres ...), difficiles à analyser car généralement présents à l'état de traces (Lefebvre, 1995).

Certains auteurs ont fractionné cette matière organique en grandes classes. Les substances humiques ont été définies par Thurman et Malcom (1981) comme la fraction de la matière organique dissoute retenue sur résine XAD8 à pH acide.

La matière organique est généralement définie dans la globalité par les mesures de carbone organique total (COT), de carbone organique dissous (COD) ou encore par l'oxydabilité au permanganate de potassium en milieu acide et chaud.

Le tableau 1 donne les concentrations et les pourcentages relatifs en COD des grandes classes de composés rencontrés dans les eaux naturelles. Il est intéressant de constater que les substances humiques constituent la fraction la plus importante.

Tableau 1: Grandes classes de composés organiques rencontrés dans les eaux naturelles (Thurman et Malcom, 1981).

Composés	Concentrations	% COD
Substances humiques	2 – 10 mg/l	40 – 60
Acides Carboxyliques	100 – 600 µg/l	5 – 8
Acides aminés	300 µg/l	2– 3
Hydrate de carbone	500 µg/l	5 – 10
Hydrocarbures	1 – 10 µg/l	<1
Composés à l'état de traces	ng/l - µg/l	<1

Ce sont en particulier les acides humiques et fulviques qui réagissent avec le chlore et forment des composés organohalogénés. En effet, ces substances possèdent des sites métadihydroxybenzeniques très réactifs avec le chlore. Les réactions peuvent être de différentes natures (Christman et al, 1981 ; Minear et Gray, 1996) :

- Des substitutions halogénées sur les cycles et les chaînes aliphatiques des molécules organiques.
- Des oxydations qui peuvent être couplées aux substitutions.
- Des décarboxylations et des hydroxylations

La chloration des eaux de surface conduit à la production du chloroforme, bromoforme et d'autres THM (Christman et al, 1981 ; Minear et Gray, 1996 ; Achour, 2001).

Pour décrire l'action du chlore sur cette matière organique, il est nécessaire de noter qu'en solution aqueuse et pour des pH voisins de 7, le chlore se trouve essentiellement sous forme d'acide hypochloreux HOCl. Dans cette molécule, la liaison oxygène – chlore est polarisée selon $\text{HO}^{\delta-} - \text{Cl}^{\delta+}$ et l'action du chlore sur les substances organiques conduit à des réactions d'oxydation et d'addition sur les doubles liaisons carbone – carbone, d'hydrogène, de décarboxylation et de polycondensation (Doré, 1989).

Dans les conditions de traitement des eaux potables, l'action prépondérante du chlore sera une attaque électrophile sur les sites de plus forte densité électronique, conduisant directement à des réactions de substitution (Vaudras et Reinhard, 1988a ; 1988b).

I.6.2. Réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques

Les substances humiques sont des composés macromoléculaires naturels, complexes, résultant essentiellement de la polymérisation des composés organiques, lors des processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de la matière végétale et des détritiques animaux qui se déroulent dans les milieux terrestres et aquatiques, suivant des mécanismes lents et complexes (Christman et al, 1981 ; Thurman, 1985).

La littérature sur la réactivité des substances humiques avec le chlore est très abondante. Cette réactivité se traduit par un potentiel de consommation en chlore important, une diminution de couleur et formation des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes (THM) (Croué, 1987 ; Lévesque et al, 2002 ; Xu et al 2001).

Dans ce même contexte, certains chercheurs (Legube et al, 1990 ; Achour, 1992) se sont intéressés aux potentiels de consommation en chlore des substances humiques à moyen et à long terme (24 heures à 72 heures) et ont également montré que ce potentiel est très important. Ces résultats se rapprochent suffisamment des résultats obtenus par la chloration de quelques types d'eaux de surface riches en matière organique (Croué, 1987; Zertal, 1994 ; Guergazi, 1998).

Ces études montrent que la forte réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques fait appel à un mécanisme complexe lié à la présence d'un grand nombre de noyaux phénoliques dans la structure même de ces composés ou bien par la présence de nombreux sites de réactivités différentes qui sont soit présents initialement dans la structure du matériel humique, soit formés au cours de la réaction.

En ce qui concerne la cinétique de consommation en chlore, différentes études (Reckhow, 1984 ; Jadas Hecart, 1989 ; Guergazi et Achour, 1998), montrent que la consommation en chlore par les substances humiques s'effectue grossièrement en deux étapes. Une étape de consommation rapide au cours des premières heures de réactions, suivie d'une étape de consommation plus lente qui peut se prolonger jusqu'à plusieurs centaines d'heures.

Qualls et Johnson (1983) se sont intéressés à la consommation en chlore à court terme (5 minutes) et ont également montré que cette consommation s'effectue en deux étapes. La première très rapide a lieu pendant les 30 premières secondes, la deuxième plus lente se prolonge au-delà de 5 minutes de réaction.

Toutefois, des études comparatives effectuées sur différents acides humiques et acides fulviques (Achour, 1992 ; Zertal, 1994) ont abouti aux mêmes résultats et montrent que plus de 50% du chlore est consommé dans la première étape rapide de la réaction de chlore vis-à-vis du matériel humique.

L'influence du pH sur la consommation en chlore se présente également sous forme de résultats diversifiés.

Qualls et Johnson (1983) indiquent que la demande en chlore au cours des premières minutes de réaction dépend du pH, phénomène qui est expliqué par l'effet antagoniste de la réaction du chlore (HOCl/ClO^-) et celle des sites réactifs avec le chlore, présents avec la variation du pH. Noack et Doerr (1978) signalent que la demande en chlore après 7 heures augmente sensiblement de $\text{pH} = 6$ à $\text{pH} = 9.50$.

Les travaux effectués par Achour (1992) et Guergazi (1998) montrent que cette demande reste toujours forte à $\text{pH} = 7$ mais subit néanmoins une certaine diminution lorsque le pH devient acide au basique.

Enfin, sur la base des données de la littérature, les demandes en chlore des substances humiques extraites d'eaux de surface et les demandes en chlore des eaux de surface riche en matière organique sont généralement du même ordre de grandeur en comparaison avec les substances humiques commerciales (Croué, 1987 ; Doré, 1989 ; Achour et Guergazi, 2002).

I.6.3. Réactivité du chlore vis-à-vis des composés organiques simples non azotés

Parmi les composés organiques simples non azotés et qui sont susceptible de réagir avec le chlore, les composés aromatiques possédant le groupement fonctionnel OH a fait l'objet de quelques études.

En effet, les travaux décrits par Merlet (1986) et Doré (1989), montrent que la chloration de composés organiques simples non azotés, dont le phénol et le résorcinol aboutissent à des potentiels de consommation en chlore importants du fait de la présence du groupement activant OH sur la structure aromatique. Les mêmes résultats ont été trouvés par les travaux de Achour (1992) et Guergazi (1998). Ceci confirme la théorie avancée par De Laat et al (1982) qui suggèrent que la présence d'un tel groupement (OH) sur le cycle aromatique favorise la délocalisation des électrons de substitution et par la suite l'augmentation de la vitesse de réaction de la molécule organique avec le chlore.

En ce qui concerne le suivi de la consommation en chlore en fonction de la variation du temps de contact, il montre que cette consommation est effectuée en deux étapes ; une étape rapide succédant à une autre étape qui apparaît lente et où la vitesse de

consommation en chlore devient faible. Au bout de 2 à 3 heures, la réaction semble pratiquement terminée (Doré, 1989 ; Guergazi et Achour, 1996).

Ces deux étapes peuvent être expliquées par le fait que la réactivité du chlore vis-à-vis des composés organiques engendre plusieurs réactions compétitives se déroulant simultanément. La vitesse de ces réactions dépend entre autres paramètres du taux de chlore et de la nature des espèces organiques et minérales présentes initialement durant la phase de consommation rapide.

Les composés aliphatiques non azotés (alcool, aldéhyde, acide ...) sont relativement inertes vis-à-vis de l'action du chlore.

On observe essentiellement des réactions de substitution en présence d'atomes de carbone possédant des hydrogènes mobiles (Doré, 1989).

Par ailleurs, il faut noter que, de par ses propriétés oxydantes, le chlore est capable d'oxyder les alcools en aldéhydes ou en cétones, susceptibles de réagir de manière similaire. Ainsi les alcools secondaire seraient transformés en cétones (De Laat et al, 1982 ; Merlet, 1986).

Signalons que les données de la littérature sur la chloration des composés oxygénés sont relativement peu nombreuses.

I.6.4. Réactivité du chlore vis -à-vis des composés organiques azotés non humiques

a) Les acides aminés

Les acides aminés sont présents dans les eaux naturelles à de très faibles concentrations, de quelques dizaines à quelques centaines de nmole/l, soit 1 à 10% COD (Thurman, 1985 ; Dossier-Berne et al, 1994). Mais ils ont la caractéristique d'être à la fois biodégradables et consommateurs de chlore. Les acides aminés apparaissent donc comme un paramètre de choix pour évaluer la qualité d'une eau traitée, tant sur le plan de sa stabilité biologique que sur le plan de sa réactivité aux oxydants (Dossier-Berne et al, 1996).

L'action du chlore sur les acides aminés se traduit par la formation de chloramines minérales plus au moins stables. De même, cette oxydation conduit soit à la formation des aldéhydes (rapport molaire Cl_2 /acide aminé faible) soit à la formation des nitriles (rapport molaire Cl_2 /acide aminé élevé) Le Cloirec (1984), Alouini (1987), Hazen et al (1996), et notamment des sous produits organochlorés (De laat et al 1982 ; Benabdessalem et al, 1990).

En ce qui concerne la consommation en chlore des acides aminés, Hureiki (1993) a montré que leur demande en chlore sur 72 heures variait suivant leur nature de 2.50 à 16.50 mgCl_2/mgC , dans le cas des acides aminés libres, et de 2.5 à 4 $\text{mgCl}_2/\text{mg C}$ dans le cas des

acides aminés combinés. Pour ces derniers, la consommation en chlore peut se prolonger sur plusieurs centaines d'heures El Morer (1992). D'après Jadas-Hecart (1989), les acides aminés seraient à l'origine de 20 à 30% du potentiel total de la demande en chlore de l'eau produite par l'usine de Choisy Le Roi à partir de l'eau de la Seine. Ces valeurs sont confirmées par Agbekodo (1994) qui considère que 25% de la demande en chlore de l'eau pourraient être attribués à ces mêmes composés.

Le suivi de la consommation en chlore à long terme pour les acides aminés combinés en fonction du temps de contact selon Dossier-Berne et al (1996) a montré que la courbe de consommation en chlore est divisé en deux parties :

Une première phase de consommation rapide sur 4 heures, appelée demande initiale.

Une phase de consommation lente s'étalant sur plusieurs centaines d'heures ou consommation à long terme. Les acides aminés étant présents dans les eaux essentiellement sous forme combinée, ils réagissent donc lentement vis-à-vis du chlore, contrairement aux acides aminés libres très réactifs.

Les travaux de Kantouch et Abdel-Feteh (1971) et ceux de Shang et al (2000) sur la sérine, la tyrosine, la cystine, l'acide aspartique, la lysine, l'arginine et la glycine, montrent que le chlore réagit très vite sur certains acides aminés alors que sur d'autres composés possédant un hétéro atome, un cycle ou un hétérocycle il pourrait y avoir substitution sur un atome ou même cassure de la molécule.

En série aromatique et par chloration de la tyrosine Kettle (2000), Hazen et al (1996), Winterbour (2002), ont montré que la tyrosine a une forte réactivité vis-à-vis du chlore. Sa demande en chlore à pH neutre est de 11.40 moles/mole. Ils ont aussi identifié la 3-chlorotyrosine et la 3,5- dichlorotyrosine. Ceci a été confirmé par les travaux de Chapman et al (2002) qui montrent qu'à une température de 37°C, pour un taux d'acide hypochloreux compris entre 1 et 30 n mole/l et un temps de contact de 20 minutes l'oxydation des bactéries produit de la tyrosine qui par la suite entre en réaction avec l'acide hypochloreux et forme de la 3 chlorotyrosine et la 3,5 dichlorotyrosine.

Drabik et Naskalski (2001) montrent que l'action de HOCl sur la glycine, la cystine et l'asparagine donne des chloramines et des phénomènes de break point qui dépend de la structure du composé aminé. Les chloramines disparaissent avec l'excès de chlore.

Pour la phénylalanine, Benabdesselam (1987) ainsi que Heller et al (2000), identifient le phénylacétaldéhyde et le phénylacétronitrile comme produits majeurs d'oxydation. L'acide phénylacétique et le benzaldéhyde sont également obtenus. La demande en chlore de la phénylalanine est de 2 moles/mole (Dossier- Berne et al, 1996).

Les travaux de Dossier- Berne et al (1996), Hureiki et Croué (1997) et ceux de Shang et al (2000) sur la chloration des acides aminés soufrés tels que la méthionine, la cystine et la phénylthiourée avec le chlore est relativement importante comme en témoignent les valeurs de demande en chlore (tableau 2). La présence du groupement soufré au sein de la structure est très certainement responsable d'une part importante de la consommation en chlore.

Nous pouvons dire aussi que très peu d'informations sont disponibles sur la nature des sous produits de chloration des acides aminés soufrés. Pour la méthionine, seul le chloroforme, le trichloro-1,1,1 éthane et le dichloroacétonitrile ont été identifiés (Horth, 1991 ; Heller et al 2000). Néanmoins, les résultats présentés dans le tableau 2 ont montré que ce composé est un fort précurseur de TOX (organohalogénés totaux). L'étude qui a été effectuée avec la proline a permis de mettre clairement en évidence la formation des acides dichloroacétique et trichloroacétique. De plus, il est intéressant de noter que quelques chloroacides identifiés présentent un groupement terminal aldéhyde ou nitrile.

Tableau 2 : Potentiels de réactivité avec le chlore des acides aminés soufrés (Hureiki et Croué, 1997 ; Dossier- Berne et al, 1996)

Acides Aminés	Chlore appliqué mg/mg C	Demande en chlore mg/mg C	PFTOX µgCl/mgC
Méthionine	9.40	7.10	80.50
Proline	9.40	6.30	189
Phénylthiourée	20	12.40	2.70

b) Bases puriques et pyrimidiques

Les bases puriques et pyrimidiques sont des bases azotées, partagées en deux séries, entrant dans la composition des nucléotides et leurs polymères. Elles vont conférer aux composés biologiques dont elles font partie des propriétés capitales. Ces bases sont aussi des dérivés oxy ou / et amino de la pyrimidine et purine formant les deux familles de base des nucléotides naturels. Les nucléotides de l'ADN comme ceux de l'ARN ne comportent que quatre de ces bases azotées : deux puriques communes aux deux types d'acides nucléiques (Peter et Anthony 2002).

Les acides nucléiques sont des enchaînements de nucléosides 5'-Phosphates dont l'assemblage est réalisé par une liaison phosphorique. Les deux types d'acides nucléiques sont (hames et al 2000 ; Peter et Anthony 2002) :

-**ADN** (acide désoxyribonucléique) composé de :

- Un ose qui est le 2'-désoxyribose.
- La base est soit l'adénine ou la guanine (bases puriques), soit la cytosine ou la thymine (bases pyrimidiques).

-**ARN** (acide ribonucléique) composé de :

- Un ose qui est le ribose
- La base est soit l'adénine ou la guanine (bases puriques), soit la cytosine ou l'uracile (bases pyrimidiques).

Bien qu'il y'ait peu d'études concernant la réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques, les travaux qui existent à l'heure actuelle (Gould et Hay, 1982; Chapman et al, 2002), indiquent que l'action du chlore sur les bases puriques et pyrimidiques se manifeste par trois types de réactions :

- Des réactions de substitution
- Des réactions d'addition avec formation de chlorhydrine.
- Des réactions d'oxydation.

En fait, l'oxydation des bases puriques et pyrimidiques, peut aller jusqu'à l'ouverture des cycles. Le degré d'avancement de la réaction est fonction du taux de chlore appliqué (Gould et Hay, 1982 ; Gillian et al, 1988). De même, cette oxydation conduit aussi à la formation des composés N - chloro organiques de base d'acide nucléique et des chloramines. Pour les faibles rapports de chlore (Cl/N), il y'a formation de dichloramines. Tandis que pour les forts rapports de chlore (Cl/N) il y'a formation de mono et dichloramines (Shang et al, 2000).

Shang et al (2000) montrent aussi que la formation du break point n'est pas évidente pour les bases puriques et pyrimidiques. De même, la demande en chlore pour les bases puriques telles que la guanine et l'adénine est plus importante que pour les bases pyrimidiques telles que la cytosine et l'uracile (Gould et Hay 1982 ; Shang et al, 2000).

Le suivi de l'évolution de la concentration de la cytosine en fonction du temps de contact (pH = 7, Cl/Cytosine =3), montre que la concentration de la cytosine diminue en fonction du temps de contact, tandis qu'il y'a augmentation dans le chlore total combiné jusqu'à 1 heure. La consommation en chlore est apparue constante mais subit une augmentation après 250 minutes du temps de contact (Gillian et al, 1988).

Shang et al (2000) ainsi que Gillian et al (1988), indiquent que la réaction du chlore avec la cytosine est un processus assez compliqué. Cette complexité est engendrée par la présence d'un groupe amino primaire dans l'hétérocycle aromatique de la structure de la cytosine.

Ils ont identifié la formation de quantités remarquables de chloramines stables tels que la 1-chlorocytosine, 3-chloro cytosine, 5-chlorocytosine et 3,5-dichlorocytosine.

De même, Gillan et al (1988) montrent que la réactivité du chlore vis-à-vis de la cytosine dépend du pH. Elle est maximale pour un pH = 6,50, et subit une diminution pour un pH basique égal à 9. Ils montrent aussi que la consommation en chlore augmente avec l'augmentation du pH. Ceci peut être expliqué d'une part par la forme du chlore à pH voisin de la neutralité qui sera sous forme moléculaire (HOCl) très réactif vis-à-vis des composés organiques. D'autre part, à pH élevé, la molécule de la cytosine subit une dissociation du groupe 2 hydroxy permettant à son tour l'activation de la réaction.

En ce qui concerne la chloration de l'uracile, Gould et Hay (1982) montrent qu'à pH compris entre 7,50 à 8,50 et après 24 heures de temps de contact, la consommation en chlore de l'uracile est comprise entre 80 à 85% du chlore introduit et à une longueur d'onde $\lambda = 274$ nm, il y'a la formation non négligeable de 5-chloro uracile. Par contre, à pH = 10,40, la consommation en chlore est faible.

De même, les travaux de Watts et al (1982), de Gould et al (1984) ainsi que Achour (2001), montrent qu'au cours de la chloration de l'uracile la réactivité de cet hétérocycle azoté est assez faible et peut être comparée à celle d'un cycle aromatique désactivé. Toutefois, des réactions de substitution ont été évoquées par identification de la chloro-5-uracile pour des taux de chlore assez faible ($\text{Cl}_2/\text{uracile}$ de l'ordre de 1). Notons que, ce produit de substitution ne serait pas le produit ultime de la réaction.

Quant aux travaux de Shang et al (2000), ils ont porté sur la chloration de solution de bases puriques et pyrimidiques à différents taux de chlore. Le break- point n'apparaît pas clairement et une quantité non négligeable de chlore libre est détectée dans le cas de la cytosine et l'uracile. Leurs demandes en chlore se sont avérées plus faibles que celle de la guanine et pour laquelle le chlore libre n'est détecté que pour les forts taux de chloration.

En comparant les résultats de la chloration de l'uracile et de la cytosine, ces mêmes auteurs concluent que le groupement aminé exocyclique de la cytosine était plus réactif que l'azote hétérocyclique vis-à-vis de la réaction de substitution par le chlore. Cet aspect est en rapport avec la formation importante de composés organiques N-chlorés. Assimilés aux chloramines, ils ont pu être déterminés par titration, par la méthode DPD/FAS. Ce groupement azoté exocyclique de la cytosine pourrait assez facilement subir un clivage menant ainsi à la formation de chloramines minérales. Il est intéressant de dire que cette étude est en accord avec les résultats trouvés par Gould et Hay (1982).

I.7. Incidence de la composante minérale sur la chloration de la matière organique

Comme nous l'avons décrit précédemment (Cf I.5), le chlore agit sur différents composés présents dans l'eau. Il réagit tout d'abord très rapidement avec certaines substances oxydables (sels de fer, manganèse et nitrites...) pour former des composés oxydés et des chlorures dont le pouvoir désinfectant est nul. La quantité de chlore consommé, dans ce cas constitue la demande immédiate (Doré, 1989).

En présence d'ammoniaque et de certains composés organiques azotés, il forme des chloramines ou chlore combiné. Ces chloramines sont peu désinfectantes et donnent des goûts désagréables à l'eau (schéma 1).

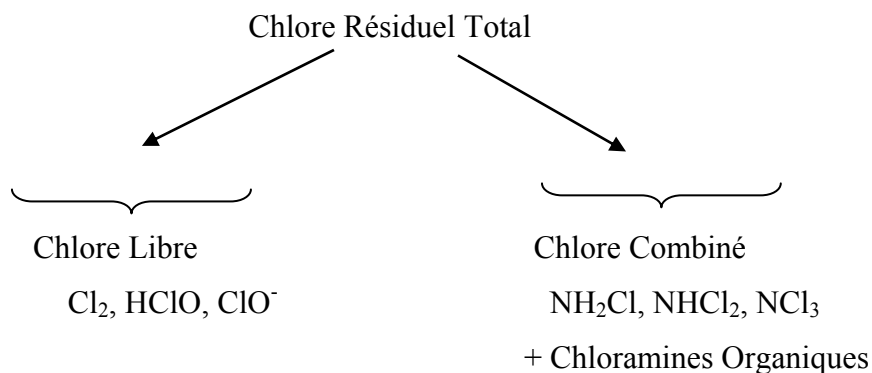


Schéma 1: Différents formes de chlore résiduel total (Doré, 1989).

La chloration de la matière organique en présence de quelques éléments minéraux spécifiques tels que l'ion ammoniacal ou bromure est abordée surtout sous l'angle de la détermination et de l'évolution des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes.

Les travaux de Merlet et al (1982) et Doré (1989) montrent ainsi que l'azote ammoniacal est excessivement réactif vis-à-vis du chlore et joue un rôle prépondérant dans la chloration de la matière organique des eaux de surface.

Le suivi de l'évolution de la concentration en chlore résiduel total (chloramines + chlore libre), exprimé en concentration de chlore en fonction de la dose de chlore appliqué lors de la chloration de la matière organique en présence de l'azote ammoniacal, a abouti à une courbe connue en traitement des eaux sous la dénomination de la courbe de break point, ou point de rupture qui correspond à l'oxydation complète de l'azote ammoniacal et l'apparition du chlore libre dans le milieu. Ce point de rupture peut être déplacé vers des valeurs dont le rapport massique Cl_2/NH_3 est supérieure à 7,60 (White, 1972 ; Martin, 1995).

En conséquence, ceci suggère que la détermination du break point dans une eau naturelle pourra dépendre non seulement de la teneur en azote ammoniacal mais aussi de la réactivité des composés organiques en présence ainsi que celle d'entités minérales prépondérantes dans la matrice de la composante minérale de l'eau.

En ce qui concerne l'ion bromure, il a été longtemps négligé du fait des faibles concentrations rencontrées dans les eaux naturelles.

Notons qu'au cours de chloration, les ions bromures sont susceptibles de s'oxyder en acide hypobromeux, lequel pourra ensuite par réaction sur la micropollution organique conduire à des dérivés bromés (amines halogénés, THM, organobromés non volatils). Ce phénomène est expliqué par De Laat et al (1982) par:

- la vitesse importante d'oxydation des bromures par le chlore libre.
- la grande réactivité du brome libre sur les précurseurs de THM.

Concernant la chloration de la matière organique en présence des ions bromures dans des milieux de minéralisation variable, signalons les travaux réalisés par Guergazi (1998) et Achour (2001). Les résultats obtenus montrent que les potentiels de consommation en chlore diminuent en présence de bromures lors de la chloration de composés simples aromatiques (phénol, résorcinol) mais augmentent sensiblement dans le cas des composés complexes (substances humiques). Cette différence peut vraisemblablement être due à l'influence de certains paramètres comme la nature et la concentration des sites réactifs vis-à-vis du chlore qui peuvent intervenir sur l'activité oxydative du chlore.

Par ailleurs, d'autres éléments minéraux spécifiques tels que les chlorures et les sulfates, pourraient avoir un rôle dans la réactivité chlore / matière organique. A ce jour, seuls les travaux de Guergazi et Achour (2002) indiquent que les demandes en chlore par la matière organique simple et /ou complexe en présence de ces deux éléments minéraux aboutissent à une dégradation importante quelque soit le milieu de dilution (eau distillée ou minéralisée). Les chlorures et les sulfates sont considérés alors comme deux agents inhibiteurs de la réaction de chloration de la matière organique.

Par ailleurs, ces travaux indiquent également que sur le plan pratique, les eaux qui ont une minéralisation élevée avec prédominance des ions chlorures et des ions de sulfates doivent subir d'abord un traitement de déminéralisation avant qu'elles ne soient chlorées pour une meilleure oxydation de la matière organique et pour éviter la présence d'un taux de chlore résiduel important en réseau de distribution (Guergazi, 1998 ; Achour, 2001).

I.8. Chloration des eaux de surface

Comme nous l'avons déjà cité, les notions de carbone organique total (COT), de carbone organique dissous (COD) et l'indice permanganate constituent en règle générale les principaux paramètres analytiques retenus pour apprécier l'évolution de la matière organique des eaux naturelles.

En effet, ces paramètres ainsi que ceux liés à la présence de quelques éléments minéraux tels que l'ion ammonium ont une influence appréciable sur la demande en chlore des eaux de surface et en particulier sur le taux de chlore à introduire.

Les travaux effectués par Achour et Moussaoui (1993), Zertal (1994), montrent qu'après un temps de contact de 72 heures la chloration des eaux de surface induit une forte demande en chlore (7.10 à 15.70 mgCl₂/ l). Ces potentiels semblent liés à la teneur et la nature de la matière organique qui semble en grande partie non biodégradable, sachant que le pourcentage en carbone total des d'eaux de barrages qui ont été testés est important et de l'ordre de 60 à 90%. D'autre part, la présence d'une concentration en azote ammoniacal dans ces eaux joue un rôle promoteur dans l'étape de la chloration.

De la même manière, Martin et al (1997) indiquent que la demande en chlore de quelques types eaux de surface françaises à un pH =7.50 est de l'ordre de 5.0 mg Cl₂/l. Ces valeurs sont directement fonction de la teneur en COD. Lorsqu'ils ont rapporté ces valeurs obtenus à l'unité de carbone, ils notent que les résultats varient peu d'une eau à une autre (1.60 à 2.50 mgCl₂/mgC) et correspondent aux résultats trouvés par les travaux de Croué (1987), Reckhow et al (1990) et ceux de Zertal (1994).

Dans le même état d'esprit, l'ensemble des travaux ont abouti à la même conclusion et suggèrent que la chloration des eaux de surface induit des potentiels de consommations en chlore élevés qui sont en corrélation directe avec la matière organique présente et à leur nature ainsi que la présence de quelques éléments minéraux réactifs vis-à-vis du chlore.

Parallèlement à la demande en chlore des eaux de surface, il y a souvent formation des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes potentiellement toxiques lors de la chloration de ces eaux (O.M.S, 2000 ; Lévesque et al, 2002).

I.9. Formation de sous produits toxiques de la chloration

La découverte de l'existence d'un grand nombre de sous produits créés par la réaction du chlore avec des matières organiques naturelles, nous a conduit à nous intéresser aux effets possibles sur la santé d'une exposition à ces composés (Lévesque et al, 2002 ; Groupe scientifique sur l'eau, 2004).

La chloration de la matière organique produit des composés organohalogénés totaux encore appelés TOX. Ce sont les principaux et les plus connus comme sous produits de la chloration. Parmi ceux –ci, on compte les trihalométhanes (THM).

Nous pouvons noter que les trihalométhanes (THM) sont des composés constitués d'un seul atome de carbone lié à des halogènes, de formule générale CHX_3 , où X est habituellement du chlore, du brome ou une combinaison de ces deux éléments. Les THM mesurés dans l'eau chlorée sont le chloroforme ($CHCl_3$), le bromodichlorométhane ($CHBrCl_2$), le chlorodibromométhane ($CHClBr_2$) et le bromoforme ($CHBr_3$). Ces substances existent à l'état liquide à une température ambiante (Santé canada, 2003). Elles sont extrêmement volatiles et se dégradent dans l'air par réaction photo oxydative (Santé canada, 2003 ; O.M.S, 2000).

Le chloroforme est généralement le principal THM mesuré dans l'eau potable (jusqu'à 90% en poids de tous les THM), mais sa proportion par rapport à l'ensemble des THM peut varier de façon significative selon la teneur de l'eau brute en bromure (qui peut entraîner alors une formation de sous produits bromés) et selon le pH de l'eau (Mills et al, 1998 ; Levallois, 1997 ; Groupe scientifique sur l'eau, 2002 ; Véronique, 2003).

Il est important de dire qu'en Algérie, les études qui ont été effectuées par Achour et Moussaoui (1993) et Achour et Guergazi (2002) montrent qu'au cours de la chloration des eaux brutes algériennes, il y'a formation de quantités importantes de chloroforme allant de 39 à 152 $\mu\text{g/l}$ (tableau 3).

Toutefois, les THM ne représentent qu'une fraction des produits qui peuvent se former lors de la chloration de l'eau. Parmi les autres sous produits susceptibles d'être formés, on trouve des acides haloacétiques (HAA), les haloacétronitriles (HAN), les haloaldéhydes, les chlorophénols et les hydroxyfuranones (Groupe scientifique sur l'eau, 2002; Wright et al, 2002).

Tableau 3 : Potentiels de réactivité des eaux de surface algériennes vis-à-vis du chlore
Chlore introduit = 20 mg/l ; temps = 72 heures ;(Achour et Guergazi, 2002).

	Eaux de surface			
	Souk El Djemâa	Ain Zada	Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles
PCl_2 (mgCl ₂ /l)	9,3	10,5	5,9	7,4
$CHCl_3$ ($\mu\text{g/l}$)	134	152	39	86
$CHCl_2Br$ ($\mu\text{g/l}$)	12	16	16	29
$CHClBr_2$ ($\mu\text{g/l}$)	<1	2	12	11
$CHBr_2$ ($\mu\text{g/l}$)	<1	<1	10	6

Par ailleurs, il est bien montré que les THM sont des sous produits halogénés susceptibles d'accroître l'incidence de cancer de la vessie et possiblement du côlon et des reins après l'ingestion d'eau chlorée durant plus de 25 ans (Vandentorren, cité par Véronique, 2003).

Des études californiennes suggèrent aussi un lien entre l'ingestion d'eau chlorée et les risques d'avortement spontané (USEPA, 1998; Santé Canada, 2003)

En effet, le Groupe scientifique sur l'eau (2002), indique que l'organisation mondiale de la santé a établi des valeurs guides pour le chloroforme (200µg/l), le bromoforme (100µg/l), le bromodichlorométhane (60µg/l), et le dibromochlorométhane (100µg/l). De plus, afin de tenir compte de la présence simultanée de ces substances et de leur toxicité possiblement additive, l'organisation mondiale de la santé considère que la somme des rapports entre la concentration mesurée de chaque contaminant et sa valeur guide ne doit pas excéder l'unité.

Notons que la position internationale sur les THM est de rappeler à la population que la chloration constitue une des grandes découvertes de ce siècle pour éradiquer des épidémies mortelles et pour diminuer l'incidence de gastro-entérites au sein de la population OMS, (2000) (Organisation mondiale de la santé).

Elle met aussi en garde les distributeurs d'eau de ne pas diminuer les dosages de chlore, ce qui aurait pour conséquence d'hypothéquer l'effet de désinfection nécessaire pour éviter les épidémies.

I.10. Principales règles à respecter pour limiter les teneurs en sous –produits dans l'eau

La position internationale sur les THM consiste à diminuer le plus possible l'exposition des consommateurs aux THM sans affecter toutefois l'efficacité de la désinfection. La norme américaine est depuis novembre 1998 de 80 µg/l (Groupe scientifique sur l'eau, 2002). Pour arriver à cet résultat (réduction du THM), (Laferrière et al, 1999) ont clairement démontré les avantages de reporter les points de chloration en aval de la chaîne de traitement et de profiter ainsi de l'enlèvement des précurseurs par floculation et la décantation. De même, White en (1992) suggère que les objectifs du prétraitement comportent :

- Un enlèvement maximal des précurseurs des trihalométhanes.
- Une réduction de la concentration d'azote ammoniacal à 0.10 mg/l.
- Une baisse de la concentration d'azote organique à 0.05 mg/l.
- Une limitation de la demande en chlore (15 minutes) à 0.50 mg/l.

En se fiant à ces guides, on devrait pouvoir améliorer suffisamment la qualité de l'eau brute pour que le chlore résiduel libre soit dans les limites qui sont fixées par l'USEPA (1998).

De même, quelques principales règles à respecter pour limiter les teneurs en sous-produits dans l'eau (Montiel et al, 1996):

- Commencer par l'utilisation des produits désinfectants contenant un minimum d'impuretés. Cela concerne le chlore, les hypochlorites et le bioxyde de chlore

- Rechercher le meilleur compromis efficacité / risque à chaque point d'utilisation d'oxydant désinfectant sur la filière de traitement.

- Ainsi, en pré oxydation, on évite les doses d'oxydant en excès.

- Dans la mesure du possible, on cherchera à éliminer les précurseurs de sous produits avant l'introduction du produit oxydant.

- Contrôler et maintenir la turbidité et la matière organique à leurs niveaux les plus faibles possible.

- Injecter l'oxydant le plus tard possible dans la filière.

I.11. Conclusion

Le chlore, soit sous forme gazeux ou sous forme d'hypochlorite de sodium, est un oxydant puissant. Il permet l'oxydation de la matière organique et minérale ainsi que la désinfection pour l'inactivation de microorganismes pathogènes. Il a fait preuve d'efficacité depuis de nombreuses années tant dans le monde qu'en Algérie.

Le chlore a une réactivité appréciable vis-à-vis de la matière organique des eaux de surface aussi bien vis-à-vis des composés organiques complexes tels que les substances humiques que des composés simples caractérisés par un noyau aromatique contenant un groupement fonctionnel (OH, NR₂...). De même, il est très réactif vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques constituants des acides nucléiques (ADN et ARN) et molécules vitales dans le métabolisme de micro-organismes de l'eau.

La présence de la composante minérale entre en réaction compétitive avec le chlore et la matière organique et provoque soit un effet promoteur tels que les ions ammoniums ou bromures soit un effet inhibiteur tels que les chlorures et les sulfates.

Enfin, nous pouvons dire que les données scientifiques montrent que les avantages de la chloration de l'eau potable surpassent les risques sanitaires que peuvent poser les THM et autres sous produits. Bien qu'il existe d'autres oxydants, les traiteurs d'eau continuent de privilégier le chlore.

L'optimisation des étapes de la clarification par élimination au maximum les matières organiques naturelles de l'eau (les précurseurs des sous produits de la chloration) avant de pratiquer l'oxydation par le chlore est nécessaire.

II.1.Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis de composés aromatiques simples. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'effet de la minéralisation totale des eaux sur la réaction chlore/ composés phénoliques. Pour mener à bien notre étude, les essais expérimentaux ont été conduits sur des solutions synthétiques de phénol et de résorcinol. Quelques essais ont été également réalisés en considérant un autre composé aromatique substitué non phénolique, l'aniline. Les milieux de dilution sont constitués d'une part par des eaux minéralisées commerciales (Eaux de youkous et de Lalla khadidja), des eaux souterraines (eau de Biskra et de Bouhmama), et l'eau distillée. Les eaux minéralisées sont exemptes initialement de matière organique.

Les essais de chloration de ce chapitre sont réalisés pour des conditions expérimentales variables (taux de chloration, temps de contact et pH), dans le but d'observer l'impact de la minéralisation sur la réactivité du chlore vis -à-vis du phénol et du résorcinol ainsi que l'aniline.

II.2. Procédure expérimentale

II.2.1.Préparation des solutions

L'eau distillée utilisée tout au long de cette étude a une conductivité de 3 à 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH compris entre 6 et 7.


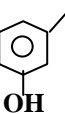
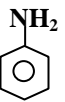
Toute la verrerie est soigneusement lavée au mélange sulfochromique, rincée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à 110°C.

II.2.2.Préparation des solutions de composés organiques modèles

Les solutions mères synthétiques de composés phénol, résorcinol et aniline sont préparées en milieu tamponné pour des concentrations de 10^{-2} moles /l. Des tampons phosphates sont utilisés pour ajuster le pH à 4, 7 et un tampon borate pour ajuster le pH = 9.

Le choix de ces composés organiques se justifie par leur réactivité vis-à-vis du chlore en eau distillée et qui est apparue significative et non négligeable (De Laat et al, 1982 ; Guergazi, 1998). Le tableau 4 présente les caractéristiques de ces composés aromatiques.

Tableau 4: Caractéristiques des composés aromatiques simples

Composés	Concentration Mole/l	Masse moléculaire du composé (g)	pK _a
 Phénol	1,064 10 ⁻⁴	94	9,89
 Résorcinol	9,09 10 ⁻⁵	110	9,81
 Aniline ; ρ = 1.02	1,075 10 ⁻⁴	93	-

II.2.3. Milieux de dilution des composés organiques

Mise à part l'eau distillée, les milieux de dilution sont constitués par quatre eaux souterraines exemptes initialement de matière organique et de chlore résiduel libre.

Les eaux d'oued Biskra proviennent de forages près de la ville de Biskra. L'eau de Youkous est une eau de source commercialisée et provenant de la région de Tébessa et l'eau de Lalla Khadidja provenant de la région de kabylie. L'eau de Bouhmama (Khenchela) provient d'un puit de 14 m de profondeur. Les principales caractéristiques physicochimiques sont résumées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques physicochimiques des eaux minéralisées de dilution

Paramètres	Milieux de dilution			
	Biskra	Youkous	Lala Khadidja	Bouhmama
Température (°C)	18	17	18	18
Conductivité (µs/cm)	3800	444	312	1099
pH	8,30	7,95	8,06	7,40
TAC (°F)	14,20	13	11,20	24
TH (°F)	93,20	36	26,20	97,20
Ca ²⁺ (mg/l)	198,40	114	76,47	310,46
Mg ²⁺ (mg/l)	106,92	18	17	47
Na ⁺ (mg/l)	400	14	-	87,81
K ⁺ (mg/l)	7,0	6,60	0,00	1,60
Cl ⁻ (mg/l)	976,00	70,0	39,05	95,85
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	1200	24,0	14,0	266
NO ₃ ⁻ (mg/l)	21,70	10,19	1,77	11,075
NH ₄ ⁺ (mg/l)	2,0	0,16	0,17	0,11
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	0,28	0,16	0,34	0,20
Fe ²⁺ (mg/l)	0,25	0,06	0,06	0,15
Mn ²⁺ (mg/l)	0,30	0,20	0,30	0,30

II.2.4. Solution en chlore actif

Les solutions de chlore utilisées sont des solutions diluées d'hypochlorite de sodium (eau de javel) dont nous dosons la teneur en chlore actif avant chaque série d'essais. Avant utilisation, cette solution est ramenée à $\text{pH} = 7,50$ à 8 par addition d'acide chlorhydrique concentré. Son titre exact en g/l est régulièrement vérifié par la méthode iodométrique à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$) N/10 pour les solutions concentrées en chlore et N/100 pour les faibles concentrations en chlore. Les solutions d'oxydants ont été conservées dans des flacons teintés, afin d'éviter l'effet de la lumière.

II.2.5 Méthodes de dosage

II.2.5.1. Méthodes de dosage des caractéristiques physico-chimiques des eaux

La détermination analytique des principales caractéristiques physico-chimiques de chaque eau a été effectuée avec les méthodes standard d'analyse (APHA, 1992 ; Rodier, 1996; Rejesek, 2002). Notons que les méthodes de dosage de l'ensemble de ces paramètres sont résumées comme suit.

- Le pH est mesuré par un pH- mètre digital. L'étalonnage de cet appareil est effectué avant chaque essai à l'aide des solutions tampons 4, 7 et 9.
- La conductivité a été mesurée en utilisant un conductimètre électrique.
- Le titre hydrotimétrique TH et le titre alcalimétrique complet TAC, sont déterminés respectivement par complexométrie à l'EDTA et par acidimétrie.
- Le dosage des éléments sulfates et potassium a été effectué par un photomètre du type (Palintest Photometer 5000).
- Le dosage de manganèse, fer, nitrates et azote ammoniacal a été effectué par un photomètre du type (Hanna C 100, Multiparameter ion specific meter).
- Le dosage des chlorures est réalisé par la méthode de Mohr.
- Le dosage de calcium est effectué par complexométrie à l'EDTA en présence de murexide.

II.2.5.2. Méthode de dosage du chlore résiduel

Le chlore résiduel total a été déterminé par volumétrie à l'aide de la méthode iodométrique. Cette méthode permet la mesure du chlore résiduel total sous forme de chlore moléculaire Cl_2 obtenu par l'ajout d'acide acétique glacial et donc un pH acide (Rodier, 1996).

Les résultats correspondent donc à des équivalents oxydants (HOCl , ClO^-) que l'on exprime en $\text{mg Cl}_2/\text{l}$.

II.2.6. Aromaticité

L'évolution de l'aromaticité nous renseigne sur la dégradation des composés aromatiques en composés aliphatiques au cours de l'oxydation de la matière organique par le chlore. Le suivi de l'aromaticité est effectué par un spectrophotomètre U.V visible de type WPA LIGHT WAVE à une longueur d'onde spécifique à chaque composé organique (pour le phénol et le résorcinol $\lambda = 270$ nm). Au cours de nos essais expérimentaux, l'évolution de l'aromaticité des composés organiques est observée sous l'influence de la variation du temps de contact et du pH, en eau distillée et en eaux minéralisées.

II.2.7. Mise en oeuvre de la chloration en solutions synthétiques de composés organiques

La chloration des composés organiques aromatiques simples est réalisée à température ambiante allant de 18 à 20 °C, par ajout de micro volumes de chlore à 100ml d'échantillon. Après agitation, les fioles contenant les solutions chlorées sont maintenues à l'obscurité pour un temps déterminé, pouvant aller jusqu'à 24 heures. Les potentiels de consommation en chlore ou demandes en chlore et exprimés par P.C.C (moles de chlore consommé/mole de composé organique) sont déterminés pour une dose de chlore introduit, selon le rapport molaire :

$$r = \text{moles de chlore introduit} / \text{moles de composé}$$

La chloration est réalisée à un pH voisin de la neutralité (tampon phosphates en eau distillée) ou correspondant au pH des milieux minéralisés naturellement tamponnés. L'influence d'un pH acide ou basique est observée en ajustant le pH grâce aux solutions tampons pour l'eau distillée. Pour les eaux minéralisées, on a utilisé l'acide chlorhydrique concentré pour avoir un pH acide et l'hydroxyde de sodium 2 fois normale pour avoir un pH basique.

Les consommations en chlore sont déduites de la mesure du chlore résiduel en solution et correspondent à la moyenne de trois déterminations. Les variations ne dépassent pas 0.05 mg de Cl₂ /l.

$$\text{Cl}_2 \text{ Consommé} = \text{Cl}_2 \text{ introduit} - \text{Cl}_2 \text{ résiduel} \\ (\text{mg/l})$$

L'effet des différents paramètres réactionnels est observé sur l'évolution des consommations en chlore, des cinétiques de réaction et sur l'aromaticité des structures des composés testés.

II.3.Résultats expérimentaux et discussion

II.3.1 Potentiels de consommation en chlore en milieux minéralisés

II.3.1.1 Résultats expérimentaux

Le tableau 6 résume les résultats obtenus pour la détermination de la consommation maximale en chlore (potentiel de consommation en chlore ou demande en chlore) des composés organiques à structure aromatique phénolique ainsi que l'aniline.

Le potentiel de consommation en chlore P.C.C est exprimé en nombre de moles de chlore consommé par mole de produit initial (phénol, résorcinol ou aniline).

Les résultats obtenus après 24 heures de temps de contact et pour un taux de chlore $r = 20$, montrent que les potentiels de consommations en chlore semblent plus importants pour le phénol et l'aniline que pour le résorcinol, aussi bien dans les milieux minéralisés que dans l'eau distillée. Par contre, pour le résorcinol, ce phénomène n'apparaît que dans le cas où le composé est dissous dans l'eau de forage d'oued Biskra

Tableau 6: Potentiels de consommation en chlore pour le phénol, résorcinol et l'aniline dans différents milieux de dilution.

[Phé] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l, [Rés] = $9,08 \cdot 10^{-4}$ mole/l, [Ani] = $1,07 \cdot 10^{-4}$ mole/l ;
 $r = 20$ et temps = 24 heures.

Milieux de Dilution	P.C.C (moles de Cl_2 /mole de composé)		
	Phénol	Résorcinol	Aniline
Eau Distillée pH = 7, Cond = 0.20 $\mu\text{s/cm}$	9,615	7,514	8,30
Eau Lalla Khadidja pH = 8,06; Cond = 312 $\mu\text{s/cm}$ $\text{NH}_4^+ = 0,17 \text{ mg/l}$ $\text{Cl}^- = 39,05 \text{ mg/l}$ $\text{SO}_4^- = 14 \text{ mg/l}$	12,34	7,45	-
Eau Youkous pH = 7,95; Cond = 444 $\mu\text{s/cm}$ $\text{NH}_4^+ = 0,16 \text{ mg/l}$ $\text{Cl}^- = 53,25 \text{ mg/l}$ $\text{SO}_4^- = 24 \text{ mg/l}$	17,091	6,123	11,30
Eau Bouhmama pH = 7,40 ; Cond = 1099 $\mu\text{s/cm}$ $\text{NH}_4^+ = 0,11 \text{ mg/l}$ $\text{Cl}^- = 95,85 \text{ mg/l}$ $\text{SO}_4^- = 266 \text{ mg/l}$	19,30	7.28	-
Eau d'Oued Biskra pH = 8,30; Cond = 3800 $\mu\text{s/cm}$ $\text{NH}_4^+ = 2 \text{ mg/l}$ $\text{Cl}^- = 976 \text{ mg/l}$ $\text{SO}_4^{2-} = 1200 \text{ mg/l}$	19,95	19,40	17,20

II.3.1.2. Discussion des résultats

Nos résultats montrent ainsi que, quelque soit la minéralisation totale et donc la force ionique des milieux de dilution, nous observons qu'il y'a une bonne réactivité du chlore aussi bien vis-à-vis du phénol que du résorcinol ou de l'aniline. Pour ces composés aromatiques, cette réactivité peut être expliquée par la présence des groupements fonctionnels OH et NH₂ respectivement sur la structure aromatique du phénol, du résorcinol et de l'aniline.

Ceci rejoint également la théorie avancée par divers auteurs (Rook, 1980 ; De Laat et al, 1982) dont les conditions d'expérience s'avèrent très proches des nôtres (pH voisin de 7, temps de contact de 15 à 24 heures, concentrations molaires des composés organiques de 10⁻³ à 10⁻⁵ mole/l) et qui permettrait d'expliquer les résultats concernant les aromatiques substitués. Ainsi, celle-ci suggère que la présence de substituants activants sur le cycle aromatique favorise la délocalisation des électrons de substitution en créant des sites nucléophiles qui pourront être très réactifs vis-à-vis du chlore, notamment de l'entité électrophile Cl^{δ+}. Cette entité serait libérée par une rupture hétérolytique du fait de la polarisation de la molécule de chlore HO-Cl (Merlet, 1986 ; Doré, 1989).

Dans les conditions que nous avons adoptées voisines à celles généralement rencontrées lors de la chloration des eaux à potabiliser, l'échelle de réactivité du chlore vis-à-vis du phénol et du résorcinol ainsi que de l'aniline dans les différents milieux de dilution que nous avons testés serait la suivante :



En effet, ces résultats indiqueraient qu'au cours de la chloration du phénol et de l'aniline, les composés formés sont consommateurs du chlore et conduisent à l'augmentation des potentiels de chloration, alors que la molécule de résorcinol pourrait former des composés qui sont moins réactifs vis-à-vis du chlore dans les différents milieux de dilutions que nous avons considérés, en particulier des composés aliphatiques tels que les trihalométhanes.

Toutefois, il est intéressant de noter que les potentiels de consommation en eaux minéralisées accusent des variations notables par rapport à ceux obtenus en eau distillée et en particulier pour le phénol et l'aniline. Ceci peut être mis en évidence par le calcul de l'écart (E) exprimé en pourcentage, entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et les potentiels de consommation en chlore en eaux minéralisées (tableau 7). Cet écart (E%) ainsi calculé permet de constater les différences de réactivité selon le milieu de dilution mais aussi la structure du composé organique testé (phénol et résorcinol et aniline).

Tableau 7 : Ecart (E%) entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et les potentiels de consommation en chlore en eaux minéralisées
 [Phé] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l, [Rés] = $9,08 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; [Ani] = $1,07 \cdot 10^{-4}$ mole/l ;
 r = 20 et temps = 24 heures.

<i>Eaux de dilution</i>	<i>E %</i>		
	Phénol	Résorcinol	Aniline
Eau Lalla Khadidja	22,08	0,85	-
Eau Youkous	43,74	18,51	26,60
Eau Bouhmama	50,20	3,14	-
Eau d'Oued Biskra	51,80	61,27	51,70

Par ailleurs, les variations et donc les écarts (E) les plus élevés sont observés dans le cas de l'eau de forage d'oued Biskra. En effet, les résultats que nous avons obtenus par le phénol et l'aniline montrent que.

$$E_{Oued\ Biskra} > E_{Bouhmama} > E_{Youkous} > E_{Lalla\ Khadidja}$$

Pour le résorcinol, on aurait pu s'attendre à ce que l'écart soit plus important en présence de l'eau de Bouhmama, plus minéralisée que l'eau de Youkous. Mais nos résultats aboutissent à une inversion de l'ordre d'accroissement des écarts entre ces deux eaux. Nous avons alors :

$$E_{Oued\ Biskra} > E_{Youkous} > E_{Bouhmama} > E_{Lalla\ Khadidja}$$

En conséquence, l'ensemble de nos résultats expérimentaux permet de suggérer que la minéralisation totale n'est pas le seul paramètre à prendre en considération mais plutôt sa composante et ses principaux constituants minéraux. Nous pourrions ainsi remarquer qu'une différence essentielle entre ces eaux apparaît dans la composition de leurs matrices minérales. Ainsi, la dureté permanente (TH – TAC) passe de 15 °F pour l'eau de Lalla Khadidja à 73,2 °F pour l'eau de Bouhmama. La dureté permanente est également liée à la présence de chlorures et des sulfates en quantités importantes dans l'eau de Bouhmama. A de telles teneurs, les chlorures et les sulfates pourraient donc jouer un rôle dans les résultats de chloration des matières organiques, induisant des potentiels de consommation en chlore plus faibles (Achour et Guergazi, 2002).

Quant à l'eau de forage d'oued Biskra, bien que sa dureté permanente soit très importante (TH – TAC = 79 °F), les plus fortes consommations en chlore et les écarts (E) élevés s'expliqueraient plutôt par la présence d'une forte teneur en azote ammoniacal (2mg/l) attribuable à une pollution par les rejets d'eaux usées de la ville de Biskra. Rappelons que

l'azote ammoniacal présent dans cette eau joue donc un rôle prépondérant lors de la chloration et entraîne des réactions compétitives chlore/ammoniaque et chlore / matière organique.

II.3.2. Incidence de quelques éléments minéraux sur la réactivité du chlore vis-à-vis des composés aromatiques simples

Pour mieux comprendre et illustrer les phénomènes qui se produisent au cours de la chloration de la matière organique en présence des éléments minéraux, nous allons présenter quelques résultats qui montrent clairement l'effet promoteur ou inhibiteur de quelques éléments minéraux au cours de la chloration du phénol et résorcinol.

II.3.2.1. Effet de l'azote ammoniacal sur la chloration du phénol et résorcinol

Les résultats qui ont été obtenus (tableau 8) montrent d'une manière prévisible que la présence de l'azote ammoniacal induit des potentiels de consommation en chlore plus importants pour le phénol et le résorcinol. Ces potentiels de consommation en chlore augmentent d'une manière significative pour le phénol et le résorcinol aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Tableau 8: Potentiels de consommation en chlore en mole/mole du phénol et du résorcinol en présence et en absence d'azote ammoniacal.

$r=20$, Temps = 24 heures ; [Phé] = $1,06410^{-4}$ mole/l ; [Rés] = $9,09 \cdot 10^{-5}$ mole/l

Composés	Milieux de dilution en absence de NH_4^+			Milieux de dilution en présence 2 mg/l de NH_4^+		
	Eau distillée	Eau Ifri pH = 7,50 Conductivité = 520 $\mu\text{s/cm}$ TH – TAC = 19,50 °F	Eau de Drauh pH = 7,50 Conductivité =1326 $\mu\text{s/cm}$ TH – TAC =65 °F	Eau distillée	Eau Ifri pH = 7,50 Conductivité = 520 $\mu\text{s/cm}$ TH – TAC =19,50 °F	Eau de Drauh pH = 7,50 Conductivité =1326 $\mu\text{s/cm}$ TH – TAC =65 °F
Phénol	9,53	13,975	9,530	14,50	15,50	12,675
Résorcinol	7,514	12,134	9,950	12,50	16,60	14,525

Ceci confirme la forte réactivité de l'azote ammoniacal en présence du chlore même en présence de composés organiques très réactifs vis-à-vis du chlore tels que le phénol et le résorcinol.

Par ces résultats, la compétitivité n'est pas mise clairement en évidence mais compte tenu de notre synthèse bibliographique, nous pouvons supposer que les deux réactions chlore /

composé organique et chlore /ammoniac sont compétitives et mènent à une consommation simultanée du chlore introduit.

En effet, le suivi de l'évolution du chlore résiduel en fonction de la variation du chlore introduit en présence de 2 mg/l d'azote ammoniacal pour le phénol et le résorcinol en eau distillée, eau d'Ifri et eau de Drauh, a abouti à des courbes comparables à celles qui sont connues en traitement des eaux sous la dénomination de courbes de Break-point (figure 2).

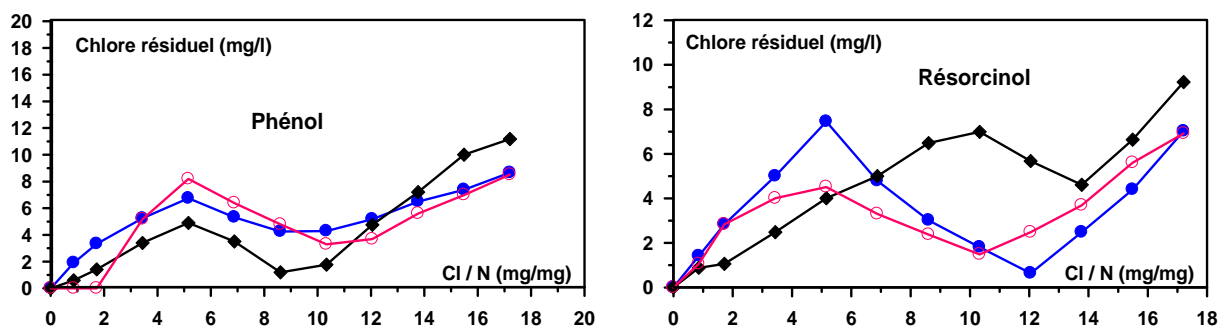


Figure 2: Influence de la variation des taux de chlore sur l'évolution des chlore résiduel pour le phénol et résorcinol dans des milieux de minéralisation variable
 [Phé] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l, [Rés] = $9,0910^{-5}$ mole/l ; $[\text{NH}_4^+] = 2$ mg/l ; Temps = 2 heures ;
 ● Eau distillée ; ◆ Eau d'Ifri ; ○ Eau de Drauh.

Les courbes que nous avons obtenus pour le phénol et le résorcinol permettent de dire que :

- Le break-point se déplace vers des taux de chloration supérieurs à 7,60, valeur de break-point théorique.
- La valeur du break point est variable selon la minéralisation du milieu.

Nous remarquons que cette courbe passe par un maximum (zone I) puis décroît (zone II), passe par un minimum et croit ensuite régulièrement.

- **Zone I :** Tout le chlore introduit se combine à l'ammoniaque et la matière organique, la plus grande partie du chlore résiduel que l'on observe est sous forme de chloramines organiques et minérales (notamment les monochloramines). Une zone supplémentaire apparaît pour environ $\text{Cl}/\text{N} < 3$ pour le phénol dans l'eau de Drauh. Ceci s'expliquerait par le fait que le chlore réagit en premier lieu avec les matières organiques non azotés puis il réagit avec l'azote ammoniacal pour former des chloramines.
- **Zone II :** Les doses de chlore assurent la destruction des chloramines qui sont formées.

Il est intéressant de signaler que les chloramines qui sont formées en présence du phénol et du résorcinol (figure 2) sont plus stables dans l'eau distillée, eau de Drauh et dans l'eau

d'Ifri, leurs destruction nécessite une dose de chlore assez importante, ce qui expliquerait peut être le déplacement du break-point vers les forts taux de chlore introduit supérieurs au break-point théorique, qui est de 7,6.

Les différences de résultats observés entre les différentes valeurs du break-point, peuvent être attribuées d'une part aux différences de structure entre les composés organiques et d'autre part à la constitution de la matrice minérale de chaque eau de dilution. Ainsi, les résultats en milieu d'Ifri pourraient par exemple s'expliquer par la formation de produits organiques intermédiaires, en présence de NH_4^+ , plus réactifs que le composé initial. Ce phénomène serait atténué pour des eaux plus minéralisées (eau Drauh).

- **Zone III** : Zone d'apparition de chlore résiduel libre dans le milieu (HOCl , ClO^-)

II.3.2.2. Effet des bromures sur la chloration du phénol et résorcinol

En présence de bromures, les potentiels de consommation en chlore pour le phénol et le résorcinol augmentent avec l'augmentation des doses de bromures introduits dans l'eau distillée à l'inverse du phénomène qui se produit dans les eaux minéralisées exemptes d'azote ammoniacal où il y a une diminution dans les potentiels de consommation en chlore (figure 3). Les plus faibles potentiels de consommation en chlore sont observés pour l'eau de Drauh. Ceci rejoint également l'hypothèse que, malgré la réactivité du phénol et du résorcinol vis-à-vis du chlore en absence de bromures, l'ajout des bromures au sein des éléments minéraux contenus dans le milieu réactionnel conduit d'abord à l'ouverture du cycle aromatique très réactif et à la formation de fonctions inertes vis-à-vis du chlore (cas des composés aliphatiques).

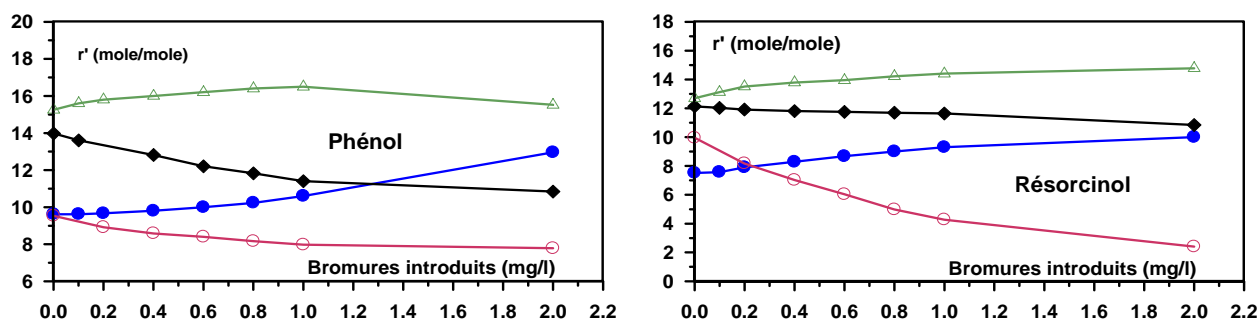


Figure 3: Influence de la présence des teneurs variables en bromures sur les consommations en chlore du phénol et résorcinol.

[Phé] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l, [Rés] = $9,09 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; r = 20 ; Temps = 24 heures ; pH = 7

- Eau distillée ; ◆ Eau d'Ifri ; ○ Eau de Drauh ; △ Eau d'Oued Biskra.

Compte tenu du faible rapport azote ammoniacal/bromures dans l'eau de Drauh, les bromures ont pu être rapidement oxydés par le chlore et former de l'acide hypobromeux. Ce dernier serait entré en compétition avec le chlore résiduel vis-à-vis de la matière organique en induisant une réaction plus rapide des composées avec le brome. Plusieurs études (Merlet, 1986 ; Doré, 1989) ont ainsi montré, qu'à l'exception des composés dihydroxy 1-3 aromatiques, tous les autres produits aromatiques semblent présenter une réactivité plus grande avec le brome qu'avec le chlore. Cependant, si l'on augmente les teneurs en bromures d'une manière significative (figure 3), les potentiels de consommation en chlore peuvent, dans certains cas accuser une dégradation considérable malgré les fortes doses de chlore introduit (eau de Drauh). L'accroissement de la concentration en bromures a donc pu favoriser la formation d'acide hypobromeux, conduisant ainsi à une augmentation du degré de bromation des molécules organohalogénées formées au cours de la chloration.

Contrairement aux autres eaux minéralisées, les potentiels de consommation en chlore montrent une augmentation dans l'eau de forage d'oued Biskra pour le phénol et le résorcinol lorsque les teneurs en bromure augmentent jusqu'à 2 mg/l. Cette augmentation pourrait être due à la présence dans l'eau d'oued Biskra d'une concentration en azote ammoniacal de l'ordre de 2mg/l.

Lorsque l'ammoniaque est présent, les proportions relatives HOCl/NH₃ et HOCl/Br⁻ peuvent conduire à des réactions compétitives entre le chlore et les bromures, l'azote ammoniacal et les composés organiques. Les différentes réactions ont pu probablement aboutir à des produits intermédiaires réactifs à leur tour vis-à-vis du chlore.

II.3.2.3.Effet des chlorures et des sulfates sur la chloration du phénol et résorcinol

Parallèlement aux résultats obtenus par chloration du phénol et du résorcinol en présence d'azote ammoniacal et bromures, les résultats que nous avons obtenus (Achour et Guergazi, 2002), par chloration de ces mêmes composés aromatiques en présence de chlorures et de sulfates montrent que, les potentiels de consommation en chlore subissent une diminution progressive avec l'augmentation des teneurs variables en chlorures et en sulfates aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées exemptes d'ammoniaque (figure 4).

Ceci confirme la faible réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique quelque soit sa nature (simple ou complexe) en présence de ces deux éléments minéraux (chlorures et sulfates) qui joueraient le rôle d'un agent inhibiteur de la réaction de la matière organique. Ceci pourrait laisser présager qu'il y' a un déplacement de l'équilibre de la réaction d'hydrolyse du chlore dans le sens inverse de la formation des chlorures, ce qui induit

l'augmentation du chlore moléculaire et par suite une diminution du potentiel de consommation en chlore.

De même, les résultats que nous avons obtenus pour les sulfates et représentés sur les courbes de la figure 4, montrent tout comme pour les chlorures, une diminution progressive des potentiels de consommation en chlore lorsqu'on augmente les teneurs en sulfates introduits.

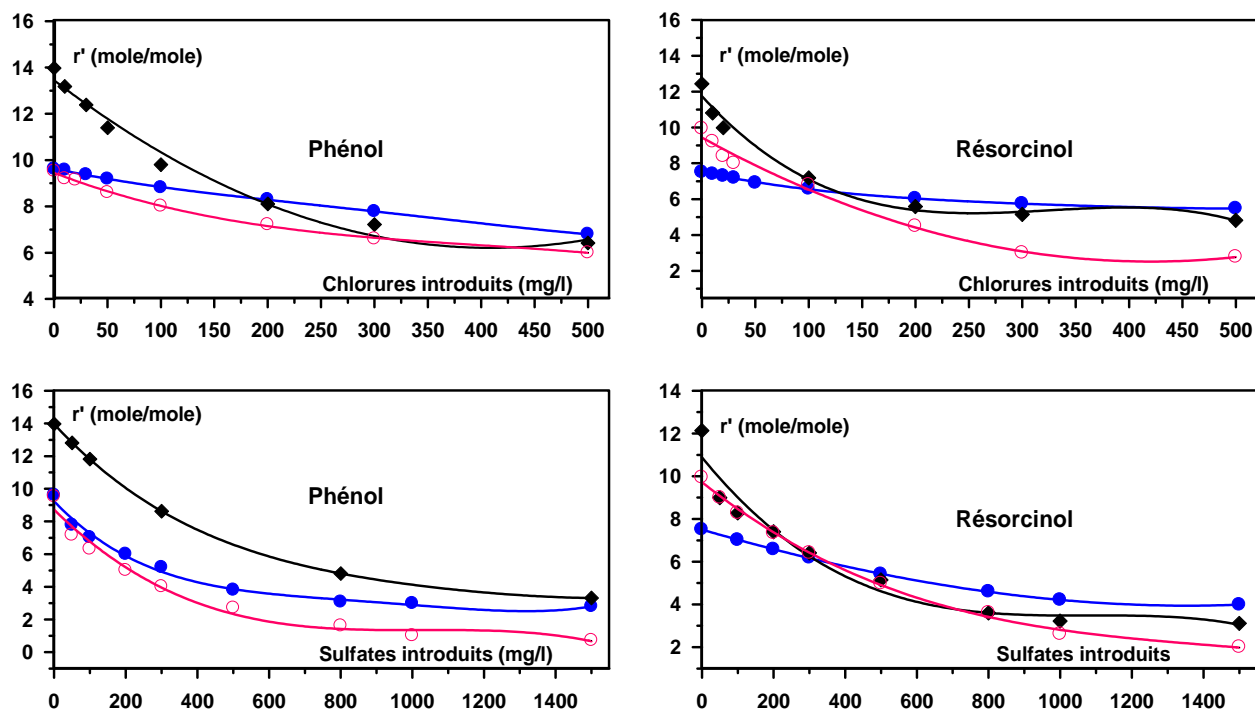


Figure 4: Influence de la présence des teneurs variables des chlorures et des sulfates sur les consommations en chlore du phénol et résorcinol.

[Phé] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l, [Rés] = $9,0910^{-5}$ mole/l ; $r = 20$; Temps = 24 heures.

• Eau distillée ; ♦ Eau d'Ifri ; ○ Eau de Drauh.

II.3.3. Influence de la variation du pH sur la réactivité des composés aromatiques simples vis-à-vis du chlore en présence des milieux de minéralisation variable.

II. 3.3.1. Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore

II.3.3.1.1 Résultats expérimentaux

Nous avons déterminé les potentiels de consommation en chlore pour le phénol et le résorcinol en choisissant trois pH différents (pH =4, 7 et 9). Nous nous sommes restreints à ces valeurs de pH afin de simuler les phénomènes qui peuvent avoir lieu si la chloration des eaux naturelles est faite sous conditions normales (pH =7) ou anormales (pH acide ou basique). Les résultats présentés dans le tableau 9 sont également exprimés en moles de chlore consommé par mole de phénol ou de résorcinol. Ils indiquent que les potentiels de consommation en chlore sont importants pour le phénol que le résorcinol quelque soit la

variation du pH et les milieux de dilution, avec toute fois, une diminution en passant du pH = 4 à pH = 9.

Tableau 9: Potentiels de consommation en chlore pour le phénol et le résorcinol dans les eaux minéralisées en fonction de la variation du pH.

[Phé] = 1.06410^{-4} mole/l ; [Res] = 9.0810^{-5} mole/l ; r =30 ; Temps = 24 heures.

Composés	P.C.C (moles Cl ₂ /mole de composé)											
	Eau Distillée			Eau Lalla Khadidja			Eau Youkous			Eau Bouhmama		
pH	4	7	9	4	7	9	4	7	9	4	7	9
Phénol	9,52	9,615	8,71	20	12,34	19,76	16,01	17,09	15,18	20	19,3	19,71
Résorcinol	8,1	7,51	5,94	7,88	7,45	7,99	5,85	6,123	5,9	7,2	7,28	7,04

II.3.3.1.2. Discussion des résultats

A travers les résultats que nous avons obtenus et présentés dans le tableau 9, nous pouvons constater que les potentiels de consommation en chlore qui sont obtenus pour le phénol en eaux minéralisées en comparaison avec les potentiels de consommation en chlore obtenus en eau distillée sont appréciables. En particulier, à pH égal à 4 et dans l'eau de Lalla Khadidja et dans l'eau de bouhmama, la consommation en chlore est de l'ordre de 67% par rapport au chlore introduit.

En ce qui concerne le résorcinol et pour les mêmes milieux de dilution que le phénol, la variation des potentiels de consommation en chlore en fonction de la variation du pH, n'est pas dans les mêmes ordres de grandeur que ceux du phénol aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la chloration du résorcinol et /ou des composés qui peuvent être formés dans les différents milieux de dilution, la position privilégiée est la position méta. Cependant, les groupes méta directeurs sont toujours désactivants d'où la faible réactivité observée du résorcinol par rapport au phénol.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les résultats que nous avons obtenus au cours de la chloration du phénol et du résorcinol dans les différents milieux de dilutions testés et en fonction de la variation du pH (tableau 9) sont comparables aux résultats qui ont été obtenus par les travaux de Guergazi (1998), Achour (2001), dans d'autres eaux minéralisées pour des pH variant entre 4 à 9 et qui indiquent que les forts potentiels de consommation en chlore sont obtenus lorsque le chlore est essentiellement sous forme HOCl. De même, ceci doit être rapproché de la structure chimique du phénol et du résorcinol qui, à ces pH, sont non dissociés du fait que leurs pKa se situent respectivement à 9,89 et 9,81 (Cf tableau 4).

II. 3.3.2. Influence du pH sur les cinétiques de la consommation en chlore

II. 3.3.2.1. Résultats expérimentaux

L'évolution de la réactivité du chlore en fonction du temps de contact est suivie à des pH qui varient de 4 à 9, pour un rapport molaire r égal à 30 de telle façon à satisfaire la demande en chlore. Les figures 5 et 6 présentent les résultats concernant la quantité de chlore total consommé r' qui représente le nombre de moles de chlore consommé /mole de phénol ou de résorcinol. Elles montrent que la réaction a lieu en deux étapes :

- Une étape très rapide au cours des premières minutes et où la majorité du chlore introduit est consommée.
- Une étape succédant à la première et qui paraît lente, où la consommation en chlore devient faible. Au bout de 2 à 3 heures, la réaction semble pratiquement terminée.

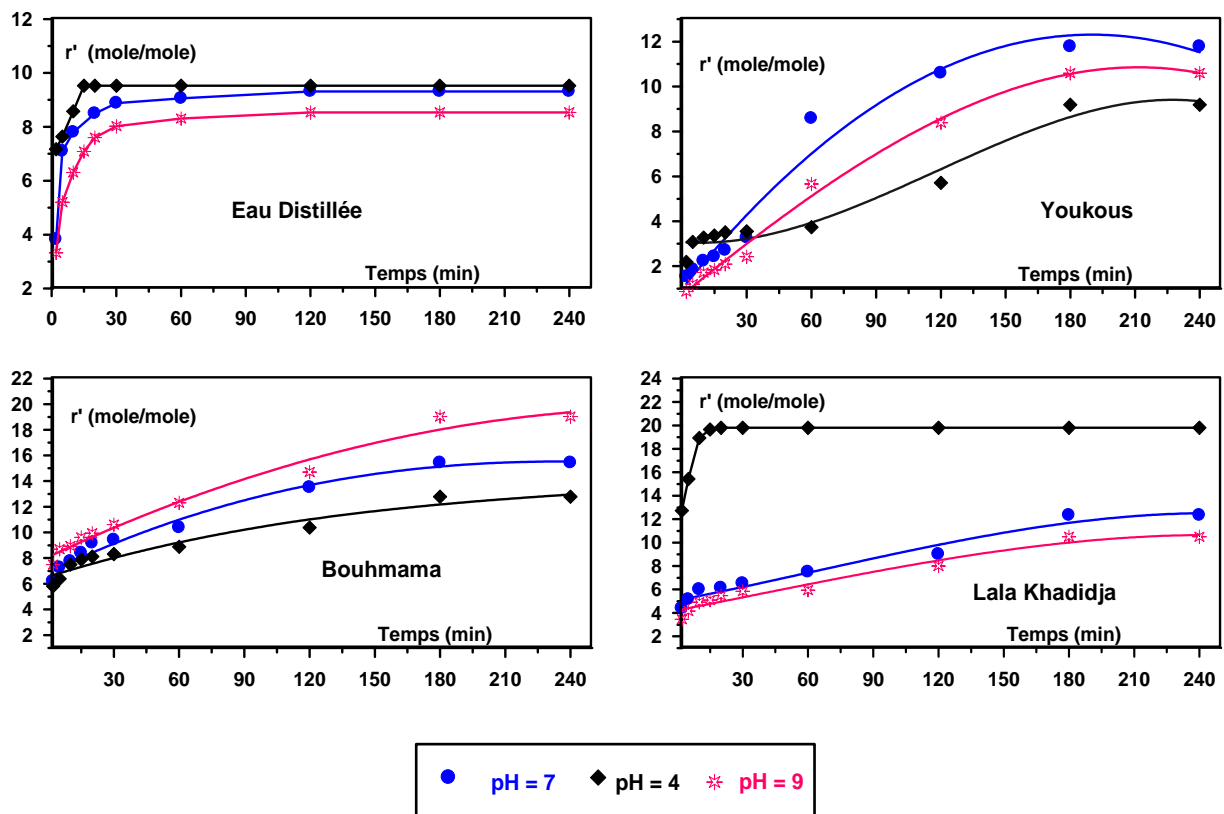


Figure 5 : Evolution de la consommation en chlore du phénol en fonction de la variation du pH et du temps de contact ; $[\text{Phé}] = 1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; $r = 30$.

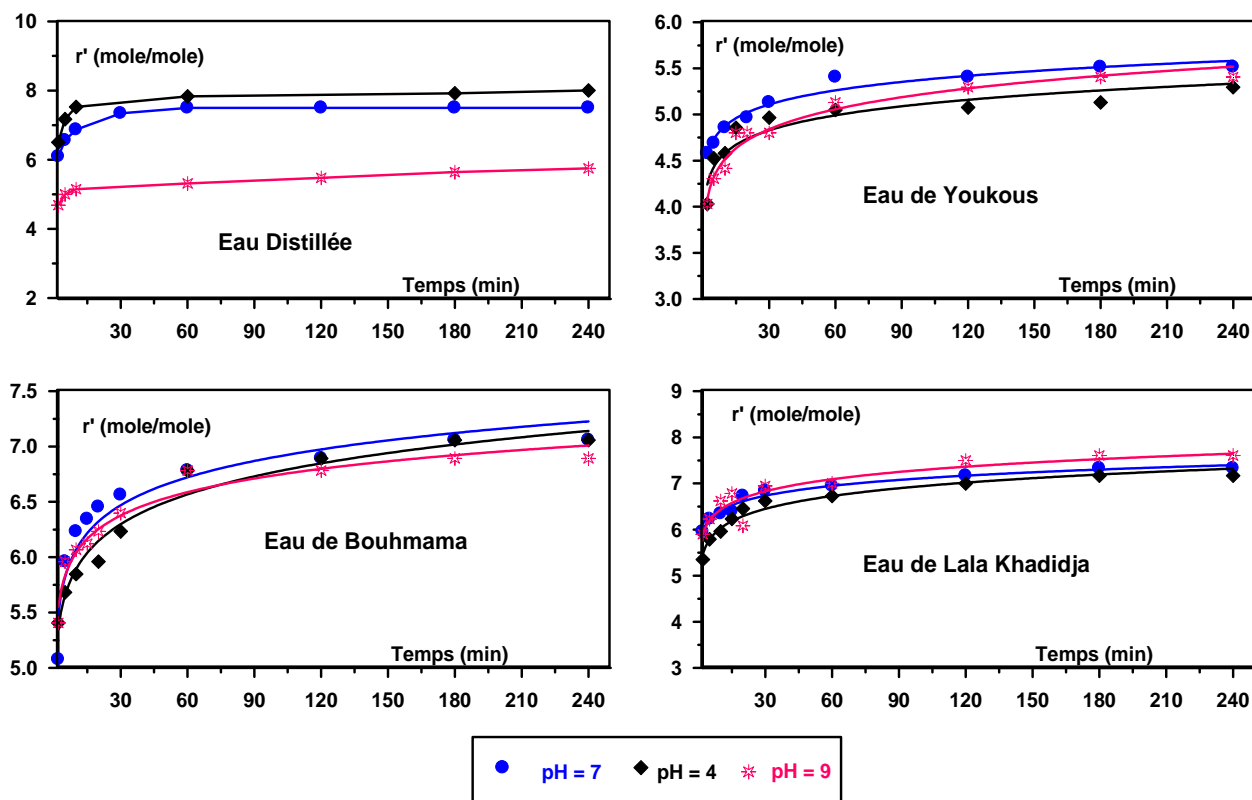


Figure 6 : Evolution de la consommation en chlore du résorcinol en fonction de la variation du pH et du temps de contact ; $[R\acute{e}s] = 9.0810^{-5}$ mole/l ; $r = 30$.

II.3.2.2. Discussion des résultats

Les résultats obtenus (figures 5 et 6) montrent deux étapes, une étape rapide suivie d'une autre étape lente.

Mais si nous comparons les résultats que nous avons obtenus pour le phénol et le résorcinol dans les différents milieux de dilutions, nous pouvons dire que :

- la consommation en chlore est importante des les premières minutes de réaction. Ainsi 14,35% à 25,08 % du chlore introduit sont consommés après 10 minutes du temps de contact pour le résorcinol (tableau 10). Pour le phénol la consommation du chlore au cours des 10 premières minutes de l'étape rapide est 5,73% à 63,13 % selon le milieu de dilution (tableau 11). Notons que ces pourcentages de consommation en chlore sont déterminés par rapport à la quantité du chlore introduit. Il faut également signaler que la réactivité du chlore au cours de l'étape rapide pour le résorcinol et le phénol (figures 5 et 6) dans l'eau distillée, l'eau Lalla Khadidja, eau de Youkous et eau de Bouhmama est en accord avec les résultats qui ont été obtenus par d'autres travaux réalisées sur des eaux différentes (De Laat et al, 1982 ; Achour, 1992 ; Guergazi, 1998 ; Achour et

Guergazi, 2002). Ces études montrent qu'il y'a une incidence notable du pH et du temps de contact sur la réactivité des composés organiques et donc sur les mécanismes réactionnels mis en jeu. Lorsque le milieu est minéralisé, le pH exerce également une influence non négligeable sur le déroulement des réactions de chloration.

- l'étape lente allant jusqu'à 24 heures du temps de contact et avec une consommation allant de 36,87 % à 94,27 % du chlore introduit dans les eaux minéralisées aussi bien pour le phénol que pour le résorcinol.

Par ailleurs, la variation de la consommation en chlore est bien marquée pour le phénol dans les différents milieux de dilutions. Ceci peut être justifié par le suivi de l'aromaticité (figure 7), qui montre également que :

Tableau 10 : Pourcentage de consommation en chlore et absorbance U.V pour le résorcinol dans les différentes eaux en fonction de la variation du pH et du temps de contact.

[Rés] = 9.0810^{-5} mole/l ; $r = 30$; $\lambda = 270$ nm.

Temps	Eau Distillée						Eau Youkjous					
	pH= 4		pH=7		pH= 9		pH= 4		pH=7		pH= 9	
	%	Ab ₀ 0,595	%	Ab ₀ 0,107	%	Ab ₀ 0,109	%	Ab ₀ 0,118	%	Ab ₀ 0,096	%	Ab ₀ 0,100
5	23,91	1.438	21,87	0.293	16,67	0.309	13,44	0.272	15,27	0.259	13,44	0.235
10	25,08	1.434	22,9	0.303	17,17	0.316	15,09	0.279	15,63	0.242	14,35	0.263
60	26,33	1,393	25,01	0,288	18,26	0,288	16,83	0,224	17,10	0,235	17,11	0,259
120	26,40	1,376	25,01	0,285	18,81	0,261	16,92	0,168	18,02	0,223	17,66	0,185
240	26,68	1,285	25,01	0,263	19,17	0,235	17,66	0,16	18,39	0,215	18,02	0,155
	Eau de Bouhmama						Eau de Lalla Khadidja					
	pH= 4		pH=7		pH= 9		pH= 4		pH=7		pH= 9	
	%	Ab ₀ 0,118	%	Ab ₀ 0,110	%	Ab ₀ 0,096	%	Ab ₀ 0,101	%	Ab ₀ 0,150	%	Ab ₀ 0,109
5	18,94	0.282	19,89	0.271	19,87	-	17,8	0.192	19,87	0.269	19,67	0.269
10	19,49	0.272	20,78	0.264	20,23	0.278	19,3	0.178	20,77	0.283	20,76	0.283
60	22,61	0,226	22,61	0,214	22,61	0,221	22,1	0,155	22,80	0,261	23,17	0,201
120	22,98	0,209	22,98	0,20	22,61	0,216	22,4	0,130	23,17	0,225	23,35	0,189
240	23,53	0,20	23,53	0,189	22,61	0,192	23,9	0,120	24,43	0,220	25,37	0,178

Tableau 11: Pourcentage de consommation en chlore et absorbance U.V pour le phénol dans les différentes eaux en fonction de la variation du pH et du temps de contact.
 [Phé] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; $r = 30$; $\lambda = 270$ nm.

Temps	Eau Distillée						Eau Youkjous					
	pH= 4		pH=7		pH= 9		pH= 4		pH=7		pH= 9	
	%	Ab ₀ = 0,70	r'	Ab ₀ = 0,20	%	Ab ₀ = 0,60	%	Ab ₀ = 0,182	%	Ab ₀ = 0,158	%	Ab ₀ = 0,198
5	25,47	1,00	23,67	0,41	17,36	0,52	10,27	0,37	6,20	0,42	4,01	0,42
10	28,60	0,88	26,0	0,42	21,04	0,527	10,90	0,38	7,43	0,43	5,73	0,45
60	31,77	0,81	30,20	0,46	27,69	0,402	12,46	0,39	28,6	0,28	18,9	0,38
120	31,77	0,79	31,06	0,43	28,46	0,38	19,05	0,39	35,3	0,17	27,9	0,26
240	31,77	0,69	31,06	0,41	28,46	0,20	30,64	0,28	39,3	0,13	35,3	0,10
	Eau de Bouhmama				Eau de Lalla Khadidja							
	%	Ab ₀ = 0,37	%	Ab ₀ = 0,384	%	Ab ₀ = 0,355	%	Ab ₀ = 0,380	%	Ab ₀ = 0,193	%	Ab ₀ = 0,240
	5	21,3	0,47	24,20	0,57	29,0	0,524	51,44	0,45	17,17	0,48	13,88
10	25,0	0,47	25,80	0,57	29,81	0,585	63,13	0,39	19,98	0,51	16,38	0,50
60	29,63	0,58	34,62	0,45	41,02	0,533	66,03	0,26	25,0	0,51	19,83	0,50
120	34,62	0,45	45,03	0,42	49,04	0,340	66,03	0,25	30,01	0,44	26,72	0,48
240	42,63	0,28	51,44	0,29	63,47	0,270	66,03	0,23	41,13	0,22	35,02	0,45

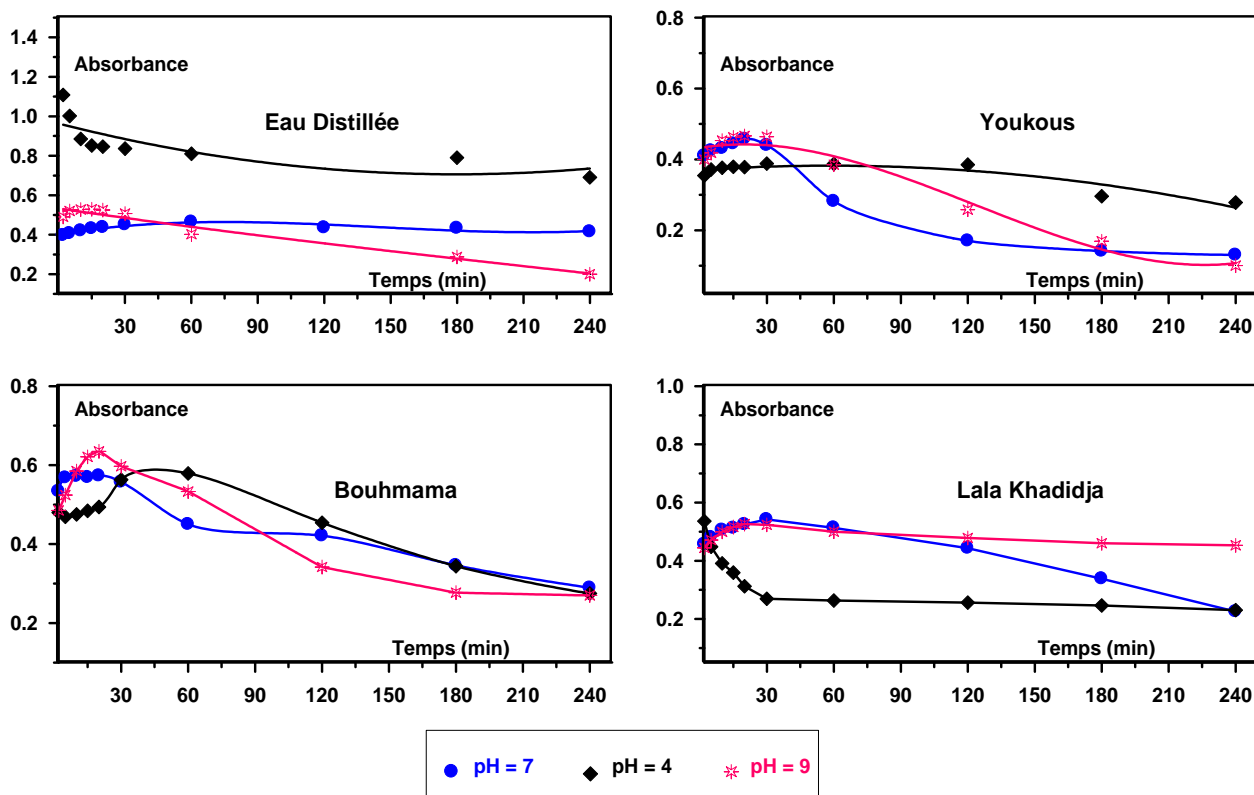


Figure 7: Evolution de l'absorbance du phénol en fonction de la variation du pH et du temps de contact ; [Phé] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; $r = 30$.

- La dégradation du cycle aromatique (diminution de l'absorbance) du phénol (figure 7 et tableau 11) est obtenue après un temps de réaction assez long allant d'une heure à deux heures, ce qui explique une autre fois pourquoi la consommation en chlore du phénol est plus importante dans les différents milieux de dilution qu'on a considéré en comparaison à la consommation en chlore qui a été obtenue par le résorcinol. La formation de composés par chloration de phénol demanderait un potentiel de chlore assez important et un temps assez long pour être dégradés jusqu'au stade aliphatique. Nous pouvons dire aussi, qu'après un temps de contact de 4 heures de réaction, toutes les espèces participant à la consommation rapide du chlore, tel que NH_4^+ , ainsi que les composés aromatiques substitués par un groupement donneur d'électrons sont en concentration négligeable sous leurs structure initiale alors que les produits secondaires de réactions sont en forte concentration.

Pour le résorcinol, la dégradation du cycle aromatique est très rapide en comparaison avec celle du phénol (tableaux 10 et 11 et figures 7 et 8). Ce qui s'explique probablement par la plus faible réactivité du chlore vis-à-vis du résorcinol au cours du temps, observée dans les différents milieux de dilution que nous avons considérés et qui serait due à la formation de composés aliphatiques relativement inertes.

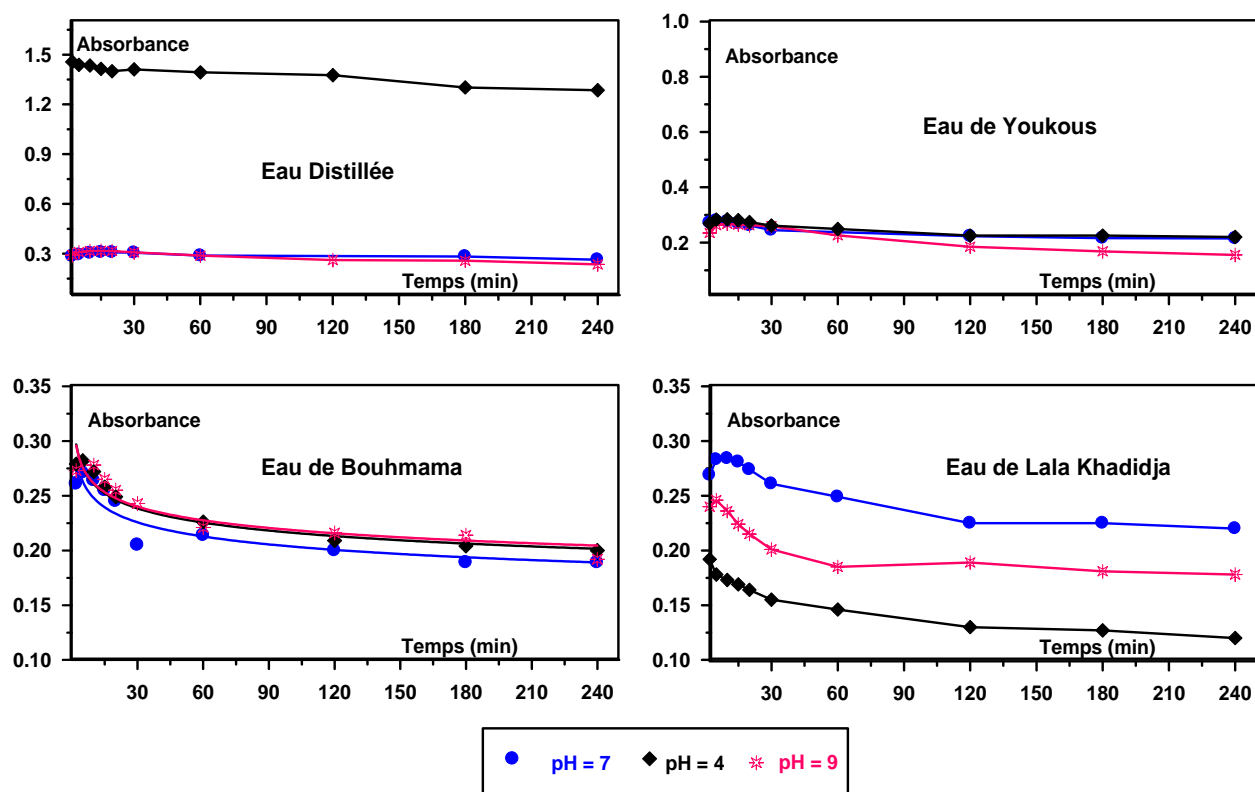


Figure 8 : Evolution de l'absorbance du résorcinol en fonction de la variation du pH et du temps de contact ; $[\text{Rés}] = 9.0810^{-5} \text{ mole/l}$; $r = 30$.

En fin, nous pouvons dire que l'examen global de la réactivité du chlore vis-à-vis des composés aromatiques (phénol et résorcinol) présenté par les figures 7 et 8 les tableaux 10 et 11 suggère quelques observations supplémentaires :

- La dégradation de la matière organique et en particulier pour le phénol dans les milieux de dilution considéré est loin d'être totale ; la chloration conduit généralement à la formation de nombreux dérivés chlorés réactifs encore vis-à-vis du chlore.
- La nature des produits formés est susceptible de varier suivant la nature physico chimique du milieu de dilution et suivant le pH soumis à la chloration.
- La réactivité du chlore vis-à-vis des composés aromatiques substitués dépend de la nature du substituant.

II.4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'apprécier l'influence de la minéralisation des eaux naturelles sur la chloration des composés simples aromatiques testés.

Les essais de chloration de ces composés dissous dans des eaux naturelles variables ont montré que les potentiels de consommation en chlore sont plus importants que ceux obtenus en eau distillée. Ceci a été mis en évidence par le calcul des écarts entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées. Les composés aromatiques porteurs du groupement fonctionnel OH et NH₂ sont donc apparus très réactifs vis-à-vis du chlore quelque soit la minéralisation du milieu de dilution. Cette réactivité semble dépendre de la minéralisation spécifique de l'eau, en particulier des sels minéraux promoteurs et/ou inhibiteurs de la réaction de chloration.

En effet, les résultats obtenus montrent que, l'azote ammoniacal a une incidence promotrice de la réactivité du chlore vis-à-vis du phénol et du résorcinol. Des réactions compétitives chlore/matière organique et chlore/azote ammoniacal peuvent survenir. De même en variant le taux de chlore introduit et en présence d'azote ammoniacal, la chloration du phénol et résorcinol a abouti à une courbe connue en traitement des eaux sous la dénomination de courbe de break-point. Ce break-point est déplacé vers les forts taux de chloration en milieux minéralisés. Ce qui suggère la présence d'autres composés réducteurs dans le milieu et réagissant compétitivement avec les composés organiques et l'ammoniaque.

Quant à l'accroissement de la concentration en bromures, elle a pu favoriser la formation d'acide hypobromeux, conduisant ainsi à une augmentation du degré de bromation des composés chlorés formés au cours de la chloration. De même, l'effet inhibiteur des chlorures et des sulfates a une incidence sur la réactivité du chlore vis-à-vis de résorcinol et de phénol dans les eaux minéralisées que nous avons considérés comme milieux de dilution.

Par ailleurs, la réactivité du phénol et du résorcinol a semblé fortement dépendre de certains paramètres réactionnels. En effet, nous avons constaté que le pH influe d'une manière notable sur la chloration malgré la variation des milieux de dilution et que le pH neutre favorise le plus souvent la réactivité des composés organiques testés vis-à-vis du chlore, ce qui se traduit par une augmentation du potentiel de consommation en chlore.

Le suivi de l'évolution de la consommation en chlore en fonction de la variation du pH et du temps de contact montre qu'il existe deux étapes de la réaction de chloration. Pour le phénol, l'étape rapide apparaît plus longue que pour le résorcinol du fait que les composés formés en début de réaction sont probablement à structure aromatique. La dégradation de leur aromaticité demande un temps assez long, contrairement à ce qui a été observé pour le résorcinol

La minéralisation totale peut donc avoir une influence notable sur la réaction du chlore sur la matière organique présente dans les eaux, soit globalement, soit par le biais des éléments minéraux réducteurs contenus dans la matrice minérale de ces eaux naturelles .

III.1. Introduction

L'étude bibliographique a montré que les composés azotés tels que les acides aminés et les bases puriques et pyrimidiques se trouvent dans les eaux naturelles à de faibles teneurs. Cependant, ils sont susceptibles de jouer un rôle important vis-à-vis de la réactivité du chlore. C'est ainsi que l'objectif de ce chapitre est d'apporter une contribution à la connaissance de l'effet de la minéralisation sur la chloration des ces composés azotés. Dans un premier temps, nous allons observer l'évolution de cette réactivité en fonction de différents paramètres réactionnels (taux de chloration, temps de contact et pH) en considérant diverses structures d'acides aminés dissous en eau distillée et en eaux minéralisées. La réaction du chlore avec les acides aminés tels que l'alanine, la phénylalanine et la tyrosine sera mise en évidence par le suivi de la consommation en chlore total et celui de la formation des chloramines.

Dans un deuxième temps, notre étude est abordée sous l'angle de la détermination de la réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques tels que la cytosine, l'uracile et la guanine, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées, en tenant compte des mêmes paramètres réactionnels que pour les acides aminés. Nous allons également tester l'incidence de certains éléments minéraux spécifiques, ayant une réactivité particulière avec le chlore, tels que l'azote ammoniacal, les bromures ou encore les chlorures et les sulfates.

III.2. Procédure expérimentale

III.2.1. Préparation des solutions de composés azotés

Les acides aminés considérés (alanine, phénylalanine et tyrosine), ainsi que les bases puriques et pyrimidiques (cytosine, uracile et guanine) sont préparés par dilution des composés dans de l'eau distillée ou des eaux naturelles de minéralisation variable. Ce sont des composés de pureté chimique élevée (Marque Aldrich). Les solutions mères de ces composés azotés ont des concentrations de 100 mg/l. A partir de ces solutions, on prépare des solutions diluées d'acides aminés et de bases puriques et pyrimidiques de concentrations voisines de 10^{-5} mole/l.

En eau distillée, le pH de ces solutions est ajusté à des pH de 4, 7 et 9 grâce à des solutions tampons. Lorsque le milieu est minéralisé, les essais sont conduits en ajustant le pH acide par l'ajout de l'acide chlorhydrique concentré et l'hydroxyde de sodium 2 fois normale pour avoir un pH basique. Les tableaux 12 et 13 présentent les principales caractéristiques des acides aminés et des bases puriques et pyrimidiques testés. Tandis que le tableau 14 présente les principales caractéristiques physico-chimiques des milieux de dilution utilisés.

Rappelons que les milieux de dilutions minéralisés que nous avons considérés ne contiennent initialement aucune trace de matière organique.

Tableau 12 : Caractéristiques des acides aminés


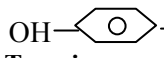
Acide aminé	Concentration (mole/l)	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pH _i	Masse molaire du composé (g)
CH ₃ -CH(NH ₂)COOH Alanine	1,12 10 ⁻⁵	2,34	9,69		6,05	89,09
 CH ₂ -CH(NH ₂)COOH Phénylalanine	1,2110 ⁻⁵	1,83	9,13		5,48	165,19
 CH ₂ -CH(NH ₂)COOH Tyrosine	1,1 10 ⁻⁵	2,20	9,11 NH ₄ ⁺	10,07 (OH)	5,72	181,19

Tableau 13 : Caractéristiques des bases puriques et pyrimidiques (hétérocycles)

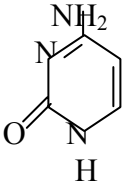
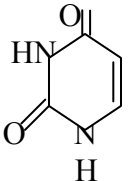
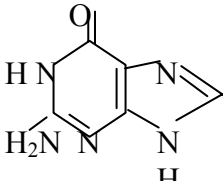
Composés	 Cytosine	 Uracile	 Guanine
Concentration (mole/l)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
Masse moléculaire (g)	111,10	112,09	151,13

Tableau 14: Caractéristiques physicochimiques des eaux minéralisées de dilution

Paramètres	Milieux de dilution des acides aminés			Milieux de dilution des bases puriques et pyrimidiques			
	Eau de M'chounech	Eau de Biskra 2003	Eau de Zeribet El Oued	Eau Ifri	Eau Youkous	Eau de Drauh	Eau de Biskra 2004
Température (°C)	19	17	19	17	17	18	20
Conductivité (µs/cm)	1750	4910	2230	561	350	1140	3700
pH	8,05	7,53	8,15	7,82	7,44	7,67	7,73
TAC (°F)	15	21	12,80	16,40	11,20	12,5	15
TH (°F)	116	222	142	40	26	76	124
Ca ²⁺ (mg/l)	152	736	128	80	72	91,2	288
Mg ²⁺ (mg/l)	187,20	91,20	264	48	19,20	127,68	124,8
Na ⁺ (mg/l)	-	-	-	34,7	11	99,98	890
K ⁺ (mg/l)	5,70	7,10	3,90	1,7	1,8	4,4	6,0
Cl ⁻ (mg/l)	710	1419,56	1704	84	42	124	1280
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	400	570	1240	48	25	520	830
NO ₃ ⁻ (mg/l)	12	19,05	9,0	5,3	8,40	-	3,544
NO ₂ ⁻ (mg/l)	-	-	-	0,098	0,13	0,098	0,13
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,28	0,27	0,20	0,08	0,11	0,07	0,04
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	0,40	0,0	9,0	-	-	-	-
Fe ²⁺ (mg/l)	0,16	0,10	0,16	0,17	0,17	0,13	0,10
Mn ²⁺ (mg/l)	5,0	18,40	5,30	1,82	0,22	0,43	0,15

III.2.2. Préparation des solutions de chlore

La préparation des solutions de chlore (eau de javel) est effectuée avec la même méthode décrite dans le chapitre II (Cf II.2.2).

III.2.3. Méthodes de dosage

III.2.3.1. Dosage du chlore résiduel

a) Méthode iodométrique

De même que pour les composés simples (phénol et résorcinol), le chlore résiduel que nous avons obtenus après chloration des acides aminés et les bases puriques et pyrimidiques est déterminé par iodométrie. Le dosage se fait par une solution de thiosulfate de sodium de 0,1N à 0,01N.

b) Méthode à la DPD

L'évolution des chloramines (monochloramines et dichloramines) qui se forment après chloration des acides aminés est déterminée avec un appareil Palintest à une longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$, par dosage photométrique en utilisant des pastilles de Diethyl – Para – Phénylène – Diamine (DPD), DPD N°1, DPD N°2 et DPD N°3. Cette méthode permet la différenciation entre les différentes formes de chlore résiduel total (chlore libre et chloramines).

III.2.3.2. Dosage de paramètres physico-chimiques

La détermination analytique des principales caractéristiques physico-chimiques de chaque eau a été effectuée avec les méthodes standard d'analyse (APHA, 1992 ; Rodier, 1996; Rejsek, 2002). Notons que les méthodes de dosage de l'ensemble de ces paramètres sont résumées dans le Chapitre II (Cf. II.2.5)

Enfin notons que la chloration de ces eaux n'a été effectuée qu'après vérification de l'absence totale de chlore résiduel.

III.2.4. Description des essais de chloration

III.2.4.1. Détermination des potentiels de consommation en chlore

La chloration des composés azotés (acides aminés et bases puriques et pyrimidiques) est réalisée sur des solutions aqueuses diluées de l'ordre de 10^{-5} mole/l et en milieu voisin de la neutralité avec une solution tampon (Na_2HPO_4 , KH_2PO_4) pour un rapport molaire $r = 20$ où r est défini comme étant le rapport entre le nombre de moles de chlore introduit sur le nombre de moles de composé azoté (acide aminé ou composé de base purique ou pyrimidique).

On utilise alors un temps de contact élevé (24 heures) de façon à satisfaire au maximum la demande en chlore. Après 24 heures de contact, les solutions sont dosées par une solution de thiosulfate de sodium à une normalité de 0,01N.

Rappelons que :

$$\text{Cl}_2 \text{ Consommé (mg/l)} = \text{Cl}_2 \text{ introduit} - \text{Cl}_2 \text{ résiduel}$$

$$\text{Cl}_2 \text{ résiduel (mg/l)} = V_1 N_1 35,5 \text{ 1000} / V_2$$

III.2.4.2. Procédure du break-point

Cette méthode consiste à ajouter à un même volume d'eau des doses croissantes de chlore, dans une série de flacons contenant l'eau à examiner. Dans ce cas, nous faisons varier le taux de chloration molaire r de 0 à 20 moles/mole et après un temps de contact de 2 heures, nous contrôlons le chlore résiduel.

Le break-point correspond à la dose pour laquelle on observe une disparition des chloramines et l'apparition de chlore libre.

III.2.4.3. Influence du pH et du temps de contact

Cette étape consiste à étudier l'influence du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore des acides aminés et des bases puriques et pyrimidiques en considérant un pH acide égal à 4, un pH neutre égal à 7 et un pH basique égal à 9. En eau distillée, le pH acide, neutre

et basique est obtenu par des solutions tampons commerciales. En eaux minéralisées, le pH est ajusté par l'addition soit d'acide chlorhydrique, soit de la soude (Cf Chapitre II ; II.2.7). Les réactions sont suivies pour des temps de contact variant de 2 minutes à 4 heures.

III.3. Résultats des essais de chloration des acides aminés

III.3.1. Influence du taux de chloration sur la réactivité des acides aminés vis-à-vis du chlore

III.3.1.1. Influence du taux de chlore sur les potentiels de consommation des acides aminés

Les résultats que nous avons obtenus par chloration des acides aminés en eau distillée (tableau 15) présentent des consommations en chlore non négligeables, même pour une structure aliphatique comme l'alanine. Ceci peut être mis sur le compte de la réactivité du groupement azoté NH_2 (Doré, 1989 ; Achour, 2001 ; Guergazi et Achour, 2005). Cependant, cette réactivité est accentuée pour les structures à radical aromatique comme la phénylalanine et la tyrosine. De plus, la présence d'un groupement activant tel que l'hydroxyle OH sur le cycle aromatique de la tyrosine expliquerait sa forte demande en chlore.

En eaux minéralisées, et pour les mêmes conditions expérimentales utilisés au cours de la chloration des acides aminés en eau distillée, les résultats révèlent que les acides aminés testés (alanine, phénylalanine et tyrosine) restent réactifs vis-à-vis du chlore quelque soit la minéralisation du milieu de dilution (eaux de M'chounèche, Zeribet El Oued et eau de Biskra) et quelque soit la structure de l'acide aminé. Cependant, les potentiels de consommation accusent des variations non négligeables par rapport à ceux en eau distillée.

Tableau 15: Demandes en chlore des acides aminés dans différentes eaux.
[Ala] = $1,12 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; [Phé] = $1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; [Tyr] = $1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l ;
Temps = 24 heures, r = 20.

Milieux de dilution	P.C.C (mole Cl_2 /mole d'acide aminé)		
	Alanine	Phénylalanine	Tyrosine
Eau Distillée Cond = 0,20 $\mu\text{s/cm}$; pH = 7	2,14	2,36	11,45
Eau de M'chounèche • Cond = 1750 $\mu\text{s/cm}$, TH = 116°F, pH = 8,05	18,88	12,56	16,36
Eau de Zeribet El Oued • Cond = 2230 $\mu\text{s/cm}$, TH = 142°F, pH = 8,15	19,107	10,50	18,18
Eau de Biskra • Cond = 4910 $\mu\text{s/cm}$, TH = 222°F, pH = 7,73	18,21	11,32	15,45

Le calcul de l'écart (E%) entre le potentiel en eau distillée et en eau minéralisée permet d'évaluer ces variations (Tableau 16).

Tableau 16: Ecarts (E%) entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et eaux minéralisées.

[Ala] = $1,1210^{-5}$ mole/l ; [Phé] = $1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; [Tyr] = $1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l

<i>Eaux de dilution</i>	<i>E%</i>		
	Alanine	Phénylalanine	Tyrosine
Eau de M'chounèche	88,66	81,21	30,01
Eau de Zeribet El Oued	88,64	77,52	37,01
Eau de Biskra	88,24	79,15	25,89

Le calcul de (E%) montre ainsi que la réactivité des acides aminés varie selon la composition minérale du milieu de dilution et selon la structure de l'acide aminé.

Il est intéressant de constater qu'en milieux minéralisés, l'alanine présente une réactivité plus importante que les acides aminés aromatiques (phénylalanine, tyrosine) à l'inverse de ce que l'on avait observé en eau distillée.

La minéralisation pourrait induire la formation de produits différents, soit par complexation de composés minéraux (chlorures, sulfates, fer et manganèse) avec l'acide aminé, soit par combinaison avec les sous produits formés qui pourraient être plus réactifs vis-à-vis du chlore que le produit initial. Par contre, la tyrosine verrait sa réactivité diminuer du fait de nombreuses réactions de complexation possibles avec les éléments minéraux de l'eau.

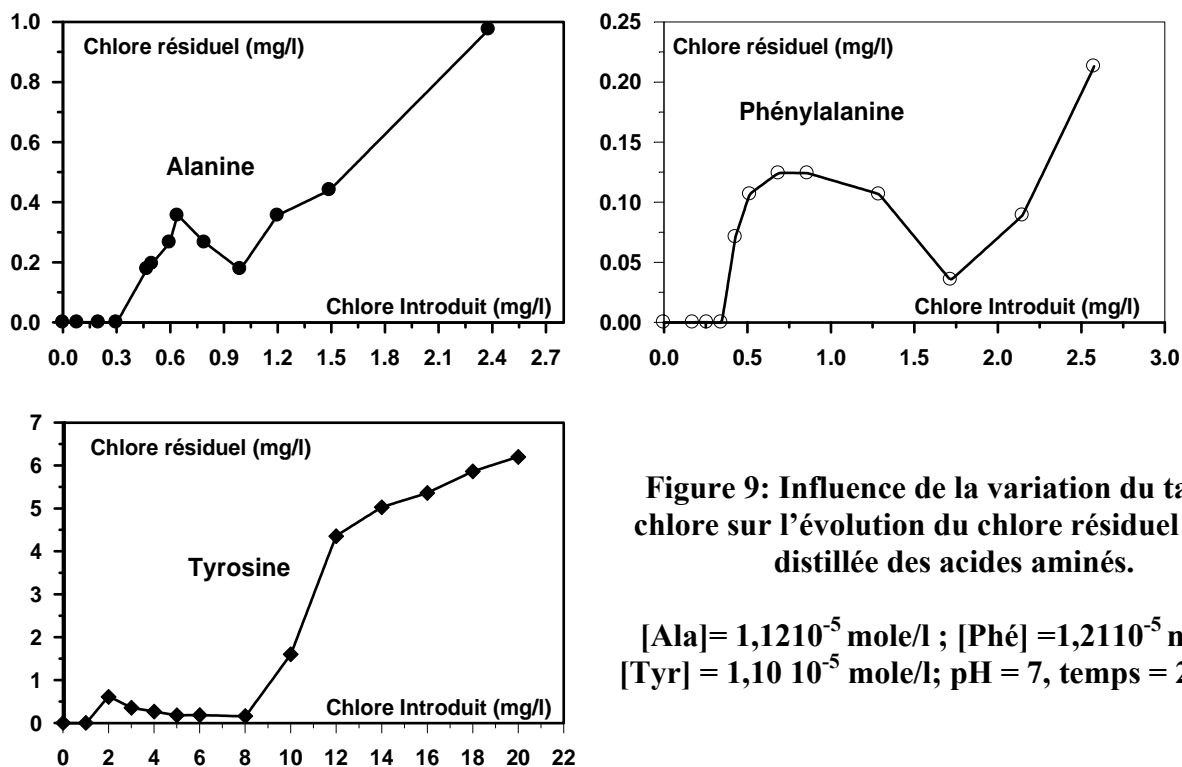
La structure aromatique de la phénylalanine et surtout de la tyrosine pourrait donner lieu à des réactions de substitution sur le cycle et qui seraient en compétition avec les réactions chlore / éléments minéraux telles que les réactions chlore/ammoniaque, chlore/métaux ou chlore/bromures.

Cependant, l'ensemble de nos résultats expérimentaux peut être confirmé une autre fois par les travaux de Jadas- Hecart (1989) qui montre que les acides aminés peuvent alors englober au niveau des eaux traitées une part importante des sites consommateurs de chlore. Les résultats publiés par Hureïki et Croué (1997) ont de plus mis en évidence la forte réactivité vis-à-vis du chlore de certains acides aminés libres, ils ont montré que leurs demandes en chlore variaient en moyenne de 5 à 7 mg Cl₂/mg C.

Dans ce même contexte, certains travaux (Madigan et al, 1997) montrent que dans beaucoup d'applications de la chloration, l'azote réactif peut exister principalement sous forme N organique. Les composés N organiques peuvent exercer une demande élevée de chlore, diminuer le potentiel de désinfection, interférer dans l'analyse résiduel de chlore et agir comme des précurseurs dans la formation des sous produits de chloration et/ou désinfection.

III.3.1.2. Influence du taux de chlore sur la formation des chloramines des acides aminés

Le chlore introduit est utilisé à des teneurs variables selon l'acide aminé mais correspond toujours à des taux molaires variant jusqu'à 20 moles de chlore introduit/mole d'acide aminé. En eau distillée, et à travers la figure 9, nous pouvons également observer que les courbes représentant l'évolution du chlore résiduel en fonction du chlore introduit, présentent un break-point plus ou moins prononcé selon l'acide aminé. Il apparaît plus nettement pour l'alanine et la phénylalanine que pour la tyrosine. Les chloramines dérivant de ces deux acides aminés (alanine, phénylalanine) apparaissent donc comme instables et disparaissent avec un excès de chlore, ce qui rejoint les observations de Kantouch (1971) et Alouini et Seux (1987). Par contre, les chloramines dérivant de la tyrosine sont plus stables, leur dégradation nécessitant de forts taux de chlore. Ceci s'expliquerait par une compétition entre la dégradation des chloramines pour l'apparition du break-point et une substitution électrophile sur le cycle favorisée par la présence du groupement donneur OH⁻.



De plus, il est intéressant de noter que le break-point pour l'alanine et la phénylalanine correspond à un rapport molaire chlore/acide aminé voisin de 2 et donc proche de la demande en chlore de ces deux composés. Dans le cas de la tyrosine, des chloramines organiques pourraient se former et ne se dégraderaient que pour des taux de chloration importants.

Par ailleurs, des substitutions électrophiles pourraient survenir sur le cycle aromatique aboutissant à divers composés organohalogénés. D'après Tréhy (1981), la chloration peut aboutir à des chlorotyrosines qui pourraient ensuite, par clivage de cycle, aboutir à la formation de produits aliphatiques chlorés tels que le chloroforme.

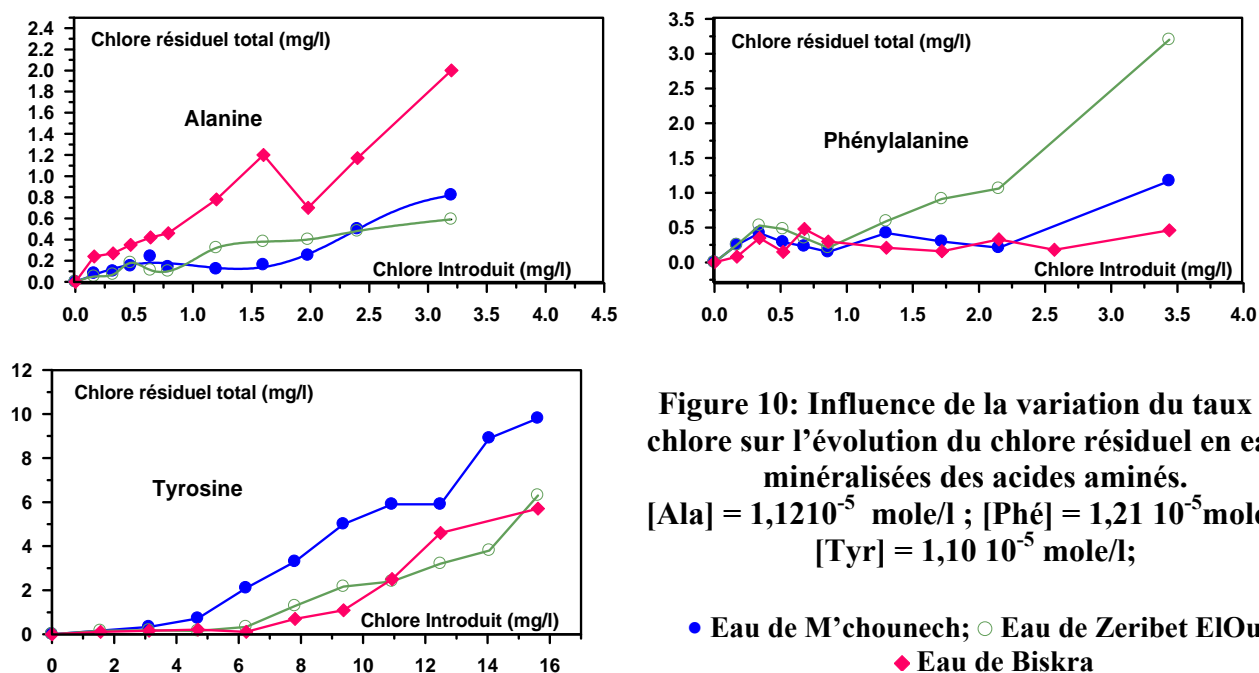
Concernant les structures aliphatiques telles que la valine et l'alanine, les mécanismes proposés (Alouini et Seux, 1987; Le Cloirec, 1984) indiquent la formation des chloramines ainsi que l'acétaldéhyde dès les plus faibles taux de chloration. Au-delà de $r = 2$ voire égale à 3, il y'a une nette décroissance des chloramines (surtout les monochloramines) qui pourraient se combiner avec l'acétaldéhyde pour former l'acétonitrile (Le Cloirec, 1984; Achour, 2001; Guergazi et Achour, 2005).

En eau minéralisée, les résultats que nous avons obtenus et présentés sur la figure 10, montrent que les chloramines sont plus stables en milieu minéralisé qu'en eau distillée. Ceci pourrait être dû à la présence de réactions compétitives du chlore avec d'autres éléments que les acides aminés ou l'ammoniaque.

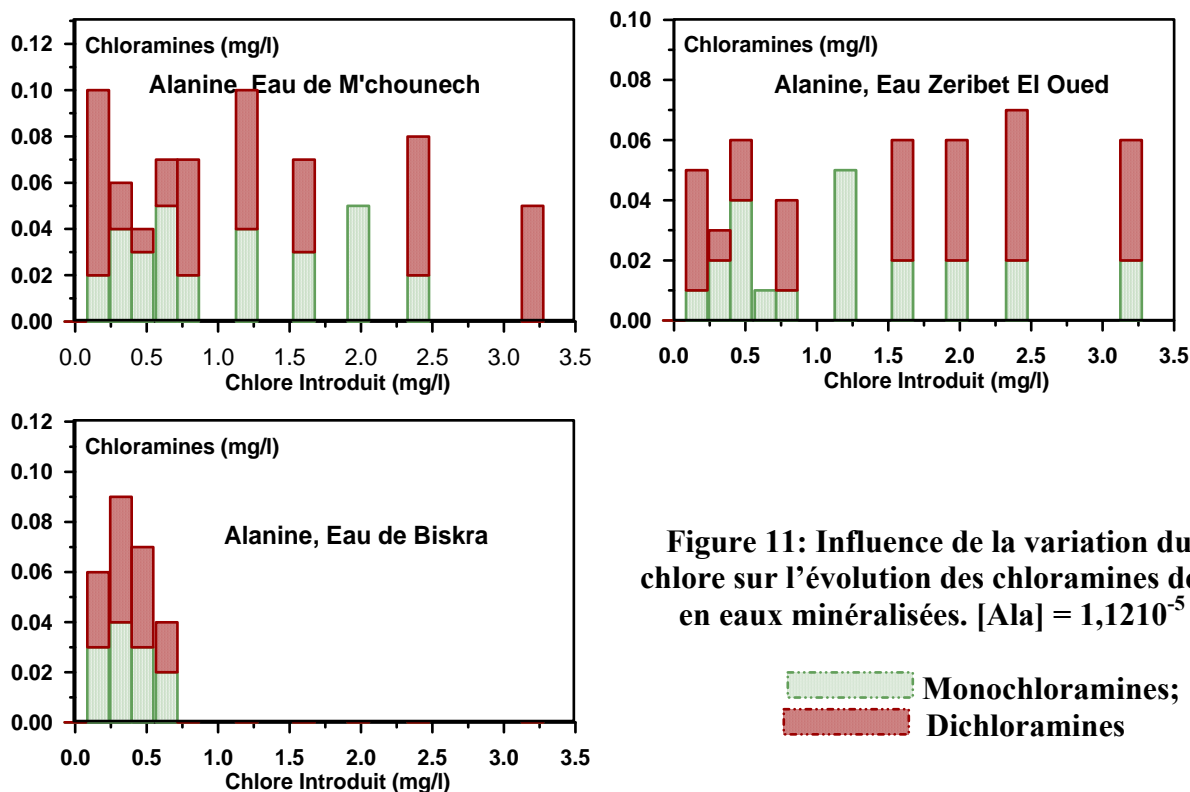
Les chloramines se forment en quantité appréciable mais leur dégradation semble plus difficile qu'en eau distillée.

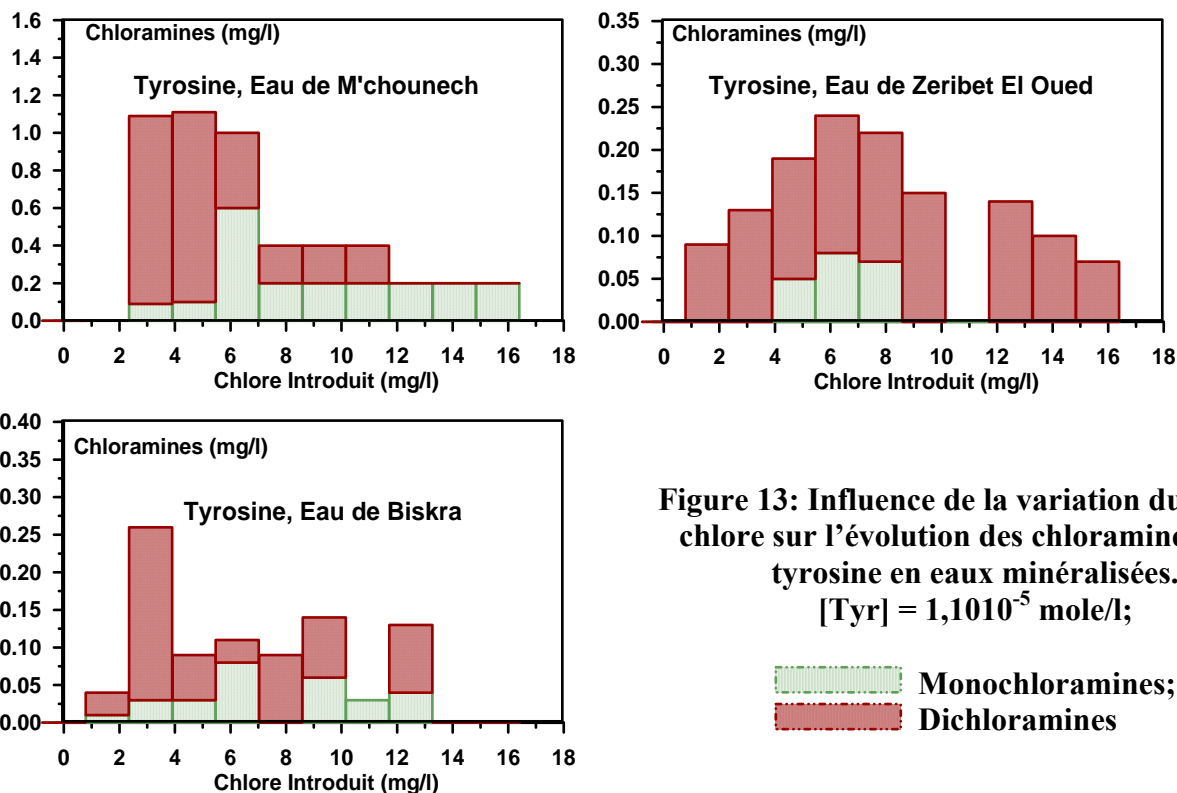
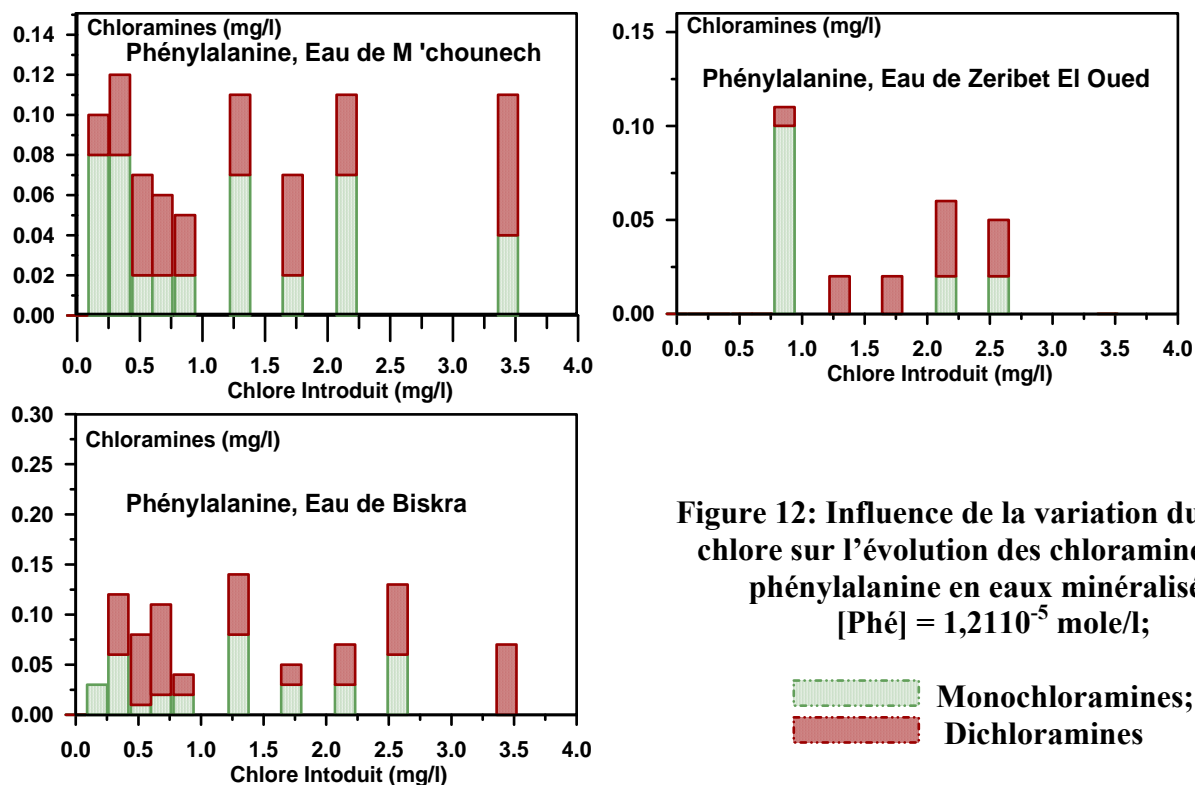
De plus, l'allure des courbes de break-point semble modifiée par rapport à celle observée en eau distillée (figure 9). Le break-point est moins évident, notamment pour la tyrosine.

La présence de nombreuses réactions compétitives rend donc difficile la détermination précise du break-point. Celui-ci dépendra non seulement de la structure de l'acide aminé mais aussi de la réactivité des entités minérales prédominantes dans l'eau de dilution.



Les histogrammes des figures 11, 12 et 13 permettent de différencier les monochloramines des dichloramines. Les résultats que nous avons obtenus pour les trois acides aminés testés, montrent qu'il y'a formation des chloramines dont les dichloramines sont en quantité plus importantes que les monochloramines. Notons cependant que, dans l'eau de M'chounech et notamment pour les composés aromatiques tels que la phénylalanine et la tyrosine, les monochloramines sont encore largement présentes pour les taux les plus élevés en chlore. Notons également que la méthode de dosage adoptée pour mesurer les chloramines est la méthode photométrique (DPD). Celle-ci ne permet pas différencier entre les chloramines organiques et inorganiques. Toutefois, les études réalisées par Morris et al (1992) Shang et Blatchey (2001), au cours de la chloration de quelques acides aminés admettent que les chloramines apparentes seraient essentiellement sous forme de composés N-organochlorés (c'est-à-dire des chloramines organiques). Il y'aurait toutefois présence de chloramines minérales puisque les milieux de dilution minéralisés que nous avons utilisés contiennent naturellement l'azote ammoniacal (eau de M'chounech, $\text{NH}_4^+ = 0,28 \text{ mg/l}$, eau de Zeribet El Oued $\text{NH}_4^+ = 0,20 \text{ mg/l}$ et l'eau de Biskra, $\text{NH}_4^+ = 0,27 \text{ mg/l}$), Enfin, l'ensemble de nos résultats (figures 11, 12 et 13) peuvent être confirmés par certains travaux (Dukan et Touati, 1996; Shang et Blatchey, 2001; Guergazi et Achour, 2005) qui montrent qu'au cours de la chloration des acides aminés il y'a formation d'une plus grande quantité de dichloramines que de monochloramines.





III.3.2. Influence du pH sur la réactivité du chlore vis –à - vis des acides aminés

III. 3.2.1. Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore des acides aminés

En plus de la force ionique du milieu de dilution, d'autres caractéristiques de l'eau peuvent avoir une incidence sur la réactivité des acides aminés et donc des mécanismes mis en jeu au cours de la chloration. Le pH et le temps de contact chlore/acide aminé sont des paramètres particulièrement importants.

Le tableau 17 présente les résultats concernant les potentiels à différents pH (pH = 4, 7 et 9) des acides aminés testés dissous dans les eaux de M'chounech, de Zeribet El Oued et de Biskra.

Nous pouvons constater que les potentiels de consommation en chlore pour les acides aminés tels que l'alanine, la phénylalanine et la tyrosine dans les différents milieux de dilution et à différents pH présentent une grande variabilité en fonction de l'acide aminé et du milieu de dilution.

La réactivité maximale apparaît essentiellement à pH neutre égal à 7 et parfois à pH acide égal à 4. Ceci est à rapprocher d'une part de la spéciation du chlore qui donne comme forme prédominante l'acide hypochloreux à ces pH et d'autre part, de la structure de l'acide aminé qui peut varier selon le pH (protoné, neutre ou chargé négativement), ceci est lié automatiquement aux valeurs de pK_i des acides aminés (Cf. tableau 12).

Tableau 17: Influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore des acides aminés

Temps = 24 heures, r= 20.

[Ala] = 1,1210⁻⁵ mole/l ; [Phé] = 1,21 10⁻⁵ mole/l ; [Tyr] = 1,10 10⁻⁵ mole/l

Acide aminé	P.C.C (moles Cl ₂ /moles d'acide aminés)								
	Alanine			Phénylalanine			Tyrosine		
pH	4	7	9	4	7	9	4	7	9
Eau Distillée	2,84	1,75	2,95	1,89	2,508	2,30	6,30	11,75	8,632
Eau M'chounech	18,21	18,9	18,66	11,73	12,56	11,32	15,91	16,36	16,36
Eau de Zeribet El Oued	18,66	19,11	18,21	9,67	10,50	9,67	17,21	18,18	15,45
Eau de Biskra	18,66	18,21	17,32	9,23	11,32	8,84	15,90	15,45	15,00

Par ailleurs, l'ensemble de nos résultats (tableau 17) montre que les potentiels de consommation en chlore pour l'alanine à structure aliphatique sont très bien marqués en comparaison avec les acides aminés aromatiques (phénylalanine et tyrosine). Ceci pourrait être expliqué par le fait que le mécanisme de la chloration de l'alanine dans ces conditions pourrait éventuellement aboutir à la formation de produits de chloration de l'alanine plus réactifs quelque soit le pH du milieu.

III. 3.2.2. Effet du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des acides aminés

Les figures 14, 15, 16 et 17 présentent les principaux résultats concernant l'évolution des cinétiques de consommation en chlore par l'alanine, la phénylalanine et la tyrosine en fonction du temps de contact et du pH.

Pour chaque composé trois pH différents entre 4 et 9 ont été testés et le taux de chloration adopté a été $r = 20$ moles/mole.

Pour tous les composés étudiés et quels que soient les pH du milieu et la variabilité de la minéralisation, les cinétiques de consommation en chlore comportent globalement deux étapes distinctes dont la première est rapide. Au cours de cette étape, une grande partie du chlore est consommée au cours des dix premières minutes aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. D'une manière générale, la première étape très rapide de la réaction correspondrait essentiellement à la formation des chloramines en quantité importante au bout de 15 à 20 minutes. Au-delà de ce laps de temps, la consommation en chlore continue progressivement et la dégradation des chloramines devrait s'amorcer et durer plusieurs heures.

Toutefois, une consommation à long terme est notée puisqu'une variation non négligeable apparaît dans la consommation entre 4 heures et 24 heures.

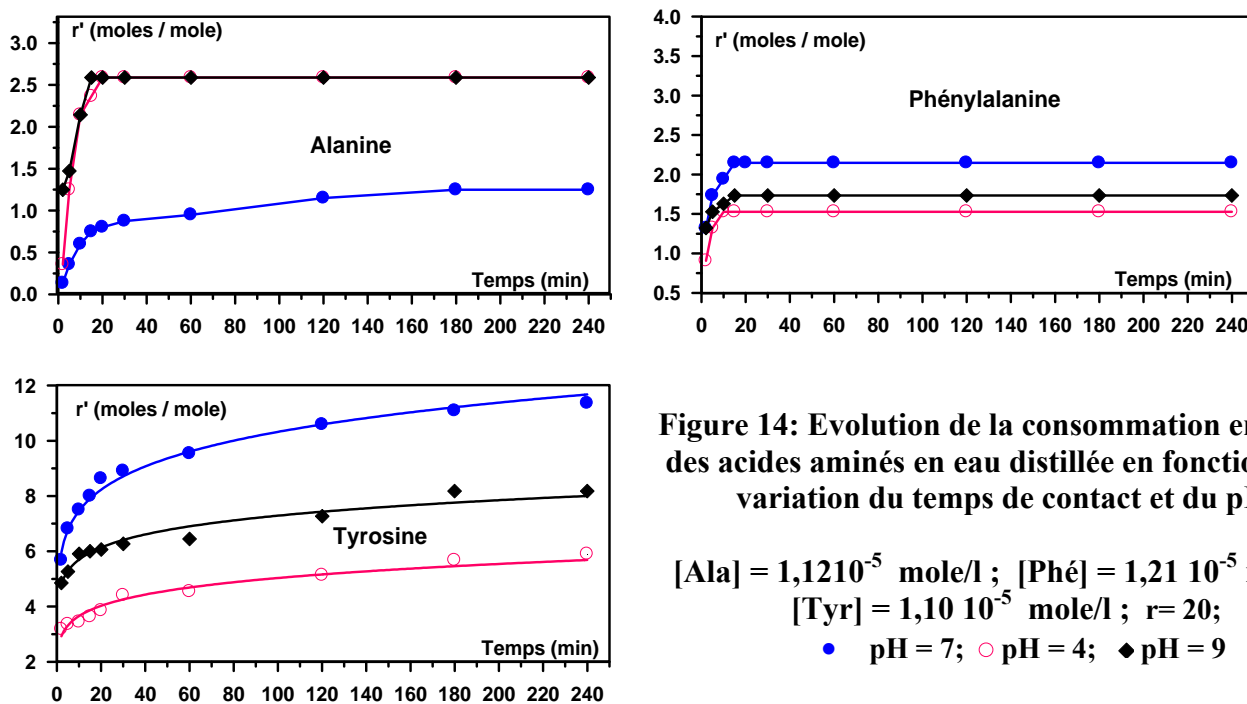


Figure 14: Evolution de la consommation en chlore des acides aminés en eau distillée en fonction de la variation du temps de contact et du pH.

$[Ala] = 1,12 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; $[Phé] = 1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l ;
 $[Tyr] = 1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; $r = 20$;
 ● pH = 7 ; ○ pH = 4 ; ◆ pH = 9

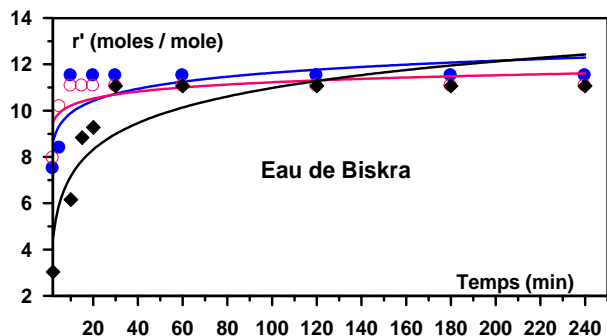
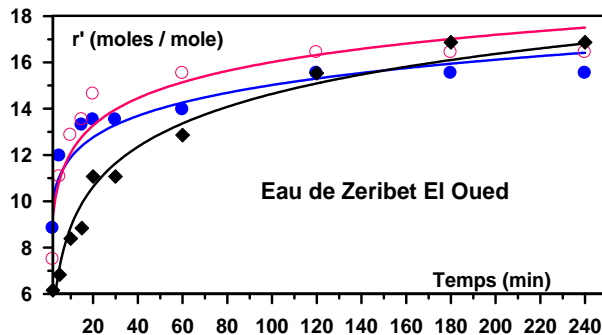
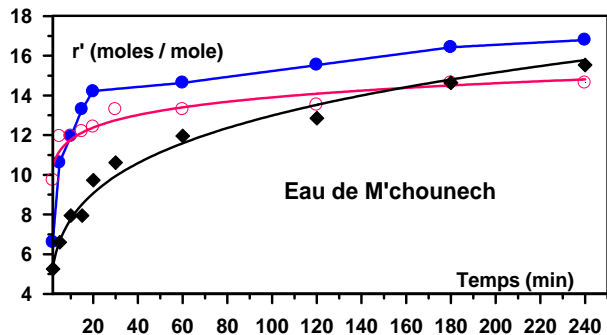


Figure 15: Evolution de la consommation en chlore de l'alanine en eaux minéralisées en fonction de la variation du temps de contact et du pH.

[Ala] = $1,12 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; r= 20;
 ● pH = 7; ○ pH = 4; ◆ pH = 9

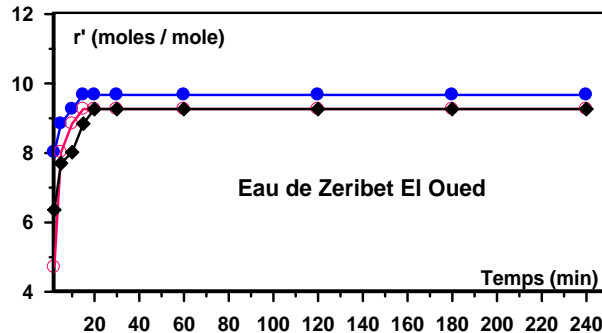
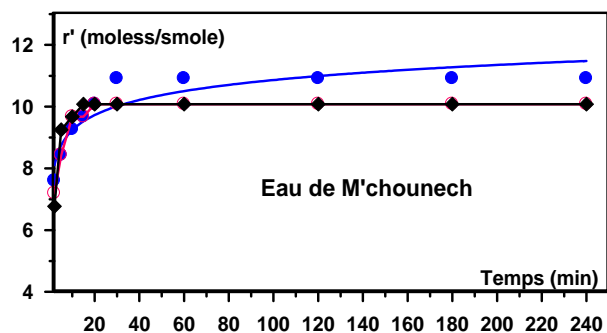
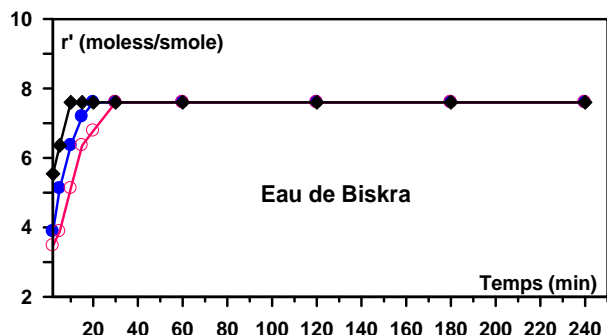
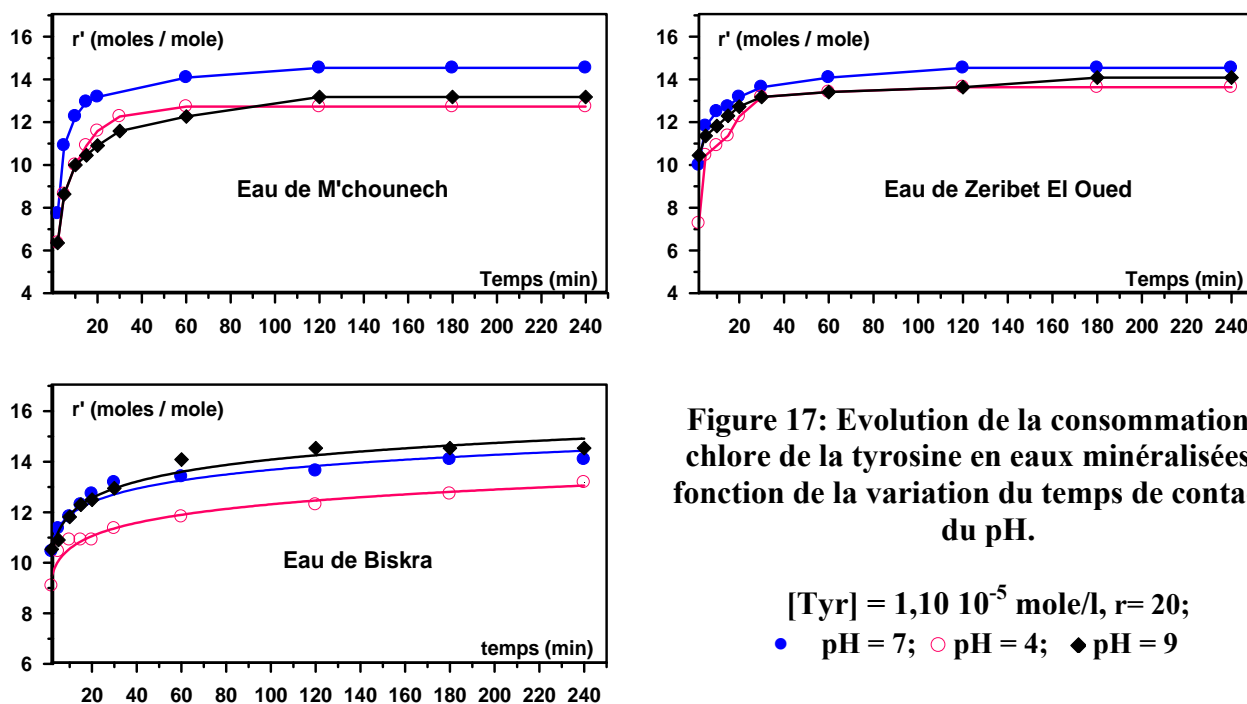


Figure 16: Evolution de la consommation en chlore de la phénylalanine en eaux minéralisées en fonction de la variation du temps de contact et du pH ;

[Phé] = $1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; r= 20;
 ● pH = 7; ○ pH = 4; ◆ pH = 9





Les travaux d'Achour (2001) sur l'alanine et la phénylalanine ont ainsi montré que pour un taux de chloration molaire de 2 et à pH = 7, les chloramines ont disparus à 70% après 6 heures de réaction. Cette dégradation des chloramines pourrait s'expliquer par leur participation à la formation d'un autre produit.

Ceci est vérifié par des résultats (Achour, 2001) montrant qu'après 24 heures de temps de contact et pour des taux de chloration de l'alanine supérieures à 2, l'acétonitrile peut se former par combinaison des chloramines avec l'acétaldéhyde formé dès le début de la réaction. D'autres produits de réaction peuvent se former en présence d'un excès de chlore (dihaloacétaldehydes, dihalocétonitriles), notamment à pH acide ou neutre (Tréhy, 1981; Achour, 2001).

Dans le cas des acides aminés à radical aromatique, les mécanismes peuvent être plus complexes et conduire à de nombreux composés aliphatiques ou aromatiques chlorés ou non chlorés.

En ce qui concerne nos résultats (figures 14, 15, 16 et 17), nous pouvons dire que pour l'alanine (acide aminé aliphatique) la réactivité maximale en eau distillée apparaît pour un pH égal à 9. A ce pH basique, la cinétique de consommation en chlore est nettement plus rapide et l'ordre de la réactivité apparaît comme suit, notamment durant la phase rapide

$$r'(\text{pH} = 9) > r'(\text{pH} = 4) > r'(\text{pH} = 7)$$

En eau minéralisée, et toujours pour l'alanine, le phénomène se produit inversement, la réactivité maximale apparaît pour un pH = 7 et minimale pour un pH basique égal à 9 quelle que soit la variation des milieux de dilution. L'ordre de la réactivité est comme suit :

$$r'(\text{pH} = 7) > r'(\text{pH} = 4) > r'(\text{pH} = 9)$$

Dans le cas des deux acides aminés à radical aromatique (phénylalanine et tyrosine) la réactivité maximale en eau distillée apparaît pour un pH = 7 et ce résultat est à rapprocher de ceux observés lors de la chloration de composés phénoliques tels que le phénol et le résorcinol dissous dans certains types d'eaux minéralisées (Cf. tableau 9).

Pour la phénylalanine et la tyrosine, l'ordre de la réactivité durant les premières heures de la réaction apparaît ainsi.

$$r'(\text{pH} = 7) > r'(\text{pH} = 9) > r'(\text{pH} = 4)$$

En eaux minéralisées, et en comparaison avec l'eau distillée, la réactivité maximale reste toujours pour un pH = 7. Tandis que pour un pH acide égal à 4, la réactivité est supérieure à un pH basique égale à 9 ou à la limite reste la même, tel qu'observé lors de la chloration de la tyrosine dans l'eau de M'chounech et Zeribet El Oued.

Cependant, il faut remarquer qu'après 24 heures de temps de contact, les résultats peuvent sensiblement varier en fonction du pH et du milieu de dilution.

III.4. Résultats des essais de chloration des bases puriques et pyrimidiques

III.4.1. Potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques

Le tableau 18 présente les résultats de la détermination des potentiels de consommation en chlore au cours de la chloration de la cytosine, uracile et guanine dissoutes dans des milieux de minéralisation variable. Lors de la chloration des bases azotées testées en eau distillée, les résultats que nous avons obtenus (tableau 18) montrent la forte réactivité de ces composés organiques vis-à-vis du chlore. Ces fortes demandes en chlore peuvent s'expliquer par la structure aromatique stable de ces composés, ce qui leur donne une grande aptitude aux réactions de substitution. Il en ressort, qu'en milieu neutre, tous ces composés pourront consommer une part conséquente du chlore introduit dans une eau naturelle. La théorie avancée par divers auteurs (Arnaud, 1983 ; Doré, 1989), dont les conditions d'expérience s'avèrent très proches des nôtres (pH voisin de 7, temps de contact de 15 à 24 heures, concentrations molaires des composés organiques de 10^{-3} à 10^{-5} mole/l), suggèrent que les réactions de substitution électrophile sont les plus caractéristiques de la chloration en série

aromatique et la facilité avec laquelle elles se produisent est une particularité essentielle du caractère aromatique. En effet, la présence des électrons π délocalisés, fortement polarisables, confère au cycle une réactivité nucléophile, ce qui facilite l'attaque du noyau par les réactifs électrophiles.

Tableau 18 : Potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques dans différents milieux de dilution.

[Uracile]= [Cytosine]= [Guanine] = 10^{-5} mole/l ; r= 20 ; Temps = 24 heures.

Milieux de dilutions	P.C.C (moles Cl ₂ /mole de composé)		
	Uracile	Cytosine	Guanine
Eau distillée pH = 7 ; Conductivité = 5 μ s/cm	13,5	14,0	15,0
Eau Youkous pH = 7,82 ; Conductivité = 350 μ s/cm	15,5	17,5	17,75
Eau Ifri pH = 7,42 ; Conductivité = 561 μ s/cm	17,75	17,75	18,0
Eau Drauh pH = 7,67 ; Conductivité = 1140 μ s/cm	17,0	17,25	16,50
Eau Biskra pH = 7,73 ; Conductivité = 3700 μ s/cm	16,75	17,0	17,50

L'état des recherches sur la chloration des bases puriques et pyrimidiques ne permet pas de proposer un mécanisme de réaction. Cependant, nos résultats en eau distillée pourraient être confirmés par les travaux de Patton et al (1972), Dennis et al (1978), Gould et Hay (1982), Shang et al (2000) et Bacha et al (2004). Ils montrent que les bases pyrimidiques sont très réactives vis-à-vis du chlore, elles consomment facilement l'oxydant en solution diluée avec formation d'un mélange complexe de composés, selon des réactions de substitution ou de rupture de l'hétérocycle. Tandis que les bases puriques telles que la guanine tendent à être résistantes à la chloration dans le milieu aqueux.

En eau minéralisée, les trois bases azotés restent toujours réactives vis-à-vis du chlore (tableau 18) quelle que soit la minéralisation totale et donc la force ionique du milieu de dilution. Cette réactivité est traduite par les fortes demandes en chlore mesurées et qui sont plus importantes que celles obtenus en eau distillée. De même que pour les composés aromatiques simples (phénol et résorcinol) ainsi que les acides aminés, cette réactivité peut être mise en évidence par le calcul des écarts (E%) exprimés en pourcentages, entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées.

Rappelons que

$$E \% = 1 \left[\frac{\text{Potentiel en eau distillée}}{\text{Potentiel en eau minéralisée}} \right] \times 100$$

Les valeurs du paramètre (E%) présentées dans le tableau 19, mettent en évidence l'incidence de la minéralisation sur la réactivité du chlore avec les bases azotées testées (l'uracile, la cytosine et la guanine).

Tableau 19 : Ecart % entre les potentiels de consommation en chlore dans l'eau distillée et les différents milieux de dilution.

Milieux de dilutions	E%		
	Uracile	Cytosine	Guanine
Eau Youkous	13,0	20,0	15,49
Eau Ifri	23,94	21,12	16,67
Eau Drauh	20,94	18,84	9,10
Eau Biskra	19,40	17,65	14,28

Tout comme pour les acides aminés, nous pouvons dire que, bien que les écarts soient assez voisins, la réactivité du chlore vis-à-vis des hétérocycles testés (l'uracile, cytosine et guanine) varie selon la composition minérale du milieu de dilution et selon la structure de la base azotée. Ainsi, l'écart obtenu pour la guanine dans les eaux d'Ifri, de Drauh et de Biskra reste toujours inférieur à celui de l'uracile et la cytosine dissoute dans les mêmes eaux.

$$E_{\text{Guanine}} < E_{\text{Uracile}} < E_{\text{Cytosine}}$$

Mais dans l'eau de Youkous, l'écart obtenu pour l'uracile s'avère inférieur à celui de la guanine et de la cytosine et l'ordre est comme suit :

$$E_{\text{Uracile}} < E_{\text{Guanine}} < E_{\text{Cytosine}}$$

Les écarts élevés pour la cytosine pourraient ainsi s'expliquer par une augmentation de sa réactivité en milieux minéralisés.

Le groupement aminé exocyclique de la cytosine serait plus réactif que l'azote hétérocyclique vis-à-vis de la réaction de substitution par le chlore.

Par ailleurs, nos résultats nous incitent à penser que la minéralisation totale n'est pas le seul paramètre à prendre en considération mais plutôt ses principaux constituants.

La présence de substances minérales réductrices dans les milieux de dilution tels que le fer, le manganèse, les nitrites et l'azote ammoniacal peuvent contribuer à l'augmentation des potentiels de consommation en chlore. Afin de confirmer cet aspect, nous avons déterminé les demandes en chlore des différentes eaux utilisées que nous avons considérées comme milieux de dilution. Les résultats présentés dans le tableau 20 montrent que ces demandes en chlore, même en absence des composés bases azotées, ne sont pas négligeables.

Tableau 20 : Les demandes en chlore des eaux minéralisées étudiées.
Cl₂ introduit = 14,20 mg/l, Temps = 24 heures.

Eaux testées	Demande en chlore (mg/l)
Eau Youkous pH = 7,82 ; Conductivité = 350 µs/cm	5,68
Eau Ifri pH = 7,42 ; Conductivité = 561 µs/cm	6,04
Eau Drauh pH = 7,67 ; Conductivité = 1140 µs/cm	7,10
Eau Biskra pH = 7,73 ; Conductivité = 3700 µs/cm	7,46

A la suite de ces observations, on aurait pu s'attendre à ce que les consommations en chlore par les bases azotées soient plus élevées en présence des eaux les plus consommatrices de chlore et donc les plus minéralisées (Drauh, Biskra). Mais nos résultats aboutissent à une inversion de l'ordre d'accroissement des potentiels entre ces eaux. Ceci met en évidence l'effet inhibiteur de la réaction de chloration avec la matière organique de certains éléments minéraux contenus dans ces eaux tels que les chlorures et les sulfates (Guergazi, 1998; Achour, 2001).

Il est noter que, ce phénomène a été déjà observé au cours de la chloration du phénol et du résorcinol (Cf. Chapitre II).

Mais, d'une façon générale, l'augmentation des consommations en chlore en eaux minéralisées pourraient s'expliquer surtout par le fait que ces eaux constituent des milieux fortement tamponnés avec des pH également alcalins. Ce qui pourrait favoriser la réaction de chloration des bases puriques ou pyrimidiques, plus réactives à pH neutres à basique.

III.4.2. Influence de la variation des taux de chloration sur la consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques

Le suivi de l'évolution de la concentration en chlore résiduel total en fonction de la dose de chlore appliquée aboutit au bout d'une heure aux résultats que nous présentons sur la figure 18. L'évolution de ce paramètre présente deux zones assez distinctes quelque soit la variabilité des milieux de dilution et la structure des composés testés.

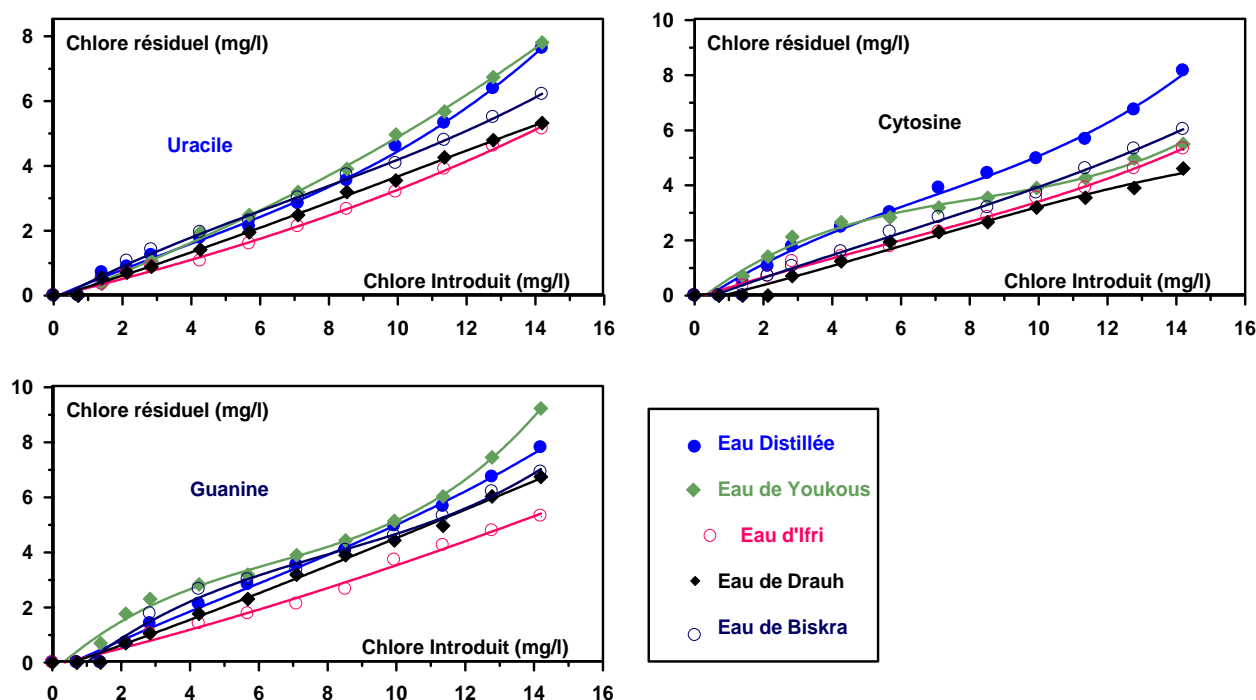


Figure 18 : Influence de la variation des taux de chloration sur l'évolution du chlore résiduel total des bases puriques et pyrimidiques.

[Uracile] = [Cytosine] = [Guanine] = 10^{-5} mole/l ; Temps = 1 heure.

- **Zone I** : Pour des taux de chloration compris entre 0 et 1,42 mg Cl_2/l ($r < 2$), tout le chlore introduit est consommé par le composé organique dissous d'une part et par les éléments minéraux réactifs d'autre part. En absence de ces derniers, on aurait pu s'attendre à ce que la Zone I n'apparaisse pas pour les hétérocycles azotés dissous dans l'eau distillée. Mais compte tenu de la grande réactivité de ces bases azotées vis-à-vis du chlore, la réaction pourrait être très rapide et conduire rapidement à la formation de divers produits de substitution ou d'oxydation avant la formation des chloramines.
- **Zone II** : Dans cette zone, on observe qu'il y'a une augmentation du chlore résiduel avec l'augmentation de la dose du chlore introduit. En remarquant que ce résiduel ne dépasse

que légèrement la moitié de la dose du chlore introduit pour les trois bases azotées testées et quelque soit le milieu de dilution, après une heure de réaction.

Signalons par ailleurs que, pour les différentes eaux étudiées, le chlore résiduel total mesuré en présence de la cytosine est moins important que celui en présence de l'uracile et la guanine.

Ce résultat indique la forte réactivité de la cytosine aux différents taux appliqués, confirmant certains travaux (Dennis et al, 1978 ; Gould et Hay, 1982 ; Shang et al, 2000 et Bacha et al 2004). L'observation de ces mêmes courbes montre aussi que la majeure partie du chlore résiduel est sous forme de chloramines stables probablement organiques. C'est pour cette raison que le break-point n'apparaît pas d'une manière évidente. Il semble que pour des doses de chlore introduites et le temps de contact appliqué, la dégradation des chloramines formées n'était pas complète. Plusieurs auteurs (Dennis et al, 1978; Gould et Hay, 1982; Doré, 1989; Shang et al, 2000), ont noté ce phénomène, ce qui confirme nos résultats.

III.4.3. Influence du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et Pyrimidiques

III.4.3.1. Influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques

Pour chaque base azotée, trois pH différents entre 4 et 9 ont été testés dans des milieux de minéralisation variable, le taux de chloration adopté a été $r = 20$. Les résultats des potentiels de consommation en chlore que nous avons obtenus sont regroupés dans le tableau 21. Ils montrent que les potentiels de consommation en chlore sont très élevés quelque soit le composé organique considéré et que ces potentiels de consommation en chlore sont plus importants en eaux minéralisées qu'en eau distillée.

En eau distillée la réactivité maximale apparaît à pH basique avec une augmentation des potentiels dans l'ordre suivant.

$$P.C.C_{pH=9} \geq P.C.C_{pH=7} > P.C.C_{pH=4}$$

En eau minéralisée, la réaction est généralement favorisée en milieu neutre et basique, l'ordre d'accroissement des potentiels est le suivant :

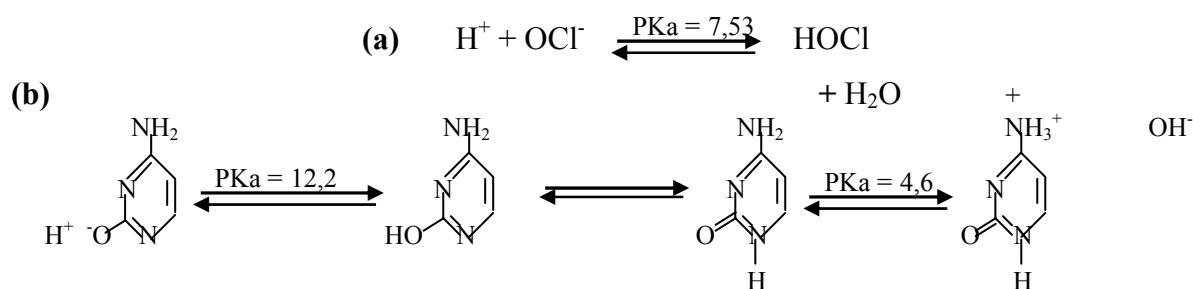
$$P.C.C_{pH=7} > P.C.C_{pH=9} > P.C.C_{pH=4}$$

Tableau 21 : Influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore des bases azotées en eaux minéralisées.

[Guanine]= [Cytosine]= [Uracile] = 10^{-5} mole/l ; r= 20 ; Temps = 24 heures.

Milieux de dilution	P.C.C (mole Cl ₂ /mole de bases azotées)								
	Uracile			Cytosine			Guanine		
	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7	pH=9
Eau distillée	12,75	13,5	14,0	13,5	14,0	14,5	13,5	15,0	15,25
Eau Youkous	15,0	15,5	14,0	16,0	17,5	17,0	16,0	17,75	16,5
Eau Ifri	17,5	17,75	16,5	15,5	17,75	17,5	17,5	18,0	16,5
Eau Drauh	15,0	17,0	16,25	13,5	17,25	15,5	16,0	16,5	16,25
Eau Biskra	16,0	16,75	16,5	15,75	17,0	16,0	15,0	17,5	16,25

Notons que, le pH peut s'avérer un paramètre important dans la mesure où il conditionne la spéciation du chlore, l'état du substrat (protoné, neutre ou chargé négativement) et la dissociation des groupements fonctionnels dans la structure des composés organiques étudiés. Suite à cette hypothèse, nos résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'en milieu acide la réaction est moins favorisée, bien qu'à ce pH le chlore est sous forme d'acide hypochloreux qui possède des propriétés oxydantes importantes. Ceci est confirmé par le fait que, l'atome de l'azote se trouvant dans la structure des bases puriques et pyrimidiques est protoné, de telle sorte qu'il ne peut plus participer à la conjugaison avec les électrons du cycle, et qu'il en résulte une perte du pouvoir nucléophile du composé organique aromatique. De même, la protonation du groupement amine en milieu acide sous forme (NH_3^+) fait disparaître son effet donneur et activant (Arnaud, 1983 ; Doré, 1989 ; Lalande et Le Meut, 1997). Ceci rend la susceptibilité de la cytosine et la guanine aux attaques électrophiles plus faible. Par contre, en milieu basique la réaction est favorisée à cause de la dissociation du groupe hydroxyle, ce qui va créer un site potentiellement nucléophile (-O) et activer ainsi le cycle. A titre d'exemple, les réactions a et b (Gillian et al, 1988), présentant la dissociation de l'acide hypochloreux et de la cytosine, peut expliquer les mécanismes cités ci-dessus.



Dissociation de l'acide hypochloreux (a) et la cytosine (b), Gillian et al (1988).

Signalons que, malgré la faiblesse de la littérature scientifique dans ce domaine, les résultats que nous avons obtenus dans les différents milieux de dilution que nous avons testés sont comparables à ceux établis par Gillian et al (1988). Selon ce groupe de travail, le potentiel de consommation en chlore par la cytosine est due à l'abondance de la molécule HOCl à pH neutre ou acide, et l'activation du substrat, suite à la dissociation du groupe 2 hydroxy à pH basique permettant à son tour l'activation de la réaction, ainsi que la complexité du système chlore-cytosine. En ce qui concerne la guanine, bien que nos essais montrent que sa réactivité est semblable à celle de l'uracile et la cytosine aux différents pH et aux différents milieux de dilution, aucun résultat bibliographique n'est disponible pour confirmer nos résultats.

III.4.3.2. Influence du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des bases puriques et pyrimidiques

Pour mieux comprendre l'effet du paramètre pH sur la réactivité des bases puriques et pyrimidiques (l'uracile, la cytosine et la guanine) vis-à-vis du chlore, nous avons suivi la variation de la consommation en chlore dans une gamme de pH entre 4 et 9. Les courbes rapportées sur les figures 19, 20 et 21 montrent qu'en eau distillée la consommation en chlore est plus importante à pH = 9 qu'à pH = 4 et 7. Ces mêmes courbes indiquent que quelque soit le composé considéré et le pH du milieu, les cinétiques s'effectuent toujours en deux étapes. Une étape de consommation rapide au cours des premières minutes de la réaction (2 à 20 minutes) et qui traduit la plus grande demande en chlore durant cette phase, suivie d'une étape de consommation lente qui peut se prolonger jusqu'à plusieurs heures.

En eaux minéralisées, les consommations en chlore sont plus importantes à pH = 9 et 7 qu'à pH = 4 et les cinétiques se présentent aussi en deux étapes distinctes. La première étape est rapide et se prolonge jusqu'à quelques heures (figures 19, 20 et 21). Notons qu'en eau distillée, cette étape est observée pendant les premières 20 minutes de réaction. La seconde étape est plus lente et la consommation en chlore augmente progressivement jusqu'au temps de 24 heures.

Le calcul des écarts (E%) montre ainsi que l'effet de la minéralisation du milieu s'exerce essentiellement durant la phase rapide de la réaction chlore/bases azotées (tableau 22). Ceci peut être mis en évidence par le suivi de la consommation en chlore des eaux minéralisées testées exemptes de bases azotées en fonction du temps de contact (figure 22). Les résultats que nous avons obtenus montrent également que, les éléments minéraux seuls réagissent rapidement avec le chlore au cours des 5 premières minutes de la réaction. Cette réaction devient ensuite très lente puis se stabilise jusqu'à 24 heures comme le montre la figure 22 représentant la consommation en chlore des eaux souterraines brutes durant les 4 premières

heures de contact. D'après AGHTM (1981) et Beaudry (1984), le chlore injecté pour la désinfection entre rapidement en réaction avec les composés réducteurs et l'ammoniaque. Quand aux amines, elles réagissent avec le chlore beaucoup plus lentement. Les réactions de substitution sont en particulier trop lentes pour être vraiment compétitives.

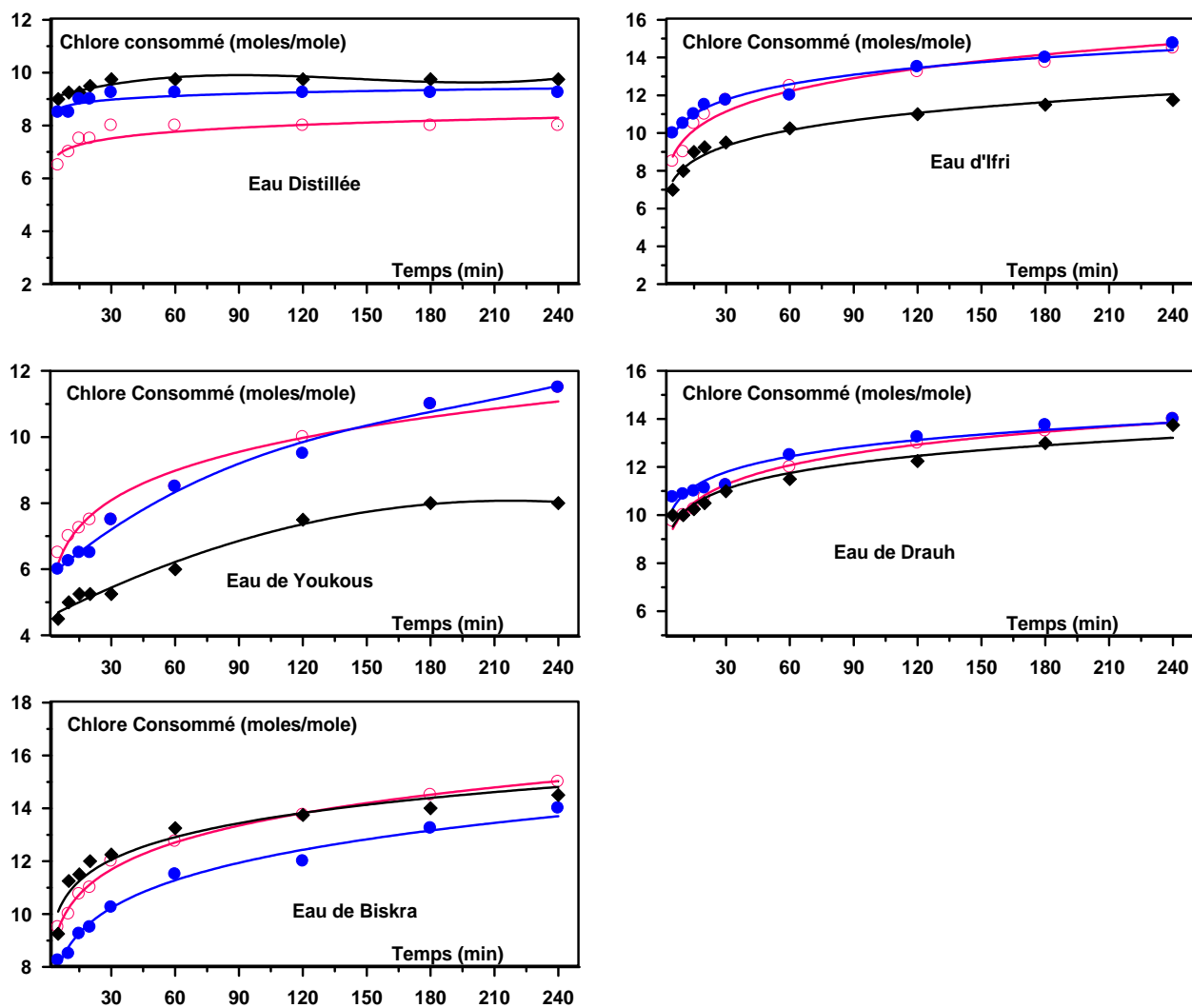


Figure 19: Effet du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore de l'uracile dans différents milieux de dilution

$$[\text{Uracile}] = 10^{-5} \text{ mole/l ; } r = 20;$$

● pH = 7; ○ pH = 4; ◆ pH = 9

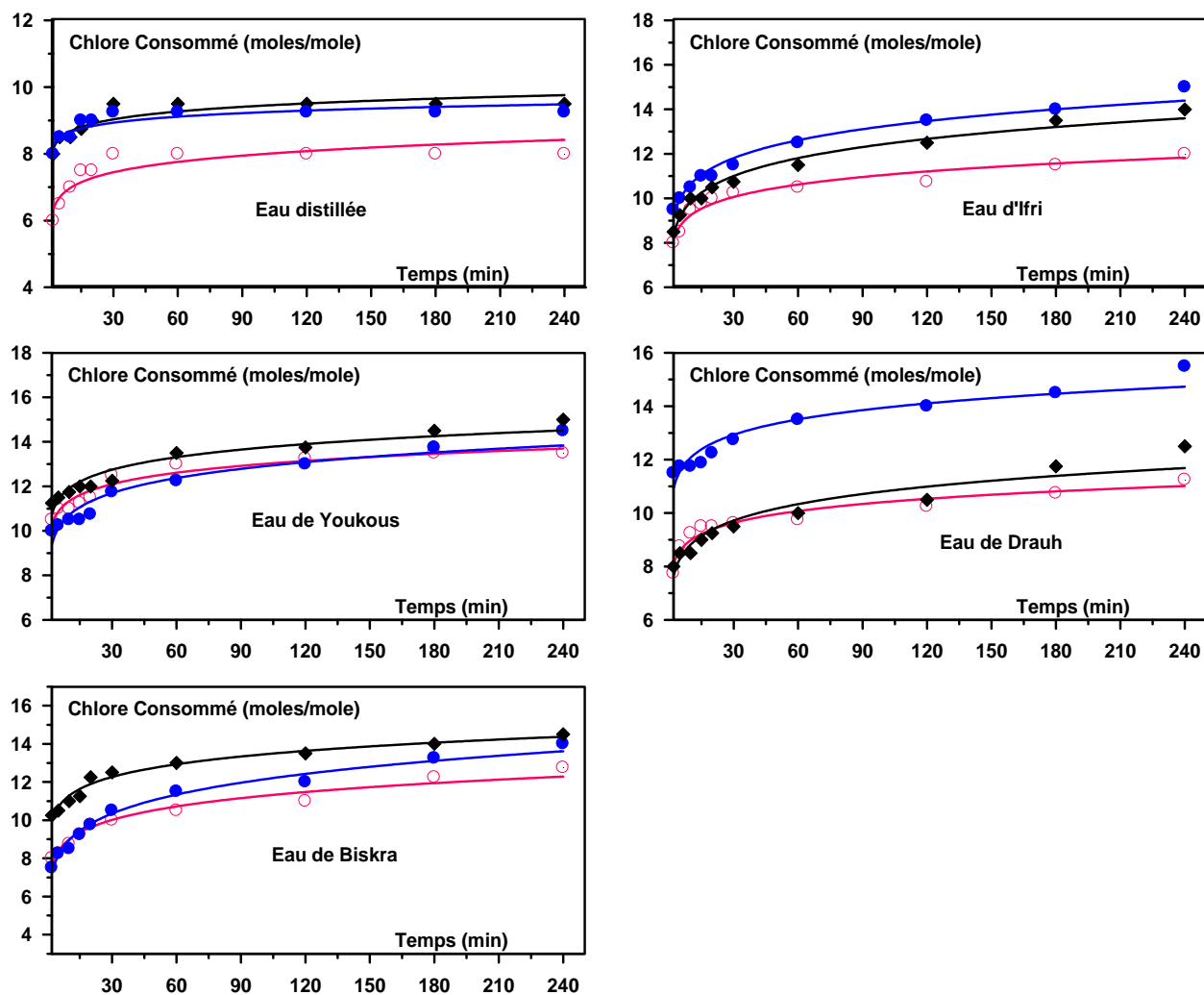


Figure 20 : Effet du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore de la cytosine dans différents milieux de dilution.

[Cytosine] = 10^{-5} mole/l ; $r=20$;

● pH = 7; ○ pH = 4; ◆ pH = 9

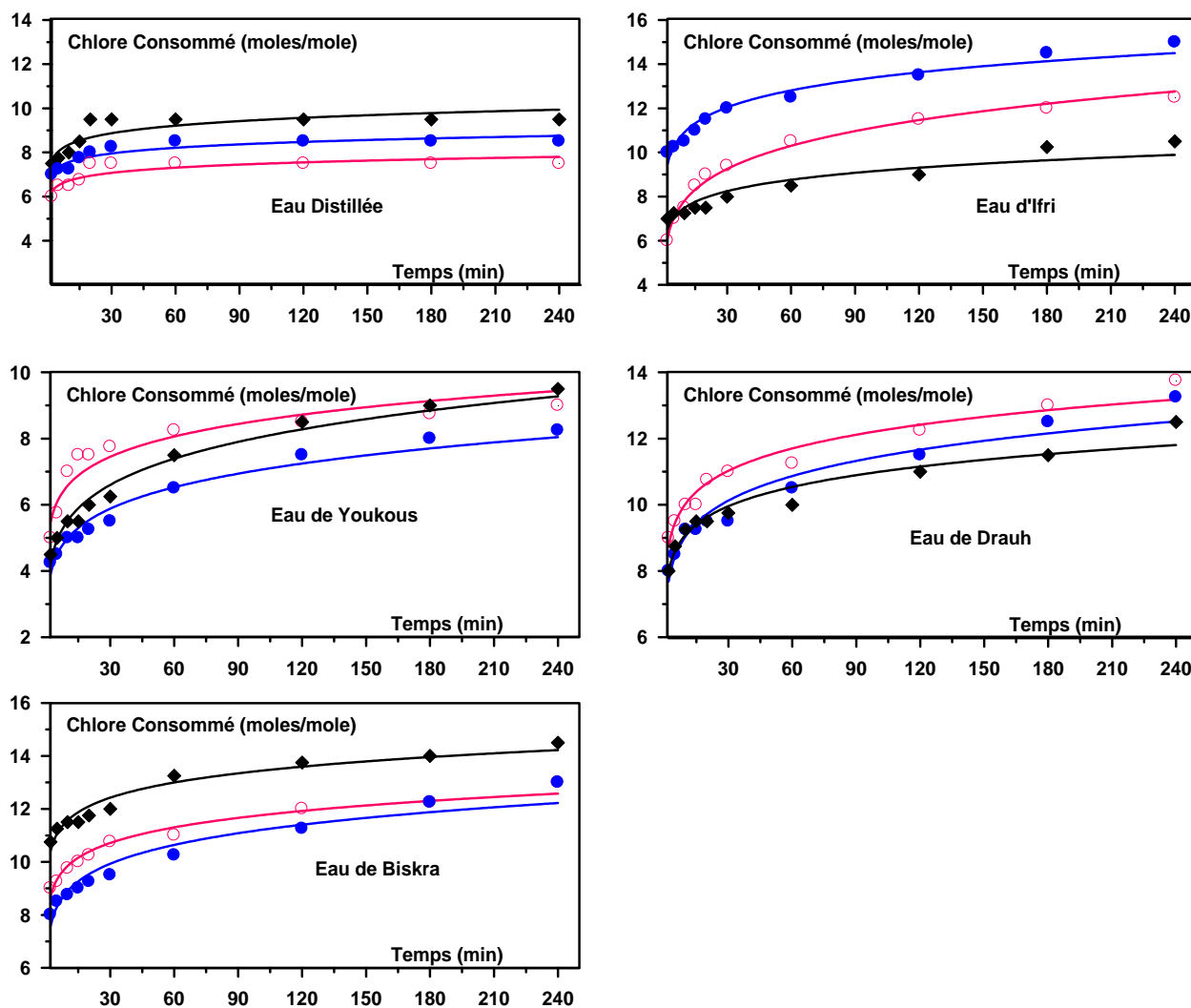


Figure 21: Effet du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore de la guanine dans différents milieux de dilution
 [Guanine] = 10^{-5} mole/l ; r = 20;
 ● pH = 7; ○ pH = 4; ◆ pH = 9

Tableau 22 : Evolution des écarts (E %) en fonction du temps dans les eaux d'Ifri et de Biskra [Bases azotées] = 10^{-5} mol/l, pH = 7, r = 20

Bases azotées	Temps (min)	Ecart (E%)				
		5	10	30	60	180
Uracile	Eau Ifri	15,0	19,0	21,27	28,84	33,93
	Eau Biskra	3,0	0,0	9,75	17,78	28,85
Cytosine	Eau Ifri	15,79	23,81	26,09	32,0	39,29
	Eau Biskra	3,0	5,88	19,05	24,44	35,85
Guanine	Eau Ifri	29,27	30,95	31,25	32	41,38
	Eau Biskra	14,70	17,41	13,16	17,07	30,61

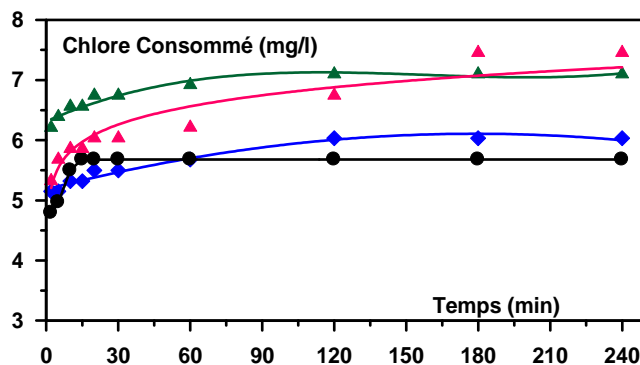


Figure 22 : Cinétiques de consommation en chlore des eaux minéralisées brutes testées
 $Cl_2 = 14,20 \text{ mg/l}$; $pH = 7$.

◆ Eau d'Ifri ● Eau de Youkous ▲ Eau de Drauh ▲ Eau de Biskra

Au cours de nos essais, nous avons également procédé au suivi de la densité optique à un pH voisin de la neutralité. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 23.

Pour l'uracile, l'absorbance accuse une diminution dès les premières minutes de réaction aussi bien en eaux minéralisées qu'en eau distillée. Cette diminution correspond à une dégradation de l'aromaticité supérieure à 62% après 5 minutes du temps de contact en eaux minéralisées et de 79% en eau distillée après 2 minutes de temps de réaction. En effet, l'ordre des abattements de l'aromaticité en eaux minéralisées pour l'uracile est comme suit :

$$Abatt \% \text{ Ifri} > Abatt \% \text{ Drauh} > Abatt \% \text{ Youkous} > Abatt \% \text{ Biskra}$$

Après 24 heures, la dégradation des structures aromatiques est de 80,83% en eau distillée et allant de 66,67% à 88,54 en eaux minéralisées. Ceci implique la disparition d'une large fraction de cycles aromatiques et l'apparition éventuelle de composés aliphatiques dus probablement à la rupture de l'hétérocycle.

Dans le cas de la cytosine et en eaux minéralisées, on constate une augmentation rapide de l'absorbance durant les 5 premières minutes (figure 23). Cependant, l'abattement de l'aromaticité est remarquée seulement après un certain temps de contact allant de 10 à 30 minutes. Pour les différentes eaux, cet abattement est compris entre 10 et 23 % après 30 minutes, il est de 29 à 54 % après 4 heures de réaction. Il est réparti comme suit :

$$Abatt \% \text{ Biskra} > Abatt \% \text{ Drauh} > Abatt \% \text{ Ifri} > Abatt \% \text{ Youkous}$$

Notons qu'en eau distillée, aucun abattement n'est enregistré au cours des 4 premières heures. Cependant, il est évident après 24 heures de réaction, nous avons enregistré un abattement de l'aromaticité de l'ordre de 39,36%, il est moins important que celui de l'uracile bien que la cytosine ait semblé plus réactive. Ceci implique que la plupart des produits formés sont aromatiques. En eau minéralisée, l'abattement est plus élevé qu'en eau distillée, il est de l'ordre de 54,20% après 4 heures de la réaction dans l'eau de Drauh. Ceci indique qu'en présence de la minéralisation, la rupture du cycle aromatique et l'apparition de composés aliphatiques est rapide.

En ce qui concerne la guanine, les absorbances augmentent progressivement avec le temps aussi bien eaux minéralisées qu'en eau distillée (figure 23) indiquant également la formation de produits aromatiques. Ceci peut être expliqué avant tout comme une absence de dégradation des cycles aromatiques. Cette augmentation de l'U.V pourrait également due à la formation supplémentaire de produits absorbant plus fortement à la longueur d'onde adoptée $\lambda = 240\text{nm}$. A titre d'exemple, l'ordre de l'augmentation de l'aromaticité en 1 heure de réaction dans les eaux minéralisées est comme suit :

$$A_{gm} \% \text{ Ifri} > A_{gm} \% \text{ Drauh} > A_{gm} \% \text{ Biskra} > A_{gm} \% \text{ Youkous}$$

A partir de ces différents résultats, on peut suggérer que la mise en contact chlore/bases azotées fait intervenir plusieurs réactions cinétiquement compétitives qui peuvent influencer sur les vitesses et les mécanismes des réactions. Ces réactions semblent dépendre de la composition minérale de l'eau et de la structure du composé organique. Ce qui nous laisse penser que les sous produits formés pourrait être différents de ceux en eau distillée.

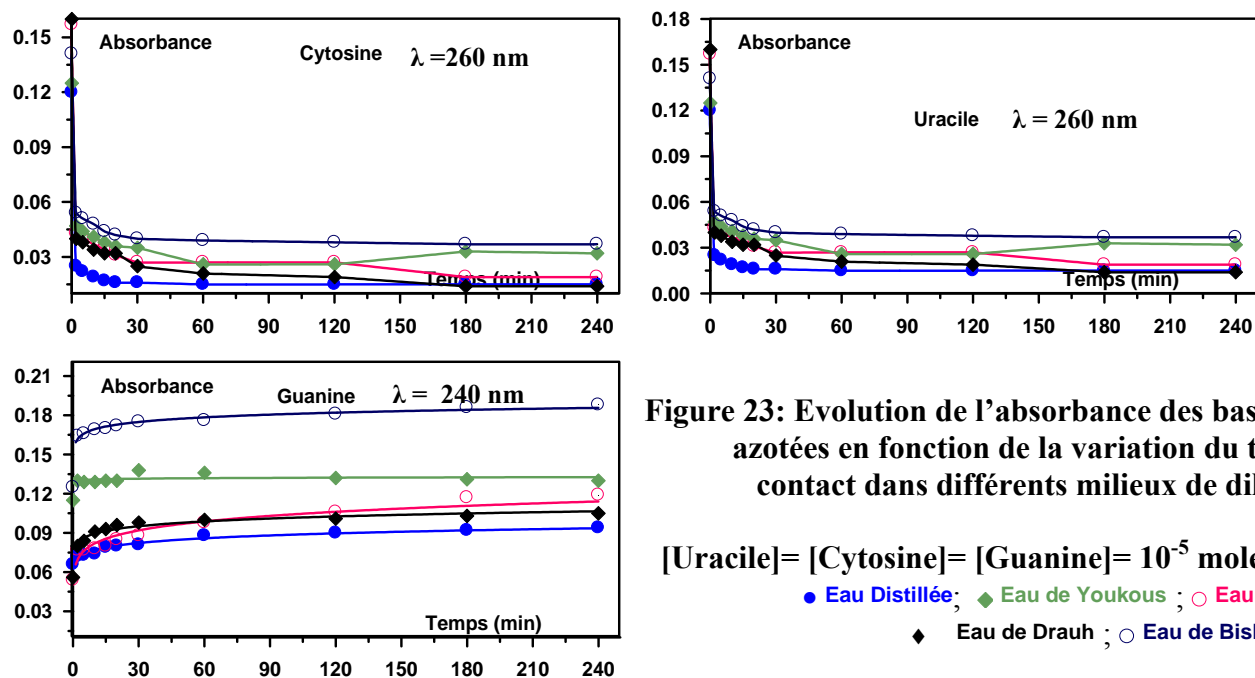


Figure 23: Evolution de l'absorbance des bases azotées en fonction de la variation du temps de contact dans différents milieux de dilution

[Uracile]= [Cytosine]= [Guanine]= 10^{-5} mole/l; $r = 20$

● Eau Distillée; ◆ Eau de Youkous ; ○ Eau d'Ifrri ;
◆ Eau de Drauh ; ○ Eau de Biskra

III.4.4. Incidence de la présence des éléments minéraux spécifiques sur la réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques en eau distillée

Le but de cette phase d'étude est d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotées testées (l'uracile, la cytosine et la guanine) en présence de quelques sels minéraux en eau distillée.

Les conditions expérimentales que nous avons adoptés sont, un pH voisin de la neutralité (pH = 7), un taux de chloration fixe de 20 moles / mole, la concentration de chaque base azotée est de 10^{-5} mole/l et un temps de contact égal 24 heures. Les essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques des bases azotées, enrichies par des teneurs variables en chlorures, sulfates, bromures et azote ammoniacal. Le tableau 23 résume la nature et les concentrations des sels minéraux utilisées.

Tableau 23 : Eléments minéraux utilisés

Eléments minéraux	Teneurs (mg/l)	Nature du sel
Chlorures (Cl ⁻)	20 - 1500	Chlorure de sodium NaCl Chlorure de magnésium MgCl ₂ .6H ₂ O Chlorure de Calcium CaCl ₂ ?2H ₂ O
Sulfates (SO ₄ ²⁻)	20 - 1500	Sulfate de Sodium Na ₂ SO ₄ Sulfate de Magnésium MgSO ₄
Bromures (Br ⁻)	0,10 - 2	Bromure de potassium KBr
Azote ammoniacal (NH ₄ ⁺)	0,10 - 2	Chlorure d'ammoniaque NH ₄ Cl

III.4.4.1 Effet des chlorures et des sulfates sur la réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotées

Tout comme pour la chloration du phénol et du résorcinol en présence des chlorures et des sulfates (Cf Chapitre II), les résultats que nous avons obtenus (figure 24 et le tableau 24) montrent qu'en présence des chlorures les potentiels de consommation en chlore subissent une diminution comprise entre 3 à 5 moles de Cl_2 /mole de composé organique par rapport aux potentiels de consommation en chlore obtenus en absence de chlorures et cela pour des teneurs en chlorures introduits allant de 20 à 40 mg/l, quelque soit la forme du chlorure considéré et le composé azoté testé (uracile cytosine et guanine). Cette diminution indique la faible réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotées testées en présence des chlorures qui joueraient un rôle d'agent inhibiteur de la réaction de chloration des composés organiques.

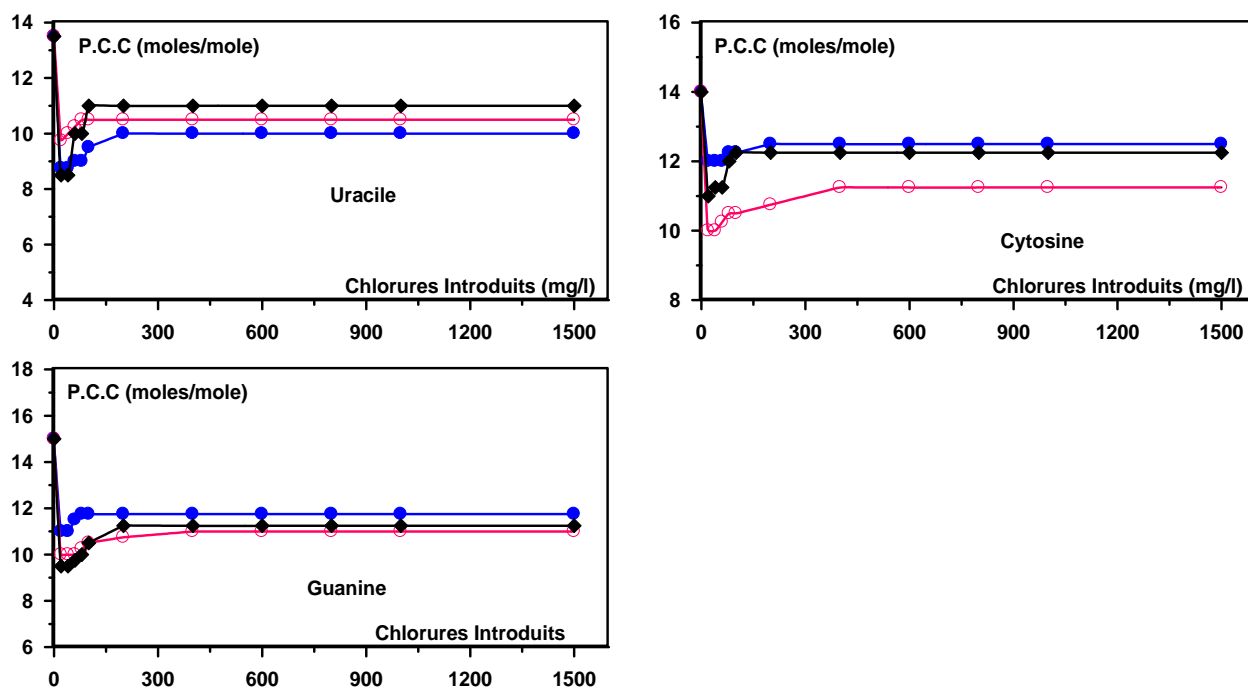


Figure 24 : Influence des teneurs variables des chlorures sur les potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques en eau distillée

[Uracile] = [Cytosine] = [Guanine] = 10^{-5} mole/l,
 $r = 20$; pH = 7 ; Temps = 24 heures.
 • CaCl₂ ; ○ NaCl ; ◆ MgCl₂.

Tableau 24 : Influence des doses variables de chlorures sur les potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques en eau distillée (exemple de l'uracile)

[Uracile] = 10^{-5} mole/l ; pH = 7 ; r = 20 ; Temps = 24 heures.

Chlorures introduits (mg/l)	P.C.C (mole/mole)		
	CaCl ₂	NaCl	MgCl ₂
0	13,5	13,50	13,50
20	8,75	9,75	8,5
40	8,75	10	8,5
60	9,0	10,25	10
80	9,0	10,50	10
100	9,50	10,5	11
200	10	10,5	11
400	10	10,5	11
600	10	10,5	11
800	10	10,5	11
1000	10	10,5	11
1500	10	10,5	11

Comme nous l'avons déjà montré au cours de la chloration du phénol et du résorcinol en présence des chlorures, il semble que l'ajout des chlorures augmente la conductivité du milieu réactionnel induisant une baisse de l'activité de l'élément chlorant. De même qu'un déplacement dans le sens inverse de la réaction d'hydrolyse du chlore introduit, provoque une augmentation dans le chlore moléculaire et par suite une diminution de la consommation en chlore.

Au regard de nos résultats (figure 24 et tableau 24), nous remarquons une légère augmentation dans les potentiels de consommations en chlore entre 60 et 1500 mg/l des chlorures introduits par rapport aux potentiels obtenus dans la gamme qui comprise entre 20 et 40 mg/l des chlorures introduits. Cette légère augmentation est de 0,25 à 1,75 moles de Cl₂ /mole de base azotée, ceci pourrait être du à un autre phénomène qui se produit pour les composés hétérocycliques à bases azotées et qui diffère de celui des composés aromatiques substitués par un groupement hydroxyle OH

Par ailleurs, nous pouvons dire que le cation associé aux chlorures semble avoir un effet sur la réactivité des hétérocycles étudiés. Ainsi l'ordre de la diminution des potentiels de consommation en chlore en présence des chlorures en eau distillée est comme suit.

Pour la cytosine et la guanine : $P.C.C (NaCl_2) < P.C.C (MgCl_2) < P.C.C (CaCl_2)$

Pour l'uracile : $P.C.C (NaCl_2) < P.C.C (NaCl) < P.C.C (MgCl_2)$

En ce qui concerne les sulfates, les résultats présentés sur les courbes de la figure 25 montrent, tout comme les chlorures une diminution progressive des potentiels de consommation en chlore allant de 4 à 7 moles/mole quelque soit la forme des sulfates introduit, soit sous forme Na_2SO_4 ou MgSO_4 .

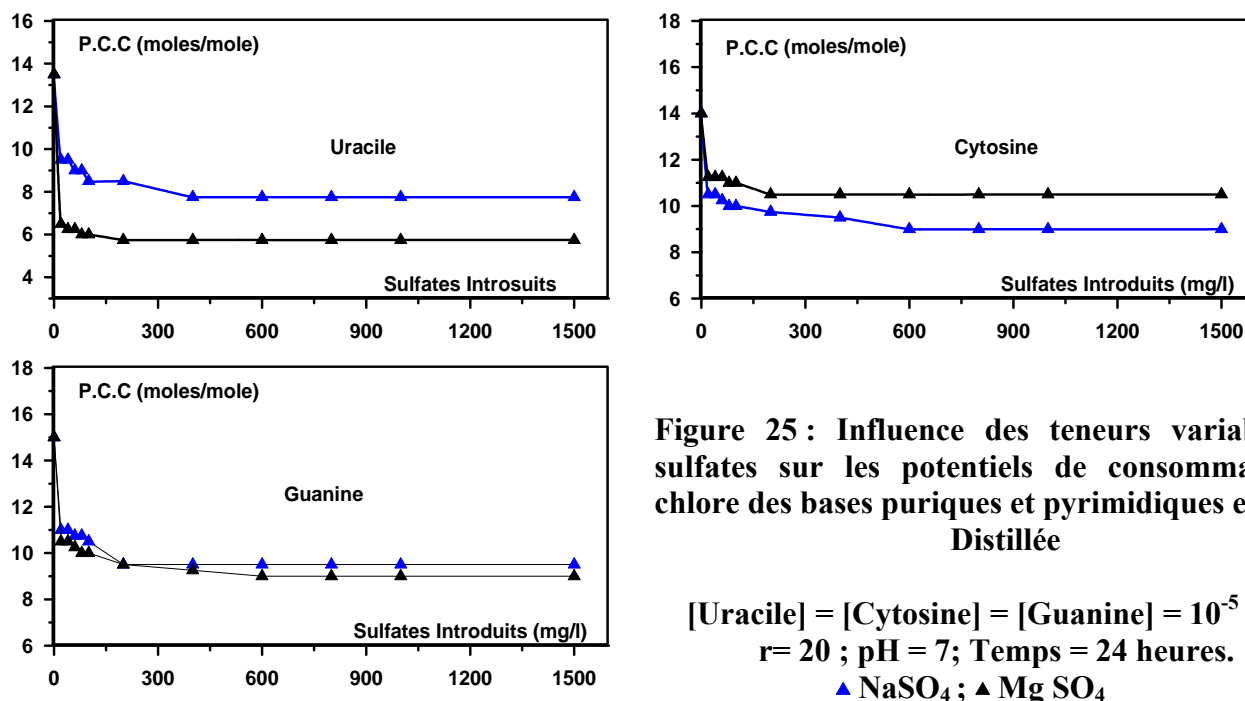


Figure 25 : Influence des teneurs variables des sulfates sur les potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques en eau Distillée

[Uracile] = [Cytosine] = [Guanine] = 10^{-5} mole/l,
 $r = 20$; pH = 7 ; Temps = 24 heures.
 ▲ Na_2SO_4 ; ▲ MgSO_4

L'augmentation de la conductivité est donc la force ionique du milieu expliquerait également cette diminution par la baisse de l'activité de l'entité chlorée. Cependant, la présence de magnésium (MgSO_4) implique une décroissance de la demande en chlore plus marquée qu'en présence de sodium (Na_2SO_4) dans le cas de l'uracile et la guanine contrairement à la cytosine.

Il convient aussi de signaler que, l'effet inhibiteur de la consommation en chlore est plus important en présence des sulfates que des chlorures. La présence de teneurs élevées en ces deux éléments peut donc avoir une incidence sur la demande en chlore d'une eau naturelle.

III.4.4.2 Effet des bromures sur la réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotées

Les résultats que rapportés sur les courbes de la figure 26, montrent qu'il y'a une diminution de la consommation en chlore au fur et à mesure de l'accroissement des concentrations en bromures. Mais au-delà d'une concentration généralement supérieure à 0,40 mg/l de bromure, la consommation en chlore reste constante. Ces résultats peuvent être expliqués par la formation d'acide hypobromeux (Cf Chapitre I; I.5.2). Il semble évident, que l'acide

hypobromeux ainsi formé constitue une nouvelle espèce oxydante générée dans le milieu, susceptible de réagir sur les composés organiques.

Il est important de signaler que les résultats que nous avons obtenus par chloration des bases puriques et pyrimidiques en présence des bromures en eau distillée est comparable au résultats obtenu par Guergazi et Achour (1998) au cours de la chloration du phénol et du résorcinol en présence des doses de bromures variables dans l'eau de Drauh et l'eau d'ifri.

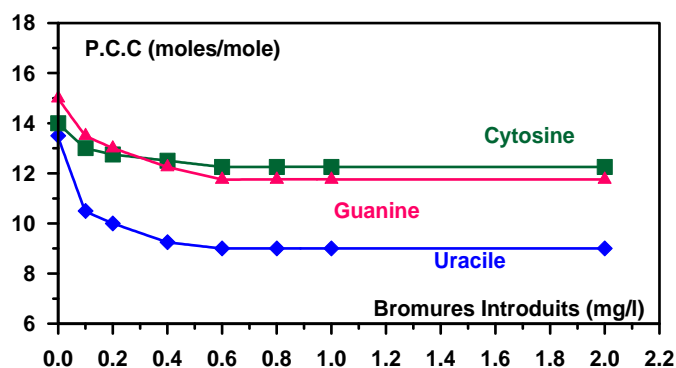


Figure 26 : Influence des teneurs variables des bromures sur les potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques en eau distillée
 [Uracile] = [Cytosine] = [Guanine] = 10^{-5} mole/l, $r = 20$; pH = 7; Temps = 24 heures.

Notons que, la présence d'acide hypochloreux et hypobromeux a pu créer un système de réactions compétitives selon le schéma réactionnel suivant (schéma 1), (Doré, 1989). C'est ainsi que, si on augmente la concentration en bromures, on observe une augmentation des concentrations en chlore résiduel, donc diminution de la consommation en chlore.

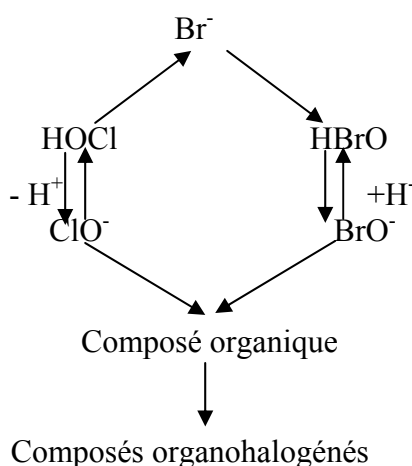


Schéma 2 : Réactions compétitives du chlore sur les bromures et le composé organique (Doré, 1989).

Signalons enfin, que par analogie au système chlore / ammoniacque, l'acide hypobromeux pourra réagir avec l'ammoniaque et conduire à la formation de bromamines (NH_2Br , NHBr_2 , NBr_3) (Morris, 1965 ; Doré, 1989). Bien que le système brome-ammoniacque ait été moins étudié que son homologue avec le chlore, Doré (1989) a cité des travaux (Galal-Gorchev, 1961 ; Galal-Gorchev et Morris, 1965) qui confirment que les bromamines se forment beaucoup plus rapidement que les chloramines. Ceci nous permet de suggérer dans le cas de la cytosine et la guanine une réaction entre l'acide hypobromeux et le groupement aminé exocyclique porté par l'hétérocycle. Ce qui conduit à la formation de bromamines organiques. Il s'ensuit de ces résultats que les très faibles concentrations en bromures décelées dans les eaux naturelles vont présenter un impact important dans le cadre de la chloration.

III.4.4.3 Effet de l'azote ammoniacal sur la réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotées

L'examen des résultats que nous avons présentés sur les courbes de la figure 27 montrent que les potentiels de consommation en chlore diminuent pour les faibles teneurs en azote ammoniacal introduites allant de 0 à 0,20 mg/l de NH_4^+ puis ils subissent une augmentation avec les teneurs en azote ammoniacal introduites. Mais ces potentiels ne surpassent ceux obtenus en eau distillée qu'après une certaine dose d'ammoniaque. Cette dose est de l'ordre de 0,40 mg/l pour l'uracile et la guanine et de 1,0 mg/l pour la cytosine.

Ces observations peuvent être interprétées par la compétition de deux réactions chlore/ammoniacque et chlore/bases azotées d'une part et la forte réactivité de l'azote ammoniacal qui a été enregistré une autre fois comme un facteur promoteur de la réaction de la chloration vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques d'autre part.

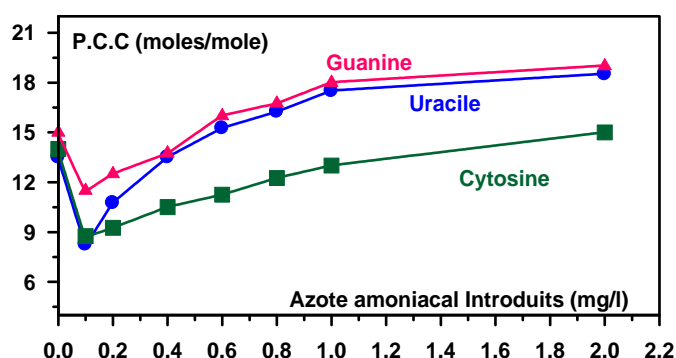


Figure 27 : Influence des teneurs variables en azotes ammoniacal sur les potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques en eau distillée [Uracile] = [Cytosine] = [Guanine] = 10^{-5} mole/l, $r = 20$; pH = 7; Temps = 24 heures.

Au regard de notre synthèse bibliographique, nous pouvons supposer que la chloration des bases azotées en présence d'azote ammoniacal sera le siège d'un système de réactions compétitives qu'on peut schématiser (schéma 3). La formation des différentes entités dépendra non seulement des concentrations relatives du chlore, du composé organique et de l'ammoniaque mais également de la vitesse des différentes réactions concernées.

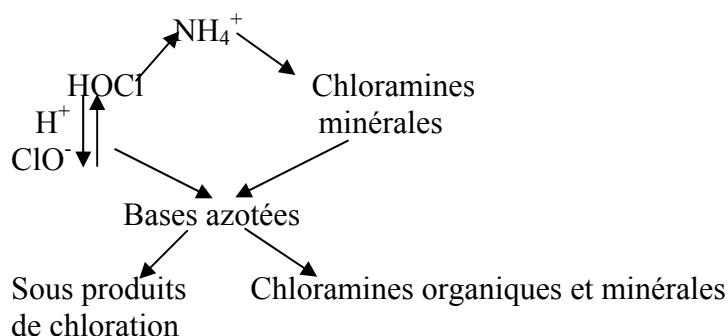


Schéma 3 : Réactions compétitives du chlore sur l'ammoniaque et les bases azotées

Il faut noter que l'azote ammoniacal est présent dans l'eau, soit sous forme moléculaire (NH_3) soit sous forme (NH_4^+). En sa présence, le chlore réagit rapidement et produit des chloramines minérales qui modifient considérablement son action oxydante.

Enfin, nous pouvons estimer que la présence des bases azotées fortement réactives vis-à-vis du chlore va entraîner un déplacement du break-point vers des fortes doses de chlore lors de la chloration des eaux.

III.5.Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu observer et vérifier que les acides aminés sont réactifs vis-à-vis du chlore quelque soit leur structure (aliphatique ou aromatique). Toutefois, les mécanismes de chloration pourraient s'avérer plus complexes dans le cas de la phénylalanine et de la tyrosine (chloration sur le cycle, oxydation du cycle,...). La minéralisation des milieux semble induire des effets variables selon que la structure de l'acide aminé et selon la composante minérale de ces eaux. L'alanine a paru plus réactive que les autres acides aminés en présence d'une minéralisation spécifique. Par contre, la tyrosine, du fait de sa structure complexe a semblé moins réactive en eaux minéralisées qu'en eau distillée. En ce qui concerne le suivi des cinétiques des réactions acide aminé / chlore en eau distillée il a permis de constater que des mécanismes de chloration différents survenaient selon que le pH soit acide ou basique et selon la nature de l'acide aminé. Toutefois, l'étape rapide correspondrait à la formation des chloramines qui se dégradent plus rapidement en eau distillée selon que le

produit soit aliphatique (alanine) ou aromatique (phénylalanine ou tyrosine). D'autres sous produits de la chloration sont susceptibles de se former notamment au cours de la consommation à long terme du chlore.

Ces observations ont pu être vérifiées également lorsque le milieu de dilution est minéralisé notamment en ce qui concerne l'influence du pH et du temps de contact. Les nombreux éléments minéraux contenus dans ces eaux pourraient en effet se complexer aux acides aminés ou réagir avec le chlore compétitivement aux réactions chlore/acide aminé.

De ce fait, la présence d'une matrice minérale variée peut mener à des mécanismes de chloration des acides aminés différents de ceux observés en eau distillée.

Les essais que nous avons réalisés au cours de la chloration des bases puriques et pyrimidiques (l'uracile, la cytosine et la guanine) dans des milieux de minéralisation variables montrent que les potentiels de consommation en chlore sont plus importants en eaux minéralisées qu'en eau distillée. Ceci est mis en évidence par le calcul des écarts entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées. Les bases azotées sont donc apparues très réactives vis-à-vis du chlore quelque soit la minéralisation du milieu de dilution.

Cependant, la réactivité de ces hétérocycles azotés semble également dépendre de leur structure chimique et en particulier des groupements fonctionnels substituants sur le cycle.

L'attaque électrophile du chlore semble par ailleurs un mécanisme important au cours de la réaction de chloration.

Il faut aussi tenir compte de la présence d'entités minérales dans les eaux de dilution et qui peuvent compliquer les mécanismes de réaction.

De même que pour la chloration de structures aromatiques simples phénoliques, les ions chlorures et sulfates sont apparues comme inhibiteurs de la réaction chlore/base azotée. La présence de bromures peut également aboutir à une compétition entre l'action du chlore et celle du brome formé vis-à-vis des composés organiques testés. Par contre, l'ammoniac peut être considéré comme un élément augmentant les consommations en chlore. Mais d'une manière générale, la réactivité des bases azotées dépend de divers paramètres réactionnels tels que le pH du milieu, le taux de chloration et le temps de contact.

Le suivi de l'évolution des absorbances en U.V confirme par ailleurs que les mécanismes des réactions en présence de sels minéraux peuvent être sensiblement différents de ceux en eau distillée. La majeure partie des sous-produits de la chloration reste encore non identifiée.

En milieu minéralisé, le pouvoir d'oxydation du chlore s'est exercé surtout à pH voisin de la neutralité alors qu'en eau distillée, la réactivité est généralement maximale à pH alcalin.

L'application de taux de chloration croissants aboutit à une consommation instantanée par les

éléments réducteurs, les plus réactifs de l'eau puis à la formation de chloramines stables. Le break-point n'apparaît pas d'une manière évidente indiquant que les chloramines formées ne se dégradent que très peu et pourraient être essentiellement organiques. Quant aux cinétiques des réactions de chloration, elles présentent deux étapes distinctes quelque soit le degré de minéralisation des milieux de dilution. Tout comme pour les composés phénoliques, l'effet de la minéralisation s'exercerait plus spécialement durant la phase rapide de réaction.

Il ressort de tous ces résultats que les composés organiques azotés testés (acides aminés, bases puriques et pyrimidiques) peuvent fortement consommer le chlore au cours de la désinfection des eaux.

Toutefois, la minéralisation des eaux pourra avoir un impact important sur les voies des réactions et la nature des sous-produits formés.

IV.1.Introduction

Ce chapitre présente les résultats se rapportant à l'évolution des consommations en chlore par les substances humiques en solutions synthétiques de minéralisation variable, sous l'influence de différents paramètres réactionnels (pH, temps de contact et dose de chlore appliquée). Quelques essais sont consacrés à l'incidence de la présence des chlorures et des sulfates au cours de réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en eau distillée et dans une eau minéralisée (eau de youkous).

Ce chapitre présente aussi une étude qui a pour objectif global d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore avec le matériel humique en eaux naturelles riches en sels métalliques. Les métaux considérés ont été choisis parmi ceux dont la fréquence dans ces eaux est la plus probable (fer, manganèse et aluminium).

Enfin, une application du procédé de chloration à des eaux de surface algériennes permettra de distinguer entre les eaux très minéralisées du sud algérien (eau de barrage de Foug El Gherza et eau de barrage de Fontaine des Gazelles) et celles moins minéralisées du nord-est du pays (eau de barrage de Ain Zada et eau du barrage de Zerdezas). Cette application permettra de confirmer certains résultats observés sur solutions synthétiques d'eaux minéralisées.

IV.2.Procédure expérimentale

IV.2.1. Préparation des solutions de substances humiques

Les solutions mères synthétiques de substances humiques sont préparées en milieu tamponné pour une concentration de 100 mg/l. De même que pour les composés organiques simples, des tampons phosphates sont utilisés pour ajuster le pH à 4, 7 et un tampon borate pour ajuster le pH = 9.

Les substances humiques utilisées sont sous forme d'humate de sodium et sont d'origine commerciale (Jansen chimica). Elles présentent les caractéristiques suivantes apparaissant dans le tableau 25 (Achour, 2001).

Par comparaison avec la bibliographie (Thurman, 1985 ; Croué, 1987), nous pouvons observer que l'humate de sodium testé présente des caractéristiques proches de celles des substances humiques aquatiques et notamment des acides fulviques.

Tableau 25: Caractéristiques de l'humate de sodium (Achour, 2001).

C	O	H	N	COOH	OH
51%	35,5%	6,50%	1,10%	5,2 meq/mg SH	1,8 meq/mg SH

IV.2.2. Milieux de dilution des substances humiques

Afin d'apprécier l'influence de la minéralisation totale sur l'oxydation des substances humiques de type humate de sodium par le chlore, mise à part l'eau distillée, nous avons choisi de travailler sur quatre eaux de minéralisations différentes. Toutes ces eaux sont destinées à la consommation et sont exemptes initialement de toute trace de matière organique et de chlore résiduel. Les eaux minéralisées sont celles de youkous, de Lalla Khadidja, de Biskra (El Allia) et de Bouhmama. Les caractéristiques physico chimiques des ces eaux ont déjà été présentées dans le chapitre II (Cf Tableau 5).

IV.2.3. Mise en œuvre de la chloration

La chloration des substances humiques est effectuée de la même manière que celle des composés organiques testés dans les chapitres précédents (Cf chapitre II), sachant que la dose du chlore introduit est exprimée par un rapport massique (m). Ce rapport est défini comme étant le rapport entre la masse du chlore introduit par rapport à la masse des substances humiques.

$$m = \frac{\text{masse de chlore introduit}}{\text{masse de SH}}$$

IV.2.3.1. Méthodes de dosage

Les paramètres de qualité physico-chimique des eaux ainsi que le chlore résiduel sont déterminés par les mêmes méthodes décrites dans le chapitre II.

Le dosage des nitrites et des bromures a été effectué par un photomètre du type (Hanna C 100, Multiparameter ion specific meter). Le fluor est mesuré par potentiométrie.

La turbidité est déterminée grâce à un turbidimètre (HACH) avec une gamme de détection allant de 0,10 à 100 NTU. La matière organique a été mesurée par la méthode d'oxydabilité au permanganate de potassium à chaud. La concentration des substances humiques de ces eaux de barrage est déduite de la corrélation que nous avons réalisée entre les deux paramètres.

IV.2.3.2. Mesure de l'aromaticité

L'évolution de l'aromaticité est suivie par la mesure de la densité optique avec un trajet de 1 cm (cuves en quartz) sur un spectrophotomètre LIGHT WAVE /Vis diode Array. La longueur d'onde adoptée est de $\lambda = 254$ nm. L'intervalle de confiance à 95% est de $5 \cdot 10^{-3}$ pour 5 analyses d'un même échantillon.

IV.2.4. Chloration d'eaux de surface

Les chlorations sont réalisées sur des échantillons d'eaux prélevés sur l'eau du barrage implanté sur l'oued sellam et alimentant la station de traitement d'Ain Zada (Sétif), l'eau de barrage de Zerdezas alimentant en partie la ville de Skikda, ainsi que les eaux du barrage Foum El Gherza sur l'oued El Abiod et celles du barrage Fontaine des Gazelles destinées à l'irrigation de la plaine de Sidi Okba et de l'Outaya de la wilaya de Biskra.

Les essais de chloration sur ces différentes eaux de surface sont réalisés afin de déterminer leurs demandes en chlore (P.C.C) pour une dose de chlore de 20 mg/l et un temps de contact de 24 heures. La détermination du break-point est réalisée sur les eaux brutes de barrage. A cet effet, des doses croissantes de chlore sont introduites et nous cherchons la teneur total en chlore résiduel au bout d'une heure. Le dosage du chlore résiduel se fait par iodométrie (Rodier, 1996). Pour chacune des eaux, la cinétique de consommation en chlore est généralement suivie.

IV.3. Influence des paramètres réactionnels sur la chloration des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable

IV.3.1. Potentiels de consommation en chlore des substances humiques en milieux minéralisés

De même que pour les composés aromatiques simples (phénol, résorcinol et aniline), les résultats que nous avons obtenus pour les substances humiques (tableau 26), montrent que les substances humiques présentent des demandes en chlore importantes quelque soit la minéralisation des milieux de dilution.

Nos résultats semblent en accord avec les données de la bibliographie (Croué, 1987 ; Doré, 1989 ; Achour 1992), qui expliquent généralement l'augmentation des potentiels de consommation en chlore par la structure même des substances humiques, indiquant que le chlore peut réagir sur un grand nombre de sites présents dans la structure des substances humiques et en particulier les noyaux phénoliques. De même, l'existence d'autres groupements organiques de réactivité différentes peuvent aboutir à des produits de chloration eux-mêmes réactifs vis-à-vis du chlore tels que les acides aminés.

Ceci rejoint également les résultats présentés par les travaux de Guergazi, (1998), Achour (2001), et Achour et Guergazi (2002), qui témoignent toujours que les substances humiques de type humate de sodium présentent des caractéristiques proches de celles des substances humiques aquatiques et notamment des acides fulviques. Elles possèdent une très grande réactivité vis-à-vis du chlore aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées pour des conditions données de pH, taux de chlore introduit et de temps de contact.

Tableau 26: Demandes en chlore de substances humiques dans différents milieux de dilution.

[SH] = 5mg/l ; m = 2 ; Temps = 24 heures

Milieux de dilution	P.C.C (mgCl ₂ /l)
Eau distillée Conductivité = 2,0 µs/cm ; pH=7.0	4,852
Eau Lalla Khadidja Conductivité = 312 µs/cm ; pH=8,06 ; NH ₄ ⁺ = 0,17 mg/l ; Cl ⁻ = 39,05 mg /l ; SO ₄ ²⁻ = 14 mg/l	6,521
Eau de Youkous Conductivité = 444 µs/cm ; pH= 7,95 ; NH ₄ ⁺ = 0,16 mg/l ; Cl ⁻ = 53.25 mg/l ; SO ₄ ²⁻ = 24 mg/l	6,450
Eau de Bouhmama Conductivité = 1099 µ s/cm pH= 7,40 ; NH ₄ ⁺ = 0,11 mg/l Cl ⁻ = 95,85 mg/l ; SO ₄ ²⁻ = 266 mg/l	6,556
Eau de Biskra (El Alia) Conductivité = 4660 µ s/cm pH= 7,59 ; NH ₄ ⁺ = 0,16 mg/l Cl ⁻ = 126,35 mg/l ; SO ₄ ²⁻ = 800 mg/	6,982

A travers nos résultats (tableau 27), nous pouvons dire que les potentiels de consommation en chlore obtenus par les substances humiques augmentent avec l'augmentation de la minéralisation de l'eau ou à la limite reste les mêmes et en particulier dans les eaux commercialisées. Ces eaux sont caractérisées par une plus faible minéralisation et la concentration en éléments minéraux est assez proche, en particulier celles des éléments minéraux ayant une incidence sur la réaction de la chloration soit par leurs effets promoteurs tels le fer, le manganèse et l'azote ammoniacal et /ou inhibiteur comme les chlorures et les sulfates.

Par ailleurs, les résultats que nous avons obtenus peuvent être justifiés par le calcul de l'écart (E%) qui est exprimé en pourcentage entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées (tableau 27).

Tableau 27: Écarts (E) entre les potentiels de consommation en chlore dans différents milieux de dilution.

[SH] = 5mg/l ; m = 2 ; Temps = 24 heures

Milieux de dilution	Eau Lalla Khadidja	Eau Youkous	Eau Bouhmama	Eau de Biskra
E%	25,59	24,77	25,99	30,51

Le calcul montre que les variations et donc les écarts (E%) les plus élevés sont observés dans le cas de l'eau de Biskra la plus minéralisée. Par suite, on aurait pu s'attendre à ce que l'écart soit plus important en présence de l'eau de Youkous plus minéralisée que l'eau de Lalla Khadidja, mais nos résultats aboutissent à une inversion de l'ordre d'accroissement des écarts entre ces deux dernières eaux. En effet, nous avons:

$$E_{\text{Eau de Biskra}} > E_{\text{Eau de Bouhmama}} > E_{\text{Eau de Lalla Khadidja}} > E_{\text{Eau de Youkous}}$$

Cette observation permet de suggérer une autre fois que la conductivité ou la minéralisation totale a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique, soit globalement soit par le biais d'éléments minéraux spécifiques, présents dans la matrice minérale des eaux.

IV.3.2. Influence de la variation du taux de chloration

Le taux de chloration exprimé par le rapport massique m varie de 0 à 3 mg Cl₂ introduit/mg SH à pH = 7 (tampon phosphate), pour l'eau distillée et à pH égal à celui du milieu pour les eaux minéralisées, durant 24 heures de temps de contact, pour une concentration de substances humiques égale à 5 mg/l.

Le tableau 28 présente les résultats que nous avons obtenus concernant la quantité de chlore consommé par les substances humiques en mg Cl₂/l aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. A travers ces résultats, nous pouvons constater que la consommation en chlore augmente fortement jusqu'à un rapport massique compris entre 0 et 0,80 mgCl₂/mg SH pour l'eau distillée puis elle subit une stabilisation. Par contre, en eaux minéralisées, les consommations en chlore augmentent avec l'augmentation du taux du chlore introduit jusqu'à un rapport massique de l'ordre 1,50 mgCl₂/mg SH puis elles subissent une stabilisation quasi totale quelque soit la variation de la minéralisation des milieux de dilution.

L'ensemble de nos résultats laissent suggérer que la réaction de chloration des substances humiques dans un milieu dépourvu d'éléments minéraux tel que l'eau distillée réagit différemment qu'un milieu contenant une variété plus au moins complexe de minéraux, ces derniers participent à la réaction de la chloration et contribuent à l'augmentation et /ou à la diminution de la réactivité du chlore. Cette réactivité est fonction de différents paramètres réactionnels comme le temps de contact, le taux de chloration et le pH du milieu.

Tableau 28: Influence de la variation du taux de chlore (m) la consommation en chlore dans différents milieux de dilution.
[SH] = 5 mg/l ; Temps = 24 heures

Eau m	Consommation en chlore (mg Cl ₂ / l)				
	Eau distillée	Eau de Lalla Khadidja	Eau de Youkous	Eau de Bouhmama	Eau de Biskra
0,2	1	1	1	1	1
0,4	2	2	2	2	2
0,6	3	3	3	3	3
0,8	4	4	4	4	4
1,0	4,5	5	5	5	5
1,2	4,58	6	5,99	6	6
1,5	4,852	6,51	6,2	6,45	6,6
2,0	4,852	6,521	6,45	6,556	6,982
3,0	4,852	6,53	6,46	6,556	6,982

Compte tenu de la complexité de la structure des substances humiques ainsi que la variabilité de la composition chimique des milieux de dilution que nous avons considéré, un suivi de l'évolution de l'aromaticité en fonction de la variation du taux de chlore introduit a été également abordé dans le but de suivre la dégradation du cycle aromatique présent dans la structure des substances humiques étudiées.

IV.3.3. Evolution de l'aromaticité au cours de la chloration des substances humiques

L'aromaticité est suivie à une longueur d'onde de 254 nm au cours de la chloration des substances humiques à différents taux de chloration m allant de 0 à 3 mg Cl₂/mg SH, à un pH neutre pour l'eau distillée et à un pH égal à celui des milieux pour les eaux minéralisées que nous avons considérés. Les résultats que nous avons obtenus après 24 heures du temps de contact (tableau 29) et figure 28 (à titre d'exemple l'eau distillée, l'eau de Youkous et l'eau de Bouhmama) montrent qu'en eau distillée, une diminution progressive de la densité optique est observée au fur et à mesure de l'augmentation du taux de chloration (m).

Tableau 29 : Suivi de la densité optique pour les substances humiques en fonction de la variation des doses de chlore introduit. [SH] = 5 mg/l ; λ = 254nm ; Temps = 24 heures.

Eaux de dilutions \ m	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,20	1,50	2	3
Distillée	0,11	-	-	0,095	0,092	0,085	0,083	0,08	0,08	0,078
Youkous	0,114	0,115	0,118	0,12	0,12	0,122	0,11	0,11	0,087	0,083
Bouhmama	0,101	0,104	0,105	0,109	0,11	0,10	0,099	0,08	0,054	0,045

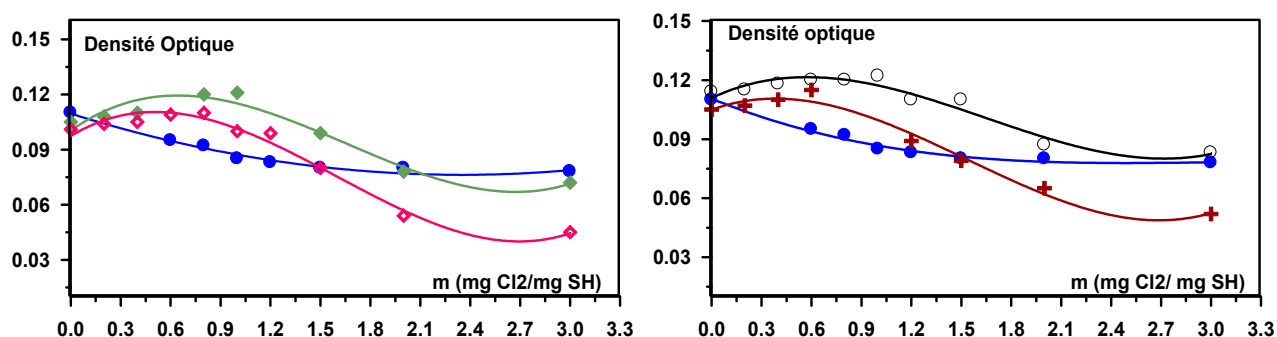


Figure 28 : Influence de la variation du taux de chlore (m) sur l'évolution de la densité optique au cours de la chloration des substances humiques dans différents milieux de dilution.

(●) eau Distillée ; (◆) eau Lalla Khadidja ; (○) eau Youkous ; (◇) eau Bouhmama ; (+) eau Biskra [SH] = 5mg/l, Temps = 24 heures.

En eau minéralisée, deux phénomènes antagonistes pourraient se produire. En effet, la densité optique augmente avec l'augmentation des taux de chlore introduit jusqu'à $m = 1,20 \text{ mg Cl}_2/\text{mg SH}$. Ceci, serait dû soit à l'insuffisance de la quantité du chlore introduite pour que les réactions d'oxydation engendrées entre le chlore et les sites réactifs des substances humiques soient complètes, soit à la formation de composés organochlorés absorbant fortement à 254 nm. Pour les taux de chlore assez importants allant de 1,20 à 3 $\text{mg Cl}_2/\text{mg SH}$, on observe une diminution de la densité optique pour l'ensemble des eaux minéralisées testées correspondant sans doute à une dégradation des sites aromatiques. Cette dégradation est appréciable dans l'eau de Bouhmama et l'eau de Biskra qui sont caractérisées par une minéralisation importante.

Nos résultats permettent alors de supposer qu'en distillée, le chlore tendrait à dégrader facilement les sites aromatiques des substances humiques quelque soit la quantité du chlore introduit, car le milieu ne contient aucun élément minéral créant une interférence dans la réactivité du chlore vis-à-vis du substances humiques. Tandis qu'en eau minéralisée, la minéralisation a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique en induisant des mécanismes différents et plus complexes qu'en eau distillée.

IV.3.4. Effet de la variation du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des substances humiques

IV.3.4.1. Effet de la variation du pH sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques

Le suivi du potentiel de consommation en chlore dans les différents milieux de dilutions que nous avons considérés en fonction de la variation du pH (pH = 4, 7 et 9) a abouti aux résultats que nous avons présentés dans le tableau 30. Nos résultats montrent que, les potentiels de consommation en chlore ne présentent pas un optimum très évident pour ces pH.

Ce fait pourrait s'expliquer, par l'effet antagoniste de la forme présente en chlore actif (HOCl/ClO^-) et de celle des sites des substances humiques présents avec les variations de pH. Il faut rappeler que les substances humiques sont caractérisées par deux principaux pK qui sont de l'ordre de 4,20 et 8,60 (Thurman, 1985).

De même, l'observation de nos résultats (tableau 30) montrent qu'en eau distillée les potentiels de consommation en chlore diminuent lorsque le pH passe de 4 à 9. Tandis qu'en eaux minéralisées, les potentiels de consommations en chlore diffèrent d'une eau à une autre avec la variation du pH, ce qui signifie que la structure des composés qui sont formés ainsi que la réactivité des éléments minéraux promoteurs et ceux qui sont inhibiteurs de la réaction de chloration réagissent différemment d'une eau à une autre sous l'effet du pH. La réactivité reste toutefois importante à pH = 4 et à pH = 7.

Tableau 30: Potentiels de consommation en chlore en fonction de la variation du pH dans différents milieux de dilution

[SH] = 5mg/l ; m = 2 ; Temps = 24 heures

Milieux de dilution		Eau distillée	Eau Lalla Khadidja	Eau de Youkous	Eau de Bouhmama	Eau de Biskra
P.C.C mgCl ₂ /l	4	4,538	6,414	8,17	6,237	6,521
	7	4,852	6,521	6,450	6,556	6,982
	9	4,675	5,280	6,556	6,485	5,811

Il n'y a pas une corrélation évidente entre les potentiels de consommation en chlore et la minéralisation totale des eaux aux différents pH que nous avons considérés (pH= 4, 7 et 9). A ce stade de nos résultats, nous pouvons dire que, la complexité des effets du pH voire celle de la composition des milieux de dilution (eau de lalla khadidja, eau de youkous, eau de Bouhamama et eau de Biskra), ne permettent pas une complète interprétation des résultats que nous avons obtenus. Toutefois, le pH peut avoir une incidence majeure sur la réaction du chlore puisqu'il détermine la spéciation du chlore, l'état du substrat (protoné, neutre ou chargé négativement) et la réaction éventuelle d'ions hydroxyles ou de protons sur le substrat. L'effet mesuré, pourra être dû, soit à une seule de ces raisons, soit à la combinaison de plusieurs d'entre elles et c'est sans doute pourquoi il est variable suivant les auteurs. Qualls et Johnson (1983), indiquent par exemple que la demande en chlore des acides fulviques dépend peu du pH, phénomène antagoniste de la spéciation du chlore (HOCl/ClO^-) et celle des sites présents avec les variations de pH. Selon Noack et Doerr (1977) et toujours pour les acides fulviques, la demande en chlore augmente sensiblement entre les pH 6 et 9,50 tandis que les travaux de Reckhow (1984) montrent que la demande en chlore d'un acide fulvique diminue nettement entre les pH =7 et 12. De même, les travaux de Guergazi (1998) et Achour (2001), montrent que la demande en chlore pour les substances humiques est apparue maximale pour un pH neutre en eau distillée. Toutefois, elle subit une certaine diminution lorsque le pH devient acide ou basique aussi bien en eau distillée qu'en eau minéralisée.

IV.3.4.2. Cinétiques de consommation en chlore par les substances humiques pour différents pH

Le suivi de la consommation en chlore en fonction de la variation du pH et du temps de contact pour 5 mg/l de substances humiques et $m = 2$, montrent à travers les résultats que nous avons obtenus et présentés sur la figure 29 que, quelque soit la variabilité des milieux de dilution et du pH, il existe deux étapes pour la consommation en chlore par les substances humiques en fonction de la variation du temps de contact. La consommation maximale est exercée essentiellement durant la phase rapide de la réaction chlore/substances humiques et cela pour un temps allant de 2 à 10 minutes du temps de contact.

Au-delà de ce laps de temps, la réaction est considérablement ralentie. Ceci pourrait être expliqué par la présence dans la structure des substances humiques de sites à la fois réagissant rapidement (type résorcinol) et des sites à cinétique lente (type cétone).

Des travaux antérieurs (Guergazi, 1998 ; Achour 2001), sur la cinétique de consommation en chlore des substances humiques en eau distillée et différentes eaux minéralisées (eau d'Ifri, eau de Drauh et eau de forage d'oued Biskra) et pour différents pH (4, 7 et 9), confirment par ailleurs que les consommations en chlore sont plus rapides notamment en début de la réaction lorsque le pH diminue.

Concernant les eaux considérées au cours de cette étude (eaux de Lalla Khadidja, Youkous, Bouhmama et eau de Biskra), il faut néanmoins signaler que les variations de réactivité ne sont pas bien marquées pour les différents pH.

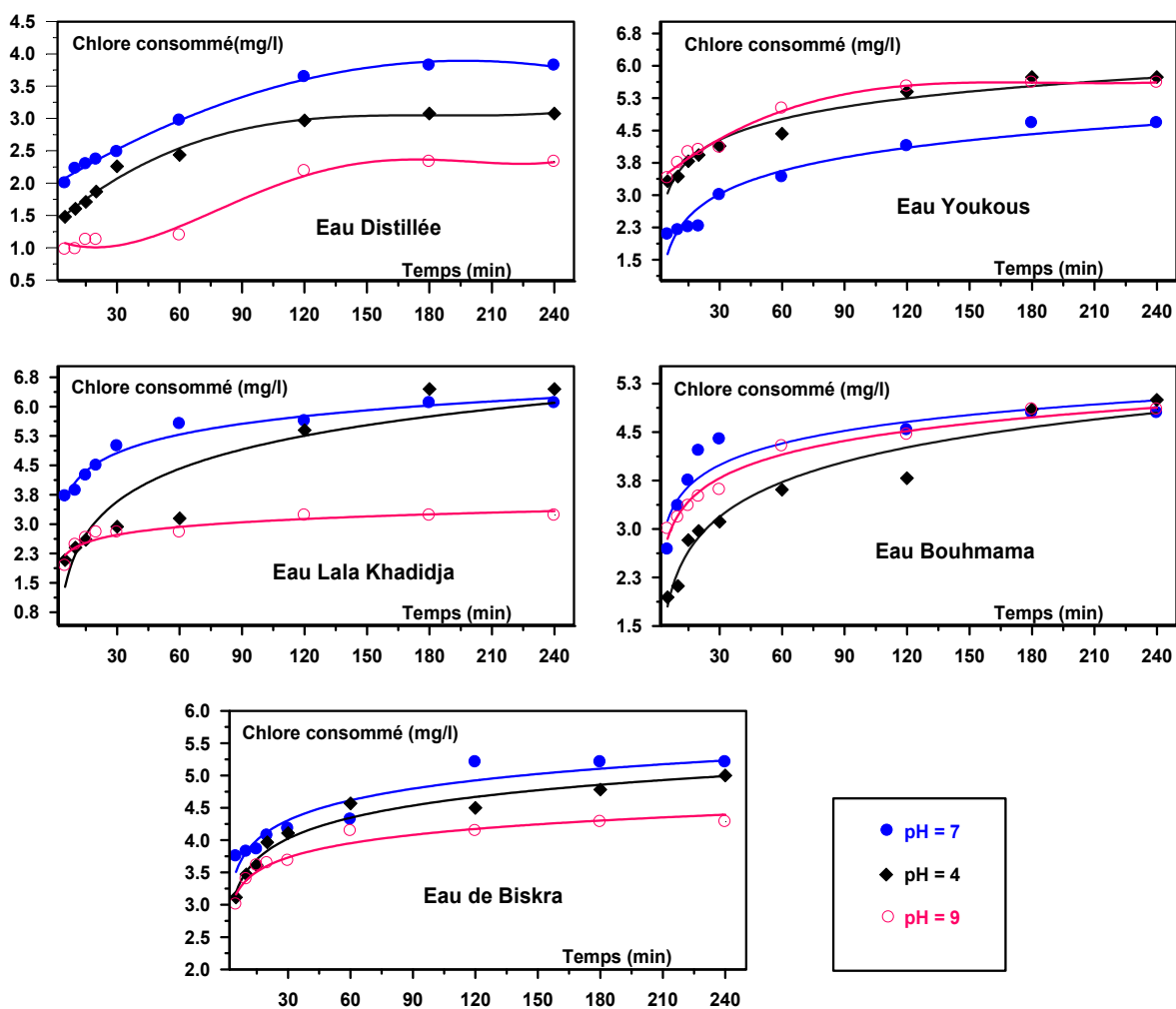


Figure 29: Influence de la variation du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des substances humiques dans différents milieux de dilution.
[SH]= 5 mg/l, m = 2.

Ceci pourrait être expliqué par des mécanismes de chloration qui diffèrent avec le pH et /ou de la structure des substances humiques et qui semblent comporter des étapes lentes donc cinétiquement limitantes dans les milieux minéralisés que nous avons testés. D'autre part, la présence de l'azote ammoniacal peut être en relation directe avec la cinétique de la réaction de chloration. Nos résultats peuvent être confirmés par les travaux de Saunier (1976), Saunier et Selleck (1979) qui ont montré qu'en présence d'azote ammoniacal et pour des taux de traitement supérieurs ($Cl/N \gg 5$), le chlore conduit à un ensemble de réactions compétitives beaucoup plus lentes, de formation et destruction de chloramines dont le mécanisme est très complexe et encore assez mal déterminé.

De même, le ralentissement de la réaction peut donc être attribué à la présence dans les substances humiques des sites moins réactifs que les structures métapolyhydroxybenzéniques. L'ensemble de nos observations et nos résultats conduisent également à penser que certains éléments minéraux comme les chlorures et les sulfates, ainsi que quelques sels métalliques tels que le fer, le manganèse pourraient affecter la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques.

Enfin, nous pouvons dire que le suivi de l'évolution de l'aromaticité en fonction de la variation du pH et du temps de contact, montre que la dégradation du cycle aromatique est apparue dès les premières minutes de la phase rapide de la réaction (figure 30). Ceci peut expliquer la forte réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques dès les dix premières minutes. La formation de composés aliphatiques provenant de la dégradation du cycle aromatique, de réactivité faible et de cinétique lente, explique le ralentissement de la réaction au cours de la seconde étape.

Cependant, les résultats que nous avons présentés sur les courbes de la figure 30 montrent que la dégradation du cycle aromatique n'est pas totale, elle est de 22,11 à 30,69 % après 4 heures de temps de contact pour un pH égal à 7 dans les différents milieux de dilution et de 45,53% après 24 heures de réaction pour le même pH dans l'eau de Bouhmama.

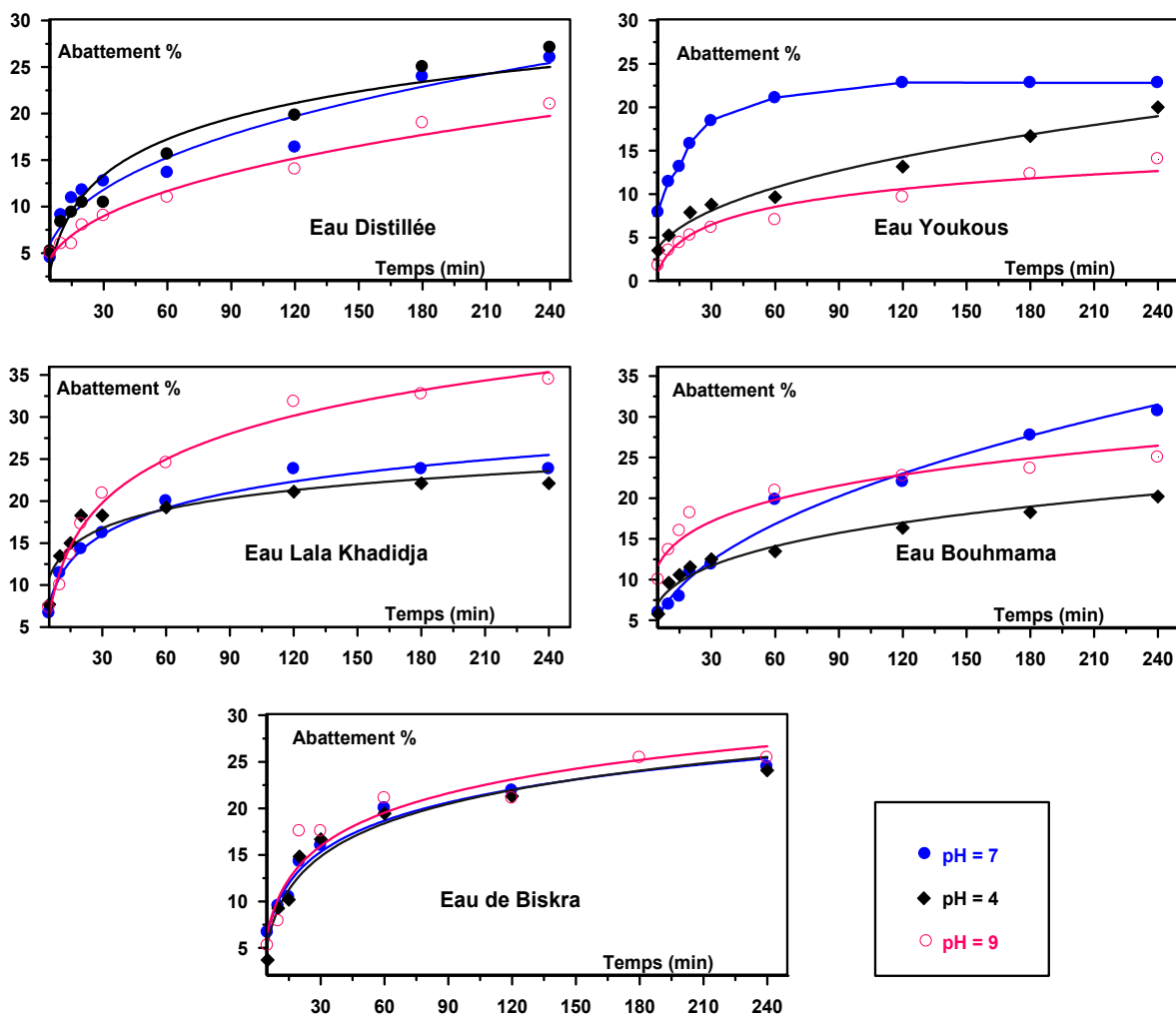


Figure 30: Influence de la variation du pH et du temps de contact sur l'abattement de l'aromaticité des substances humiques dans différents milieux de dilution.
 $[SH] = 5 \text{ mg/l}$, $m = 2$, $\lambda = 254 \text{ nm}$.

IV.4. Influence de la présence des chlorures et des sulfates sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques

IV.4.1. Influence de teneurs croissantes en chlorures dans une eau distillée

Nous avons précédemment supposé que les faibles potentiels de consommation en chlore dans nos eaux minéralisées pouvaient être également attribués à la présence de teneurs élevées en chlorures et sulfates. Nous présentons, sur la figure 31, l'incidence de teneurs croissantes en chlorures sur le chlore consommé par les substances humiques. Les résultats montrent ainsi une diminution de la consommation en chlore ($\text{mg Cl}_2/\text{mg SH}$) quelle que soit la nature du sel introduit (KCl ou NaCl) dans des solutions de substances humiques en eau distillée.

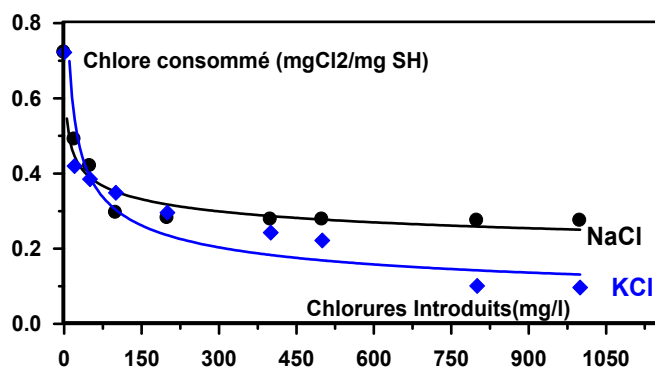
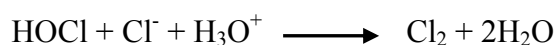


Figure 31: Influence de concentrations croissantes en chlorures sur les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en eau distillée.
[SH] = 10mg/l ; m=2 ; Temps = 24 heures.

On observe donc une augmentation du chlore résiduel en solution au fur et à mesure de l'accroissement des concentrations en chlorures introduits.

Ce phénomène peut être expliqué en émettant diverses hypothèses. Il est ainsi possible que l'introduction d'ions Cl^- puisse provoquer un déplacement de l'équilibre de la réaction d'hydrolyse du chlore dans le sens inverse de la formation des chlorures, entraînant une augmentation du chlore moléculaire selon la réaction :



Mais cette augmentation est faible et n'explique qu'en partie le phénomène observé. En effet, la chloration d'une solution de chlorures (200 à 800 mg/l), exempte de toute matière organique, a mis en évidence un accroissement de la teneur en chlore résiduel d'à peine 2 à 3% (Achour et Guergazi, 2002). L'introduction de teneurs croissantes en NaCl pourrait également induire la formation de paires d'ions Na^+ClO^- , de même qu'une augmentation notable de la conductivité et donc la force ionique du milieu (figure 32).

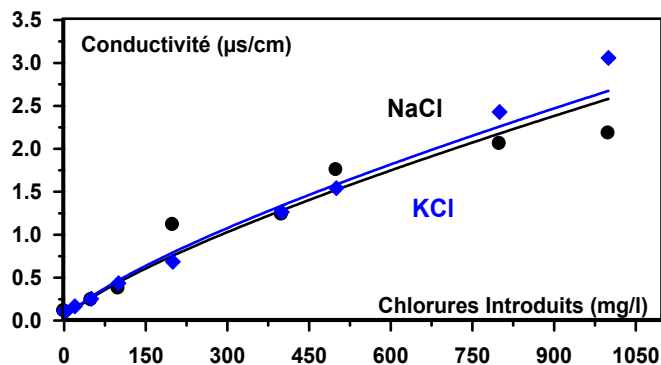


Figure 32: Influence de concentrations croissantes en chlorures sur les conductivités de l'eau distillée en présence des substances humiques.
[SH] = 10mg/l ; m=2 ; Temps = 24 heures.

Ceci entraîne une baisse de l'activité de l'élément chlorant et conduit à une baisse de la réactivité vis-à-vis des substances humiques. Cela apparaît plus clairement lors de l'introduction de sels de KCl qui entraînent une force ionique plus élevée que celle en présence de NaCl et donc une diminution plus importante de la consommation en chlore. Il semble également que la formation d'espèces chlorées tel l'ion Cl_3^- soit possible du point de vue thermodynamique en présence de fortes teneurs en chlorures (Doré, 1989).



Ces entités chlorées ont généralement des pouvoirs d'oxydation de la matière organique plus faibles que l'entité $\text{Cl}^{\delta+}$ qui résulte de la rupture hétérolytique de l'acide hypochloreux HOCl.

IV.4.2. Influence de teneurs croissantes en sulfates dans une eau distillée

La figure 33 montre, tout comme pour les chlorures, une diminution progressive des potentiels de consommation en chlore lorsqu'on augmente les teneurs en sulfates introduits. L'augmentation des forces ioniques (figure 34) expliquerait également la diminution des potentiels de consommation en chlore par baisse de l'activité de l'élément chlorant.

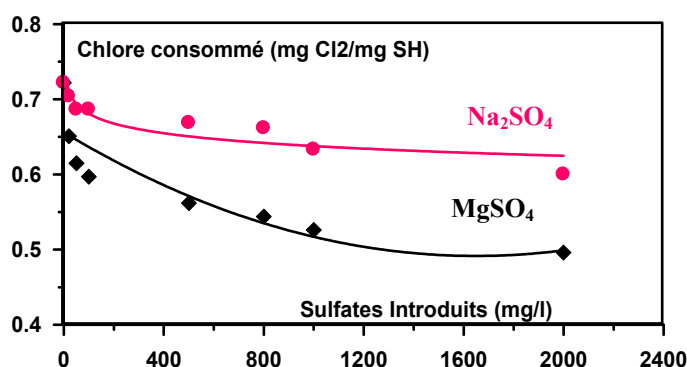


Figure 33 : Influence de concentrations croissantes en sulfates sur les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en eau distillée.

[SH] = 10mg/l ; m=2 ; Temps = 24 heures.

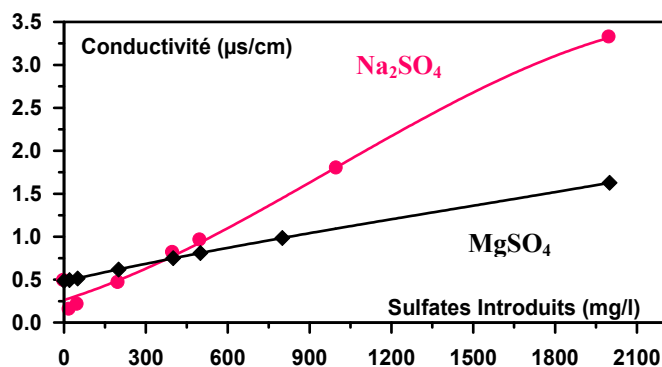


Figure 34: Influence de concentrations croissantes en sulfates sur les conductivités de l'eau distillée en présence des substances humiques.
 [SH] = 10mg/l ; m=2 ; Temps = 24 heures.

Cependant, nous pouvons remarquer que l'effet inhibiteur de la consommation en chlore est moins important en présence de sulfates que des chlorures. De plus, le cation associé aux sulfates semble avoir un effet sur la réactivité des substances humiques vis-à-vis du chlore. Ainsi, la présence de magnésium (MgSO₄) implique une diminution de la consommation en chlore plus marquée qu'en présence de sodium (NaSO₄). Ceci pourrait s'expliquer par une complexation des ions Mg²⁺ avec une fraction des substances humiques qui deviendrait ainsi incapable de réagir avec le chlore (Achour et Guergazi, 2002).

Signalons que des teneurs croissantes en Cl⁻ et SO₄²⁻ induisent un effet similaire lors de la chloration de substances humiques dans des eaux à composante minérale différentes telles que les eaux d'Ifri ou de Drauh (Guergazi et Achour, 1998).

En effet, le suivi de la variation des potentiels de consommation en chlore pour les substances humiques en eaux minéralisées en fonction des doses variables en chlorures et en sulfates a abouti aux résultats de la figure 35. L'étude a été limitée à l'incidence des chlorures sous forme de chlorure de sodium (NaCl) et les sulfates sous forme de sulfate de magnésium (MgSO₄).

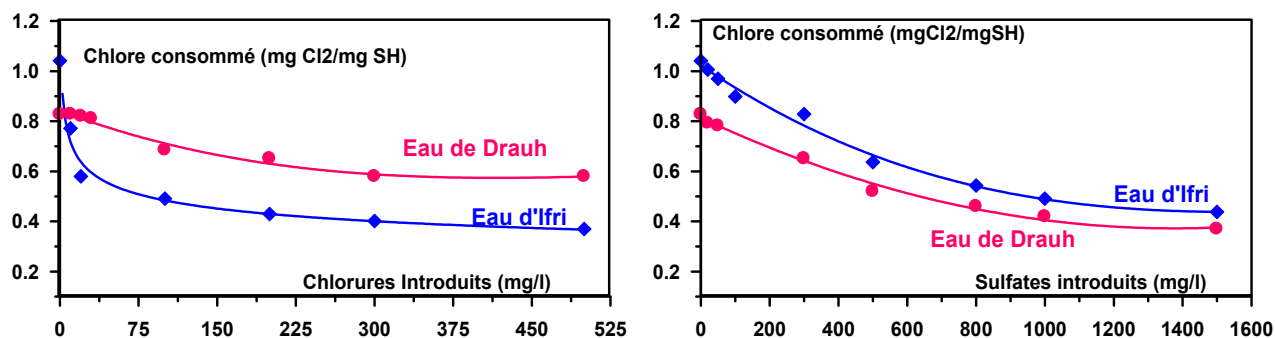


Figure 35 : Influence de concentrations croissantes en chlorures et en sulfates sur les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en eaux d'Ifri et Drauh.

[SH] = 10 mg/l ; m = 2 ; Temps = 24 heures ;

Ceci confirme la faible réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique en présence de ces deux éléments minéraux (chlorures et sulfates) qui joueraient le rôle d'agent inhibiteurs de la réaction de chloration de la matière organique.

IV.5. Incidence de la chloration sur la réactivité de substances humiques en présence de sels métalliques

IV.5.1. Chloration de solutions de substances humiques dopées en métaux (eau distillée)

IV.5.1.1. Influence du taux de chloration des substances humiques

Les essais ont été réalisés sur les solutions synthétiques de substances humiques (10mg/l), en eau distillée enrichie par des teneurs constantes en métaux, 1 à 4 mg/l selon le métal considéré.

L'effet de la variation du taux de chloration massique est observé par le suivi des potentiels de consommation en chlore ($\text{mgCl}_2/\text{mg SH}$), la dégradation des cycles aromatiques de substances humiques (absorbance à 254 nm) et la teneur résiduelle du métal en solution. Le tableau 31 et la figure 36 présentent les résultats obtenus pour chaque métal testé.

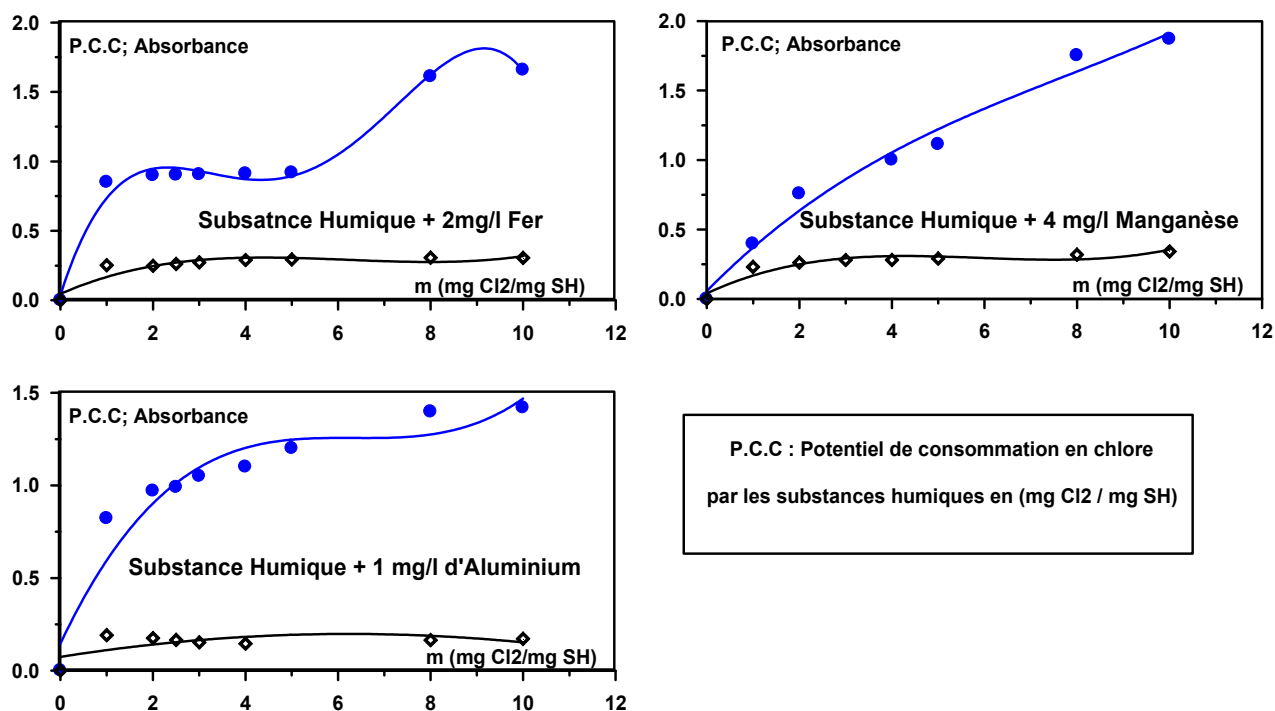


Figure 36: Influence du taux de chloration (m) sur la réactivité des substances humiques en présence de fer, manganèse et aluminium

(●) P.C.C mg Cl₂/mgSH ; (◊) Absorbance (λ = 254 nm);
[SH] = 10mg/l; pH = 7; Temps = 24 heures.

Tableau 31: Influence du taux de chloration (m) sur les teneurs résiduelles en métal testé
[SH] = 10 mg/l ; pH = 7 ; Temps = 24 heures.

m	0	1	2	3	4	5	8	10
Fe ²⁺ résiduel (mg/l)	2	0,44	0,36	0,34	0,19	0,15	0,13	0,06
Mn ²⁺ résiduel (mg/l)	4	1,90	0,60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Al ³⁺ résiduel (mg/l)	1	0,17	0,14	0,09	0,02	0,0	0,0	0,0

A travers ces résultats, nous pouvons constater que les consommations en chlore sont très élevées lorsque les substances humiques sont chlorées en présence de fer, du manganèse ou d'aluminium. Au-delà de m = 5, les potentiels accusent une brusque augmentation (1,6 à 1,8 mgCl₂/mg SH). Cette consommation s'explique d'une part par la structure des substances humiques qui induit une réactivité importante vis-à-vis du chlore du fait de la présence de nombreux noyaux phénoliques ou certains sites également réactifs en présence des sels métalliques testés. Ces métaux pourraient être soit à l'état libre soit complexés aux substances humiques. En parallèle, les absorbances en U.V (figure 36), augmentent en présence des métaux alors qu'elles présentent habituellement une dégradation pour les forts taux de chlore lorsque les substances humiques ne sont pas combinées à d'autres

éléments. Ceci peut être interprété avant tout comme une absence de dégradation des cycles aromatiques des substances humiques. Cette augmentation de l'U.V pourrait également être due à la formation de complexes *substances humiques-métal* ou à une oxydation partielle des cycles aromatiques jusqu'au stade de quinones. De même, les substitutions électrophiles par le chlore aboutiraient à des structures fortement chlorées qui absorberait plus en U.V.

Concernant les métaux résiduels (tableau 31), l'augmentation du taux de chlore induit une diminution notable de leurs concentrations jusqu'à disparition totale.

Rappelons qu'en eau distillée et même en absence de tout autre composé réducteur, les substances humiques présentent déjà des consommations en chlore suffisamment importantes de l'ordre de 0,6 à 0,8 mg Cl₂/mg SH (Achour et Guergazi, 2002).

De plus, il est bien connu que l'utilisation du chlore dans un but oxydatif peut conduire à la transformation des formes solubles du fer et du manganèse sous forme de précipités, facilement éliminables au cours de la clarification (Legube, 1996).

Ces réactions nécessitent de fortes doses de chlore, largement supérieures aux doses stoechiométriques. Nos résultats confirment cet aspect et montrent une réactivité appréciable des métaux seuls vis-à-vis du chlore en eau distillée (tableau 32).

Tableau 32: Chloration des métaux seuls en eaux distillée.

pH = 7, Cl₂ introduit = 20 mg/l; Temps = 24 heures

Métal	Chlore consommé (mg/l)	Métal résiduel (mg/l)
Fe²⁺ = 2 mg/l	5,09	1,98
Mn²⁺ = 3 mg/l	3,315	2,30
Al³⁺ = 2 mg/l	3,67	0,21

IV.5.1.2. Influence de la concentration initiale du métal

La chloration des substances humiques (10mg/l) est réalisée en introduisant une dose constante de chlore (m=2) dans l'eau distillée enrichie par des teneurs variables en sels métalliques (fer, manganèse et aluminium). Les résultats de la figure 37 indiquent globalement que la présence de sels métalliques dans les solutions de substances humiques augmente les consommations en chlore et d'une façon plus nette pour l'aluminium. Pour le fer et le manganèse, cette augmentation est apparente surtout pour les faibles concentrations inférieures à 1 mg/l.

Au-delà de ces teneurs, la quantité de chlore introduit ne serait pas suffisante pour réagir à la fois sur le métal et sur les substances humiques. En parallèle, et toujours dans le cas du fer et du manganèse, l'absorbance en U.V augmente, indiquant probablement la formation supplémentaire de produits absorbant plus fortement à la longueur d'onde adoptée. Ce serait soit des composés d'oxydation aromatiques chlorés ou non, soit des complexes substances humiques-métal absorbant également à 254 nm.

La présence d'aluminium avec les substances humiques semble néanmoins induire des effets différents puisque l'on observe d'une part une légère diminution des absorbances U.V et d'autre part la disparition d'aluminium résiduel. Ceci inciterait à croire que l'introduction d'aluminium à forte teneur et sous forme de sulfate d'aluminium a pu conduire à la floculation d'une partie des substances humiques grâce à la formation possible d'hydroxyde d'aluminium à pH = 7.

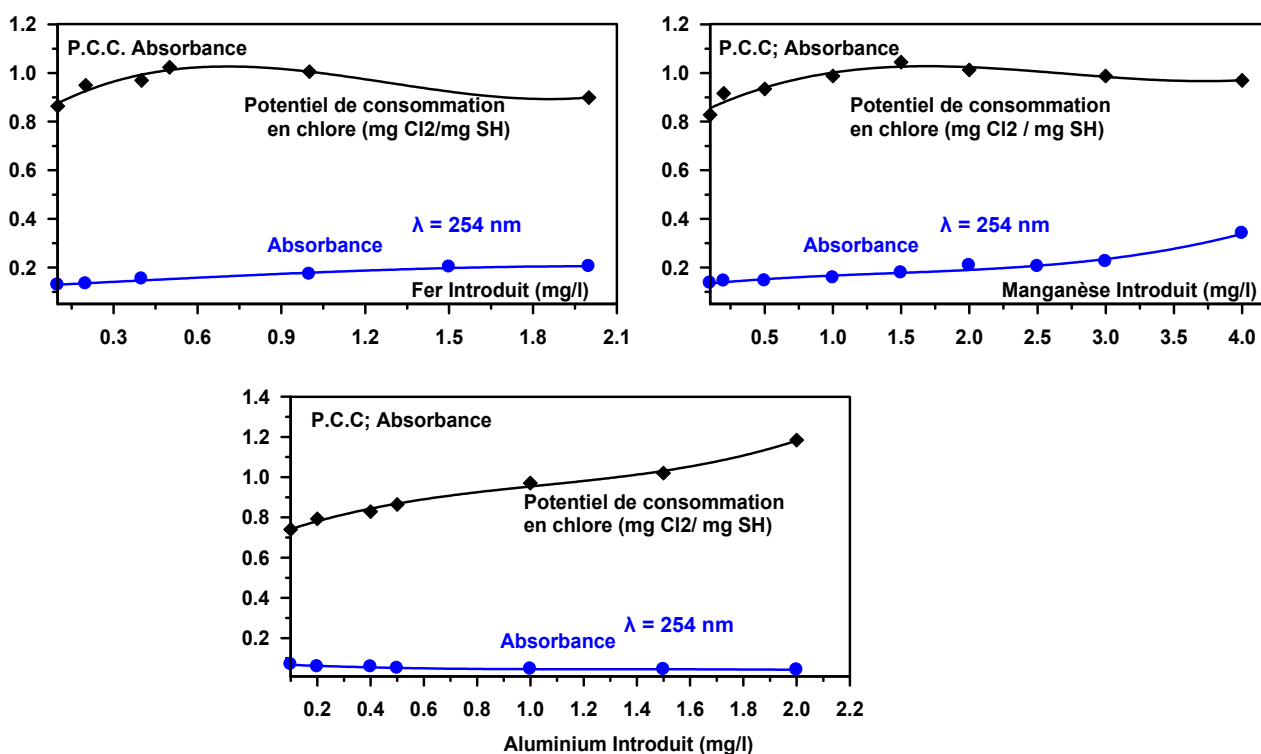


Figure 37: Influence de la teneur initiale de métaux sur la chloration des substances humiques en eau distillée
 [SH] = 10mg/l; pH= 7; Temps = 24 heures ; m = 2.

IV.5.1.3. Influence du pH et du temps de contact

Les essais de chloration des substances humiques sont réalisés pour trois pH différents (pH = 4, 7 et 9). Les concentrations en chlore sont suivies au cours d'un temps de contact allant de 0 à quatre heures (figure 38). Les résultats obtenus montrent que quelque soit le métal considéré et le pH des solutions des substances humiques, les cinétiques se présentent en deux étapes distinctes. La première est rapide et se prolonge jusqu'à un temps de contact de 2 à 4 heures selon le pH du milieu. La seconde étape est lente et au cours de laquelle la consommation en chlore augmente progressivement jusqu'au temps de 24 heures.

La réactivité maximale semble variable lorsque le métal en présence des substances humiques change. Ainsi, le fer induit une consommation en chlore plus importante à pH = 4 alors que le manganèse provoque une réactivité plus importante à pH = 7. Par contre, la présence d'aluminium aboutit à une réactivité maximale à pH basique. Ceci peut être en relation d'une part avec la forme du chlore en présence (HOCl ou ClO⁻) et d'autre part avec la spéciation des métaux aux différents pH. La nature des couples redox relatifs aux métaux peut aussi varier avec le pH.

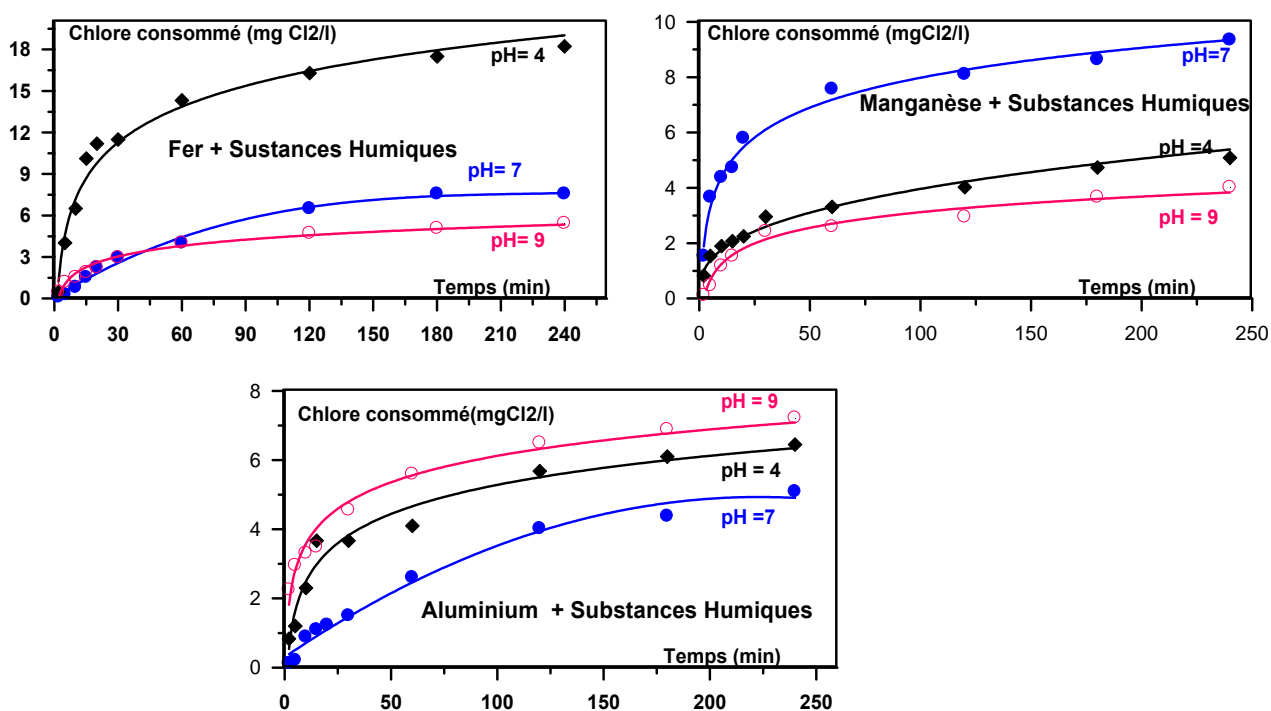


Figure 38: Influence du pH et du temps de contact sur la chloration des substances humiques en présence de fer, manganèse et aluminium. [SH] = 10mg/l; m =2.

Notons qu'il est bien connu que les substances humiques seules ont une réactivité maximale à pH = 7 (Croué, 1987 ; Guergazi, 1998, Achour, 2001). Ceci implique que la réactivité des substances humiques peut varier selon le pH et selon le métal présent en solution. Pour un pH donné, les mécanismes de chloration des substances humiques pourraient donc être différents en fonction du métal présent dans l'eau.

IV.5.2. Chloration des substances humiques en eau de forage traitée par osmose inverse

Les essais de chloration ont porté sur des solutions de substances humiques (10mg/l) dissoutes dans une eau de forage osmosée de Biskra contenant naturellement des teneurs en fer, manganèse et aluminium respectivement 0,43 mg/l, 2,80 mg/l et 0,21 mg/l. Les caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont présentées dans le tableau 33.

De même qu'en eau distillée, différents paramètres réactionnels ont été variés (taux, temps de chloration et pH). L'effet de tous ces paramètres est observé par le suivi de la consommation en chlore, dégradation de l'aromaticité des substances humiques et l'évolution du métal résiduel.

Tableau 33: Caractéristiques physicochimiques de l'eau osmosée de Biskra

Paramètres	Valeurs
pH	6,35
Conductivité $\mu\text{s}/\text{cm}$	633
TAC ($^{\circ}\text{F}$)	0,40
TH ($^{\circ}\text{F}$)	41
Ca²⁺ (mg/l)	77
Cl⁻ (mg/l)	156,20
SO₄²⁻ (mg/l)	178
Fe²⁺ (mg/l)	0,43
Mn²⁺ (mg/l)	2,80
Al³⁺ (mg/l)	0,21
PO₄³⁻ (mg/l)	0,64

IV.5.2.1. Effet du taux de chloration des substances humiques en eau de forage osmosée

Les résultats présentés dans le tableau 34 montrent que les potentiels de consommation en chlore restent importants et augmentent au fur et à mesure que le taux de chloration croît, de même qu'en eau distillée. Ceci pourrait s'expliquer par une complexation des métaux présents naturellement dans l'eau de forage de Biskra, avec les substances humiques avant chloration. Cette forme complexée serait probablement moins réactive que les substances humiques seules. L'augmentation de ces potentiels n'est pas aussi nette qu'en eau distillée.

Tableau 34: Influence du taux de chloration (m) sur la chloration des substances humiques dans une eau osmosée (eau de forage de biskra)
[SH] = 10mg/l, temps = 24 heures.

m	0	2	4	5	8	10
P.C.C mg Cl₂/mgSH	0	0,810	0,935	0,960	1,060	1,480
Absorbance $\lambda = 254$ nm	0,176	0,163	0,207	0,144	0,138	0,120
Fe²⁺ résiduel (mg/l)	0,43	0,0	0,0	0,02	0,04	0,06
Mn²⁺ résiduel (mg/l)	2,8	0,5	0,2	0,17	0,2	0,1
Al³⁺ résiduel (mg/l)	0,21	0,0	0,0	0,01	0,01	0,01

L'évolution des différents métaux en solution indique bien que ces éléments ne sont relargués par les substances humiques que pour des taux de chloration importants, supérieurs à m=5. En parallèle, la variation de l'absorbance en U.V indique également que des mécanismes de chloration différents se produisent selon que l'eau soit dopée ou non en métaux. Contrairement à l'eau distillée, la dégradation des structures aromatiques est observée à partir de m =5.

Enfin, nous pouvons dire que les sous produits de la chloration des substances humiques pourraient donc varier selon la teneur et l'origine, la nature des éléments métalliques en présence.

IV.5.2.2. Effet du pH et du temps de contact

Au cours de cette étape, nous avons suivi les cinétiques de chloration des substances humiques en eau osmosée (eau de forage de biskra) pour trois pH différents (pH= 4, 7 et 9). De même que pour les cinétiques en eaux distillée, deux étapes apparaissent au cours de la réaction, une étape rapide puis une étape plus lente où le potentiel augmente progressivement. Tous les résultats apparaissent sur la figure39.

D'une façon générale, la consommation en chlore est maximale pour un $\text{pH} = 4$. L'ordre de réactivité apparaît comme suit :

$$P.C.C (\text{pH} = 4) > P.C.C (\text{pH} = 7) > P.C.C (\text{pH} = 9)$$

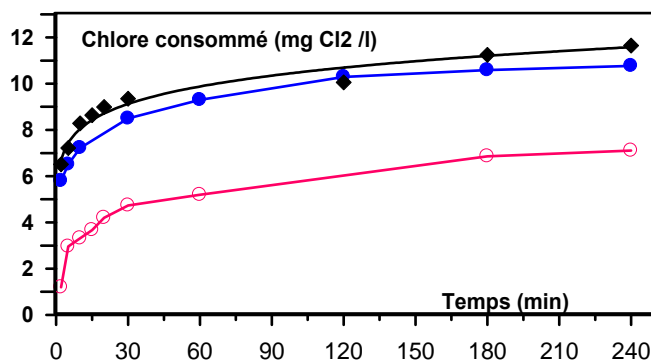


Figure 39: Influence du pH et du temps de contact sur la chloration des substances humiques dissoutes dans une eau osmosée (eau de forage de Biskra)

$$[\text{SH}] = 10\text{mg/l}, m = 2, (\bullet) \text{pH} = 7; (\blacklozenge) \text{pH} = 4; (\circ) \text{pH} = 9$$

Ceci s'explique d'une part par la présence prépondérante d'acide hypochloreux HOCl à ce pH . D'autre part, il y'a lieu de remarquer que cet ordre de réactivité est semblable à celui apparu au cours de la réaction de chloration de substances humiques en eau distillée et en présence de fer. Au taux de chlore introduit (m), tout se passe donc comme s'il n'y avait que les substances humiques et le fer qui réagit avec le chlore, et impose les vitesses de la réaction de chloration. Les sous produits de la chloration de cette eau minéralisée dopée par les substances humiques pourraient sensiblement différer de ceux obtenus en eau distillée.

IV.6. Application à la chloration de quelques types d'eaux de surface algériennes

L'objectif principal de cette étape est de faire une application de la chloration à des eaux naturelles brutes pour lesquelles certains paramètres réactionnels ont été contrôlés tels que, le taux de chloration et le temps de contact. Ceci permettra également de confirmer certains résultats observés sur solutions synthétiques de substances humiques.

IV.6.1. Principales caractéristiques physicochimiques des eaux testées

Le tableau 35 présente les résultats des déterminations effectuées sur les différentes eaux testées. Comparées aux normes recommandées par l'OMS (1993), les valeurs des paramètres globaux indiquent une qualité moyenne des eaux, voire parfois médiocre. Deux catégories d'eaux peuvent être distinguées, celles caractérisées par des minéralisations importantes (conductivités supérieures à $1000\mu\text{S}/\text{cm}$) et celle avec des conductivités moyennes de l'ordre de 530 à $720\mu\text{S}/\text{cm}$. Les eaux de Fontaine des gazelles et Foum El Gherza présentent des duretés excédant très largement 50°F avec des duretés permanentes élevées correspondant à des teneurs en chlorures et sulfates considérables (eaux de Biskra, Sud algérien). Les eaux du Nord du pays (Ain Zada et Zardezas) sont plutôt mi-dures. L'azote ammoniacal est présent dans toutes les eaux à des teneurs plus importantes dans les eaux de Ain Zada et de Zardezas allant de 0,30 à 0,42 mg/l. La charge organique globale (oxydabilité au KMnO_4 , absorbance UV) apparaît comme non négligeable notamment pour les eaux du Nord du pays (Ain Zada et Zardezas) du fait d'une pollution naturelle (végétation en décomposition) mais aussi de pollutions d'origine exogène (rejets urbains et industriels, pratiques agricoles). Toutefois, les substances humiques seraient encore prépondérantes dans la matière organique des différentes eaux testées. En effet, la forte turbidité observée dans l'eau de barrage de zardezas pourrait être essentiellement de nature organique vue que ce barrage est situé dans une région très boisée. Cette matière organique peut induire une augmentation des doses nécessaires à la préchloration en station de traitement et peut entraîner une production substantielle de composés organohalogénés

Tableau 35: Caractéristiques physicochimiques des eaux de surface algériennes testées

Paramètres	Eaux de Surface			
	Eau de Foum El-Gherza	Eau de Fontaine des Gazelles	Eau de Ain Zada	Eau de Zardezas
Température (°C)	22	20	23	18,10
pH	7,90	7,60	8,08	7,56
Conductivité $\mu\text{s}/\text{cm}$	1140	1060	720	530
Turbidité (NTU)	3,20	4,20	0,88	17,65
TAC (°F)	8,80	7,50	12,0	24
TH (°F)	87,20	76	36	26,94
Ca ²⁺ (mg/l)	272	220,8	44,80	80,36
Mg ²⁺ (mg/l)	46,08	49,92	59,52	16,45
Na ⁺ (mg/l)	35,32	81,15	144,23	63,33
K ⁺ (mg/l)	3,80	5,70	4,1	33,66
Cl ⁻ (mg/l)	572	417	188	60,11
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	768,50	650	170	30,31
NO ₃ ⁻ (mg/l)	0,88	0,80	0,70	<0,1
NO ₂ ⁻ (mg/l)	0,4	0,10	0,07	-
F ⁻ (mg/l)	0,39	0,52	0,36	-
Fe ²⁺ (mg/l)	0,14	0,15	0,18	0,22
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,12	0,10	0,30	0,42
Br ⁻ (mg/l)	0,50	0,35	0,05	0,08
Oxydabilité (mg O ₂ /l)	3,55	4,60	9,0	7,63
Substances Humiques (mg/l)	3,33	4,35	8,50	5,80
Absorbance U.V ($\lambda = 254 \text{ nm}$)	0,07	0,087	0,127	0,101

IV.6.2. Potentiels de réactivité des eaux vis-à-vis du chlore

Au vu des résultats du tableau 36, nous pouvons constater qu'après 24 heures de temps de contact, les demandes en chlore sont considérables et varient de 9,40 à 16,80 mgCl₂/l. Les différences observées semblent facilement corrélables aux caractéristiques physico-chimiques des eaux et surtout aux teneurs et à la nature des constituants tant organiques que minéraux. Les demandes en chlore les plus élevées correspondent aux eaux du Nord-Est algérien présentant des charges organiques de type humique plus importantes que celles du sud. Ce qui suggère que la matrice organique de ces eaux (Ain Zada et Zardezas) est plus réactive vis-à-vis du chlore.

Tableau 36: Demandes en chlore et évolution de la matière organique des eaux testées
Cl₂ = 20 mg/l ; Temps = 24 heures

Eaux de surface	Ain Zada	Zardezas	Fontaine des Gazelles	Foum El Gherza
P.C.C (mg/l)	16,80	12,72	10,58	9,40

Par ailleurs, à teneurs voisines en matières organiques et en azote ammoniacal, les eaux à fortes teneurs en chlorures et sulfates présentent des demandes en chlore plus faibles (eaux de barrage de Foug El Gherza et Fontaine des Gazelles). Ceci rejoint les résultats de chloration des substances humiques en présence de teneurs croissantes en chlorures et en sulfates que nous avons obtenus sur solutions de minéralisation variable (Cf IV.4).

Après chloration, le suivi de l'évolution de l'absorbance en U.V (tableau 37), caractéristique de l'aromaticité, indique toutefois qu'une fraction de la matière organique des eaux de surface a pu être dégradée en structures aliphatiques, sachant que parmi ces structures on trouvera les THM.

Tableau 37: Abattement de la matière organique des eaux testées
Cl₂ = 20 mg/l ; Temps = 24 heures.

Eaux de surface	Ain Zada	Zardezas	Fontaine des Gazelles	Foug El Gherza
Abattement Abs. U.V(%)	33,33	26,85	21,35	21,05

Les travaux effectués par Achour (2005), montrent que pour toutes les eaux que nous avons testées (Zardezas, Ain Zada, Fontaine des Gazelles et Foug El Gherza), le chloroforme reste le THM majoritairement formé (tableau 38). Cependant, la proportion en THM bromés et notamment en bromoforme a sensiblement augmenté avec celle de la teneur initiale en bromures dans les eaux.

Tableau 38 : Potentiels de formation de THM (Achour, 2005).
Cl₂ = 20 mg/l ; Temps = 24 heures ;

PFTHM (µg/l)	Eaux de surface							
	Zardezas		Ain Zada		Foug El Gherza		Fontaine des Gazelles	
	Hiver	Eté	Hiver	Eté	Hiver	Eté	Hiver	Eté
CHCl₃	80,10	137,8	69,5	112,4	39	156	45	149
CHCl₂Br	3,9	5,80	<1	3,10	16	38,4	14	26
CHClBr₂	<1	<1	<1	<1	12	19	10	15,8
CHBr₃	<1	<1	<1	<1	8,0	14	4,8	8,50

IV.6.3. Influence de la variation du taux de chloration sur les eaux brutes

Cette étape permet de mettre en évidence le rôle de la présence d'azote ammoniacal dans une eau et la détermination du break-point de cette eau. Les essais réalisés sur les différentes eaux de barrages testées ont pour but d'observer les effets des doses croissantes de chlore sur l'évolution du chlore résiduel.

Les doses de chlore introduites varient entre 0 et 18 mg/l et au bout d'une heure, nous déterminons la teneur en chlore résiduel par la méthode iodométrique.

A partir des résultats que nous avons obtenus et présentés sur la figure 40, nous pouvons distinguer plusieurs zones dans les courbes de break-point obtenues.

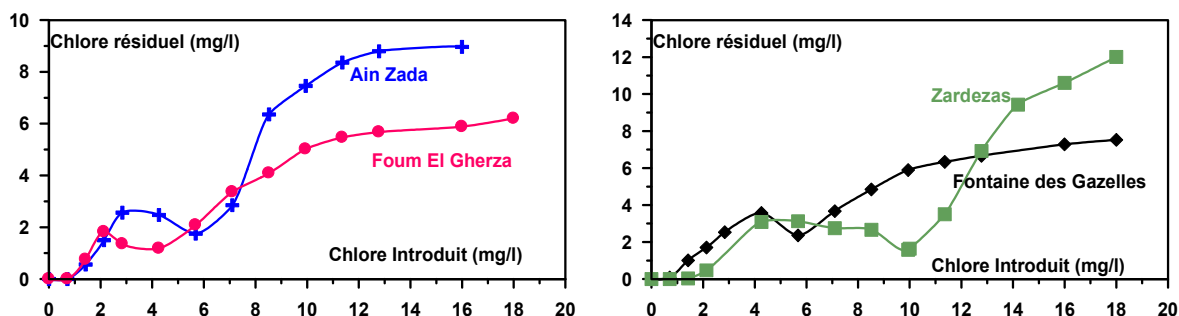


Figure 40: Influence de la variation dose du chlore introduit sur l'évolution du chlore résiduel des eaux brutes testées ; Temps = 1 heure.

La première partie de la courbe indique que le chlore ajouté est consommé par les éléments réducteurs contenus dans les eaux tels que les matières organiques et les composés minéraux. L'augmentation du chlore résiduel correspond à la formation des chloramines organiques et minérales qui est généralement une réaction rapide.

L'abaissement de la courbe est expliqué par la destruction plus ou moins complète des chloramines formées selon leur stabilité.

La fraction restante de la courbe indique l'apparition de chlore libre. Ce qui signifie que la demande en chlore est satisfaite. Notons qu'après 24 heures de temps de contact, le break-point n'existe plus du fait de la destruction quasi-totale des chloramines (mono et dichloramines).

La formation de ces dernières est très rapide, par contre les réactions de leur destruction sont très lentes. Pour des taux de chloration élevés et un temps de contact assez grand, la réaction totale devrait conduire à la transformation totale de l'azote ammoniacal suivant la réaction suivante.



Selon cette réaction, le break-point théorique est obtenu pour un rapport massique chlore/azote ammoniacal de 7,60.

Mais nous pouvons observer à travers les courbes de la figure 40 qu'il y'a un déplacement du break-point vers les forts taux de chloration en raison de la présence de matière organiques et certains éléments réducteurs tels que le fer et le manganèse.

Enfin, il est important de signaler que les résultats que nous avons présentés, pour les eaux de barrage de Ain Zada, Zardezas, de Foug El Gherza et de Fontaine des Gazelles sont en accord avec les résultats obtenus lors de travaux de certains chercheurs (Croué, 1987 ; Legube et al., 1990, Guergazi, 1998 ; Achour, 2001), sur la chloration de différentes eaux de surface caractérisées par des teneurs en matière organiques voisines de celles que nous avons étudiées.

IV.6.4. Influence du temps de réaction sur la consommation en chlore par les eaux testées

L'évolution des cinétiques des eaux testées est présentée sur la figure 41 et met en évidence tout, comme pour les solutions synthétiques de composés organiques (Cf. chapitre II et III), des réactions en deux principales étapes, une étape rapide qui correspond à la plus grande partie de la demande en chlore de l'eau et une étape lente s'étendant sur plusieurs dizaines d'heures, voire plusieurs jours.

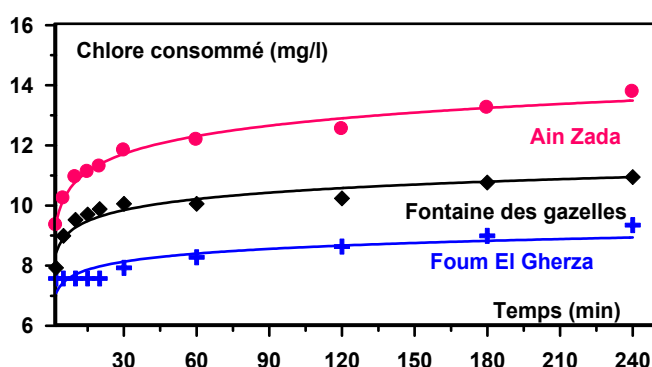


Figure 41: Influence de la variation du temps de contact sur la consommation en chlore des eaux de barrage testées. Chlore introduit = 20mg/l.

La différence essentielle avec les réactions en solutions synthétiques est que la phase rapide de consommation en chlore pour les eaux de surface est un peu longue et s'étale sur une à deux heures (Achour, 2001). Elle résulte des réactions du chlore sur l'azote ammoniacal et la matière organique réactive (substances humiques, composés métahydroxylés,...).

La phase lente résulte des réactions parallèles à la première phase, la consommation en chlore

correspond à la demande en chlore à long terme qui sera d'autant plus importante que les produits intermédiaires des réactions entre les produits organiques initiaux et le chlore sont en forte concentration et réactifs vis-à-vis du chlore.

Elle sera également plus élevée en présence de composés à cinétique lente tels que certains acides aminés ou certaines structures cétoniques.

Cependant, au regard de nos courbes de la figure 41, la valeur de l'asymptote horizontale vers laquelle tend la courbe de consommation en chlore à long terme est supérieure à la dose de chlore obtenue au niveau du break-point. Si on devrait tenir compte de la demande en chlore à long terme, les doses de chlores introduits seraient largement majorées par rapport au break-point. Cependant, le risque essentiel est l'obtention parfois d'un résiduel en chlore important qui peut mener à des effets toxiques mutagènes ou concérigènes. Par ailleurs, Jadas Hecart et al (1992) suggère que, pour un temps de contact de 4 heures de réaction, toutes les espèces participant à la consommation rapide de chlore (par exemple l'azote ammoniacal, composés soufrés, amines, composés aromatiques substitués par des groupement donneurs d'électrons,...) sont en concentration négligeable sous leur structure initiale alors que les sous-produits de réactions sont en forte concentration. Concernant la matière organique aromatique, les résultats du suivi de la densité optique (figure 42), montrent en effet que la diminution de l'aromaticité est observée au bout de 5 minutes de la phase rapide de la réaction. La dégradation des sites aromatiques et l'oxydation des composés réducteurs seraient donc appréciables au cours de la phase rapide puis tendraient à se stabiliser au cours de l'étape lente, indiquant une plus faible et plus lente réactivité des sous-produits formés.

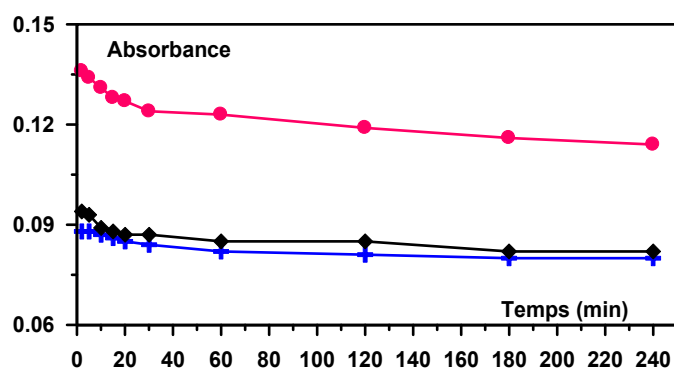


Figure 42: Influence de la variation du temps de contact sur l'abattement de densité optiques des eaux de barrages testés.

(+) eau de Foug El Gherza ; (◆) eau de Fontaine des Gazelles ; (●) eau de Ain Zada

IV.7. Conclusion

La chloration de solutions synthétiques de substances humiques a montré que ces dernières restaient très réactives vis-à-vis du chlore quelle que soit la minéralisation de leur milieu de dilution. Cependant, le calcul des écarts entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées, a mis en exergue l'incidence de cette minéralisation sur la réaction chlore/substance humique.

En milieu minéralisé, le pouvoir d'oxydation s'est exercé plus énergiquement à pH voisin de la neutralité. Ainsi, il y'a lieu de tenir compte de l'intervention d'entités minérales telles l'ammoniaque, mais aussi d'autres éléments beaucoup moins étudiés tels les chlorures et les sulfates. Tous ces constituants semblent conditionner la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique

Le suivi de la consommation en chlore par les substances humiques en fonction du temps de contact et du pH montre qu'il y'a deux étapes. Une étape rapide suivie par une autre étape lente, mais la plus grande partie du chlore a été consommée durant la phase rapide de la réaction quelque soit le pH et le milieu de dilution.

En ce qui concerne l'effet des chlorures et des sulfates, les potentiels de consommation en chlore des substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées ont subi une diminution. Ceci s'expliquerait par l'effet inhibiteur des chlorures et des sulfates au cours de la chloration des substances humiques.

De même, les résultats que nous avons obtenus au cours de la chloration des substances humiques en présence de sels métalliques (fer, manganèse et aluminium) ont pu montré l'influence évidente du taux et du temps de chloration, de la teneur initiale en composés métalliques ainsi que du pH.

L'évolution des paramètres suivis (potentiels de consommation en chlore, absorbance en U.V et métal en solution) a ainsi mis en exergue la complexité des mécanismes de chloration de l'ensemble *substances humiques – métal*.

La réactivité *chlore/ substances humiques* reste importante en présence des métaux testés. Toutefois, cette réactivité peut varier en fonction de la nature du métal et influencer sur les voies de consommation en chlore et donc sur la nature des sous-produits de chloration de l'eau.

En ce qui concerne les eaux de surface algériennes testées, leur étude a révélé que la qualité physico-chimique de ces eaux, et comparée aux normes recommandées, était souvent médiocre. Ces eaux nécessitent un traitement poussé avant qu'elles ne soient distribuées. En particulier, les données disponibles à l'heure actuelle semblent indiquer une

pollution organique de plus en plus importante du fait de l'insuffisance de protection de ces eaux.

Les eaux testées présentent une consommation en chlore considérable, qui se traduit par des potentiels de consommation en chlore importants liés à la nature et à la quantité de la charge organique en présence et à la plus ou moins forte teneur en éléments minéraux consommateurs (l'azote ammoniacal) ou inhibiteurs (chlorures et sulfates).

La composante minérale de ces eaux produit compétitivement des réactions de formation de composés organohalogénés et des chloramines, déplaçant le break-point vers les forts taux de chloration.

Le suivi de la consommation en chlore en fonction du temps de contact conduit à la mise en évidence de deux étapes, tout comme les solutions synthétiques, avec toutefois une cinétique plus lente que les composés organiques testés précédemment. De même, le suivi de la densité optique montre qu'il y'a une dégradation dans les cycles aromatiques de la matière organique assez importante dès les premières minutes de la réaction de chloration.

Enfin, nous pouvons dire que, le comportement du chlore dans les eaux minéralisées risque de ne pas être le même qu'en eau douce. Il sera donc prudent de tenir compte des interférences apparaissant en présence de teneurs variables et souvent non négligeables en certains éléments minéraux.

V.1. Introduction

La place de l'oxydant dans une filière de traitement répond généralement à des objectifs précis et souvent multiples. Parmi ceux-ci, il y'a lieu de citer l'oxydation de composés minéraux (NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} ...), l'élimination des goûts, des odeurs, de la couleur et l'amélioration des qualités organoleptiques de l'eau traitée et la modification de structure de la matière organique et /ou la dégradation de micropolluants organiques.

Parmi les oxydants qui peuvent être utilisés durant l'étape de pré-oxydation, on trouvera le permanganate de potassium qui représente ces derniers années un oxydant de choix. C'est un oxydant très énergique et il ne donne pas naissance à la production des composés organohalogénés toxiques, mais il est très coûteux par comparaison au chlore.

Le permanganate de potassium possède un certain nombre de propriétés caractéristiques et nous nous proposons de montrer dans ce chapitre l'usage qui peut être fait de ces propriétés dans le domaine du traitement des eaux de consommation. Après un examen détaillé de ses propriétés fondamentales, nous passerons en revue quelques applications concrètes de cet oxydant ainsi que les perspectives de sa réactivité vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles, des éléments minéraux et de son utilisation.

Au cours de notre étude expérimentale, nous allons étudier l'incidence de l'utilisation du permanganate de potassium sur la réactivité de divers composés aromatiques simples (phénol, résorcinol), des composés azotés tels que les acides aminés (tyrosine, phénylalanine et alanine), les bases puriques et pyrimidiques (guanine, cytosine et uracile) ou complexes (substances humiques).

Cette partie expérimentale est consacrée aux essais d'oxydation par le permanganate seul puis combiné au chlore. Différents paramètres réactionnels seront variés ou contrôlés au cours de ces essais (taux d'oxydant, pH, temps de contact et minéralisation du milieu).

En fin, une application de ce procédé à quelques eaux de surface algériennes sera proposée.

V.2 Synthèse bibliographique

V.2.1. Propriétés physico-chimiques

Le permanganate de potassium est un produit puissant aux propriétés corrosives. Il est principalement utilisé dans le cadre de la purification de l'eau potable pour précipiter le fer et le manganèse ainsi que pour atténuer certains goûts et odeurs désagréables Doré (1989).

L'ion permanganate (MnO_4^-) est certainement le composé du manganèse le plus utilisé dans les applications technologiques, dont le traitement et l'exploitation des eaux.

Le permanganate de potassium se présente sous forme solide. La solution de permanganate doit être préparée sur place. Sa solubilité est relativement faible, elle varie selon la température (tableau 39).

Il donne une teinte rose à l'eau à une concentration de 0.20 à 0.30 mg/l et produit une teinte opaque à partir de 1 mg/l. Un surdosage prolongé de permanganate de potassium donnera donc à l'eau traitée une teinte rosée alors qu'un sous dosage se traduira par une augmentation graduelle du manganèse dans l'eau traitée (Hackspill et al, 1964; Masschelein, 1997).

Il est nécessaire de signaler que le pH des solutions de permanganate est d'environ 8 à cause des traces de soude contenues dans le produit technique (Doré, 1989).

Tableau 39 : Solubilité du permanganate dans l'eau (Walton et al, 1991).

Température (C°)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Solubilité (g/l)	28	44	65	90	125	170	230	286	350	425	500

Avec l'oxygène, le manganèse ($Z= 25$) est capable de se combiner et former différents types de molécules. Les oxydes correspondant aux degrés +4 et +7, représentés par le bioxyde de manganèse MnO_2 et l'ion permanganate MnO_4^- sont les plus connus. Ces deux composés jouent un rôle très important dans le domaine du traitement des eaux (Doré, 1989).

En effet, c'est surtout le bioxyde de manganèse (MnO_2) qui représente le produit de réaction principal de l'utilisation du permanganate en traitement d'eau (Singer, 1991).

La teinte de l'ion MnO_4^- violette ou rose suivant la dilution, reste visible même à très faible concentration. Le permanganate de potassium peut subir une légère décoloration induite par la lumière Doré (1989).

Toutes les réactions sont exothermiques. Dans un milieu acide les deux demi réactions d'oxydation sont CRC (1990) :



Dans un milieu alcalin, la demi réaction est:



Signalons que les deux réactions d'oxydoréduction principales du permanganate (1) et (3) dans le traitement des eaux engagent un transfert de trois électrons (Masschelein, 1997).

La conclusion commune par les deux réactions est que le produit principal de réaction est le dioxyde de manganèse, insoluble à une valeur de pH supérieur à 3.50 (Doré, 1989).

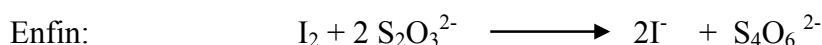
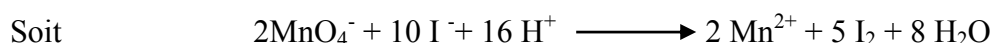
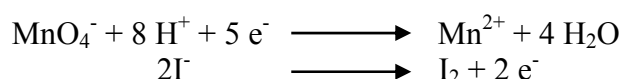
Notons que les vitesses de réaction pour l'oxydation des constituants trouvés dans les eaux naturelles sont relativement rapides et dépendent de la température, du pH et du dosage du permanganate de potassium EPA (1999).

V.2.2. Analyse du permanganate de potassium

Dans ce domaine, de nombreuses méthodes analytiques sont pratiquées. Il s'agit de méthodes volumétriques, spectrophotométriques et ampérométriques Doré (1989).

a) Méthode volumétrique

Cette méthode fait intervenir les ions iodures comme réducteurs. Ces ions constituent incontestablement les entités les plus utilisées et en milieu acide, cette méthode consiste à titrer par le thiosulfate de sodium l'iode libéré Doré (1989).



L'inconvénient de cette méthode est l'interférence due à l'oxydation des iodures par le MnO_4^{2-} et MnO_2 résultant de la réduction partielle de MnO_4^- . Dans ces conditions, l'iode libéré correspond à la somme des réactions consommatrices d'iodures. Cette méthode n'est évidemment pas spécifique de l'ion permanganate (MnO_4^-).

b) Analyse spectrophotométrique (Walton et al, 1991)

Dans cette méthode, la couleur caractéristique de MnO_4^- est mise à profit. Le maximum d'absorption correspond à une longueur d'onde de 526.50 nm avec une valeur de coefficient d'absorption ϵ égal à $2370 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Cependant, le problème se complique dès que les manganates sont présents dans la solution. En effet, il y a toujours l'interférence de ces ions quelle que soit la longueur d'onde choisie (figure 43). Toutefois, à 526.50 nm l'absorption de MnO_4^{2-} est faible avec un coefficient d'absorption $\epsilon = 381 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Notons enfin que l'analyse par cette technique est impossible en présence de MnO_2 (Bioxyde de manganèse).

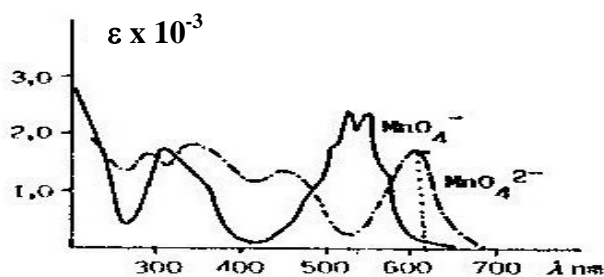
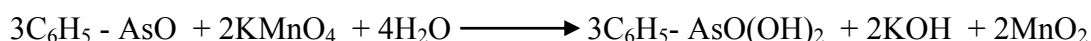


Figure 43 : Spectres UV et visible de MnO_4^- et MnO_4^{2-} (Doré, 1989)

c) Méthode ampérométrique

C'est une méthode électrochimique fondée sur la mesure de la variation de courant due à la neutralisation du permanganate par un réducteur, généralement l'oxyde de phénylarsine, selon la réaction suivante Doré (1989).



Cette technique est utilisable pour le dosage du permanganate résiduel et la demande en KMnO_4 d'une eau (Singer et al, 1980 ; CRC, 1990).

V.2.3. Principes d'application du permanganate de potassium

V.2.3.1 Application du permanganate de potassium dans le traitement des eaux

Dans le traitement des eaux, l'utilisation bien connue de permanganate est (Masschelein, 1997) :

- l'élimination du fer et du manganèse en solution.
- l'élimination des couleurs, goûts et odeurs.
- un effet algicide dans les filières de traitement des eaux, de même dans les réservoirs d'eaux brutes stockées avant traitement.
- l'élimination des traces de métaux lourds par ses propriétés d'échange ionique (dioxyde de manganèse).
- adsorption dans les filtres à sable.
- contribution à l'élimination de sulfures et des cyanures selon Diaz De Durana et al, citée par Masschelein, (1997).

- L'élimination des composés organiques à l'état de traces, notamment des phénols et d'oléfines et des aldéhydes.

Signalons que le permanganate de potassium est un oxydant bien connu mais on ne le considère pas comme un désinfectant de choix, parce qu'il ne possède pas de pouvoir rémanent. Par contre, il a un bon effet sur le développement d'une stratégie de la désinfection en servant d'alternative à la pré chloration (EPA, 1999).

V.2.3.2. Pratique de l'oxydation par le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium à lui seul n'est souvent pas entièrement suffisant comme désinfectant complet des eaux potables en voie de traitement. En règle générale, une post désinfection reste requise (Ficek et Boll, 1980 ; Masschelein, 1997).

Le permanganate de potassium peut être appliqué selon deux méthodes, le dosage ponctuel dans les eaux brutes à l'entrée des stations de traitement conventionnels ou bien dans les réservoirs de stockage des eaux brutes.

Selon l'expérience pratique, après une pré-oxydation par le permanganate de potassium, les doses d'autres oxydants désinfectants sont généralement diminuées. Ce qui induit une réduction dans les potentiels de formation de THM et TOX des eaux (Legube, 1996).

V.2.4. Action bactéricide et virulicide du permanganate de potassium

V.2.4.1. Mécanismes d'inactivation

Le premier mode d'inactivation des micro-organismes par le permanganate de potassium, selon Webber et Posselt (1972), est une oxydation directe permettant une destruction spécifique des enzymes.

En effet, l'ion permanganate (MnO_4^-) peut attaquer une large gamme de micro-organismes, il s'agit des bactéries, virus, algues et champignons.

L'application du permanganate de potassium a comme conséquence la précipitation du bioxyde de manganèse. Ce mécanisme représente une méthode additionnelle pour l'enlèvement des micro-organismes de l'eau potable (Cleasby et al, 1964). Sous forme colloïdale, le précipité de bioxyde de manganèse a une couche externe contenant des groupements OH. Ces groupes sont capables d'adsorber les particules chargées et les molécules neutres (Posselt et al, 1967).

Il est à noter que l'efficacité de l'inactivation des germes pathogènes par le permanganate de potassium dépend de la concentration en permanganate de potassium, du temps de contact, du pH et de la température ainsi que de la présence d'autres produits oxydables (EPA, 1999).

V.2.4.2. L'inactivation des germes pathogènes

Un certain nombre d'investigations ont été effectuées pour déterminer l'efficacité du permanganate de potassium comme produit désinfectant sur différents microorganismes (bactéries, virus et protozoaires).

a) Inactivation des bactéries

La première recherche qui a été effectuée par Le strat (1944), montre qu'une dose de 2.50 mg/l de KMnO_4 a été nécessaire pour l'inactivation complète des bactéries de type coliforme. Dans cette étude, l'eau de rivière La Marne a été traitée par le permanganate de potassium à une concentration de 0 à 2.50 mg/l.

Banerjea (1950), Marin Galvin (1996) et Zhang (2004) ont étudié la capacité désinfectante du KMnO_4 sur plusieurs micro-organismes pathogènes contenus dans les eaux. Les résultats obtenus indiquent que des doses du permanganate de potassium variant entre 1 à 20 mg/l et un temps de contact allant de 3 à 24 heures ont été nécessaires à l'inactivation des micro-organismes pathogènes.

Dans le même contexte, Welch (1963) indique que le permanganate de potassium a joué un rôle déterminant comme désinfectant lors de l'épidémie de choléra à Londres à la fin des années 1880.

b) Inactivation des virus

L'efficacité du permanganate de potassium a été également prouvée par Yahya et al (1990a) et Marin Galvin (1996) qui ont montré qu'une dose de 5 à 50 mg/l du permanganate et un temps de contact allant jusqu'à 2 heures sont suffisants pour inactiver les poliovirus.

De même, Yahya et al (1990b) ont montré qu'il y'a une bonne désinfection quand le pH augmente, ce qui contredit certaines études (Wagner, 1951 ; Cleasby et al, 1964) qui indiquent que le permanganate de potassium devient plus efficace quand le pH diminue.

c) Inactivation des protozoaires

Aucune information concernant l'inactivation de protozoaires par le permanganate de potassium n'est disponible dans la littérature.

Cependant, en se basant sur les autres désinfectants, les protozoaires sont sensiblement plus résistants que les virus, donc il est probable que les doses du permanganate de potassium et les temps de contact nécessaires pour l'inactivation de protozoaires soient impraticables (EPA, 1999).

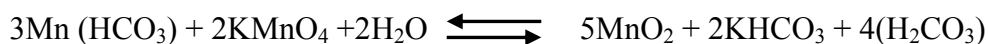
V.2.5. Action du permanganate de potassium sur les composés minéraux

V.2.5.1. Action du permanganate de potassium sur le fer et le manganèse

L'une des principales fonctions du permanganate de potassium en traitement des eaux de surface est l'oxydation du fer et du manganèse.

Le fer et le manganèse sont deux métaux les plus abondants de la croûte terrestre. Le manganèse est présent en quantité moindre que le fer, dans les roches. Ces deux métaux sont souvent chélatés par les substances humiques dans les eaux de surface (Doré, 1989 ; Shaabani et Lee, 2001). Ces métaux ne présentent pas de risque pour la santé humaine, mais ils provoquent des problèmes organoleptiques (couleurs, goûts, tâches sur le linge et risque de développement bactérien). Cependant, il est nécessaire de limiter leur concentration dans les eaux de consommation. L'OMS prescrit comme valeur guide une concentration de fer égale à 0.30 mg/l et une concentration en manganèse de 0.10 mg/l (Shaabani et Lee, 2001).

Les réactions suivantes sont la base théorique pour l'élimination du fer et du manganèse par oxydation au permanganate de potassium (CRC, 1990 ; EPA, 1999).



L'oxydation du Fe^{2+} (fer ferreux) est très rapide pour des pH entre 6 et 10. La vitesse de réaction est pratiquement indépendante du pH. Le permanganate est alors utilisé pour décomplexer et oxyder les ions ferreux, le mécanisme est un peu compliqué et les ions ferriques précipitent sous différents formes tels que : $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+})$; $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+)$ (Doré, 1989; EPA, 1999).

Par ailleurs, les complexes polymérisés du fer ferrique et du bioxyde de manganèse formés par réduction du permanganate présentent une bonne capacité d'adsorption des cations polyvalents. Ces phénomènes d'adsorption sont d'une grande importance pour l'oxydation du fer et du manganèse et ont pour conséquence une modification de la stoechiométrie apparente de réaction (Doré, 1989).

Il est à noter que la quantité du permanganate de potassium nécessaire pour l'oxydation du fer et du manganèse diminue quand le pH augmente, ce qui peut s'expliquer par l'adsorption de Mn^{2+} et Fe^{2+} sur leurs oxydes respectifs (Murray, 1974).

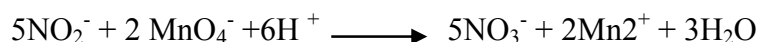
Enfin, nous pouvons dire qu'en pratique la réaction de ces deux métaux avec le sel manganéux est limitante du point de vue de la cinétique bien que la réaction soit accomplie en moins de 5 minutes à des pH entre 5 et 9 (Masschelein, 1997).

V.2.5.2 Action du permanganate de potassium sur l'azote ammoniacal et les nitrites

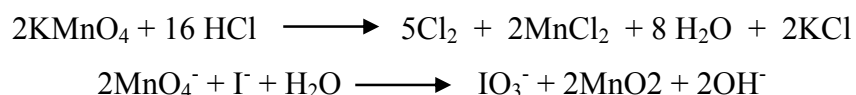
L'ammoniaque est lentement oxydé par le permanganate de potassium pour donner un mélange de produits, principalement de l'azote, des nitrites et des nitrates (Stewart, 1965).

Les dérivés de l'ammoniaque sont presque tous oxydés plus rapidement. C'est le cas en particulier des amines aromatiques.

L'oxydation des nitrites en nitrates se fait lentement en milieu acide selon la réaction suivante (Doré, 1989).

**V.2.5.3. Action du permanganate de potassium sur les halogénures**

En milieu acide, les halogénures sont tous assez rapidement oxydés. L'action du permanganate sur HCl constitue au laboratoire une méthode de préparation de chlore de très grande pureté. Quant aux ions iodures, nous avons vu antérieurement que leur oxydation constitue une technique de dosage du permanganate (Doré, 1989 ; CRC, 1990).

**V.2.5.4. Action du permanganate de potassium sur les sulfures**

La réaction de base pour la réaction des sulfures (H_2S) est selon Wiley et al en 1969, citée par Masschelein (1997).

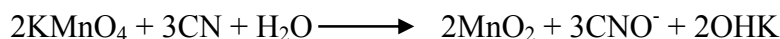


Cette équation stoechiométrique résulte d'observations expérimentales à pH de 7,30 et établit que pour une mole de sulfure d'hydrogène, il faut engager 6,20 moles de permanganate.

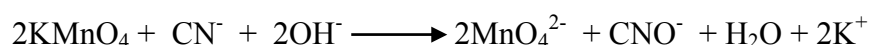
Il en résulte que dans les eaux souterraines anaérobies et ferrugineuses dans lesquelles des traces de H_2S peuvent se présenter, le traitement au permanganate peut les éliminer (Masschelein, 1997).

V.2.5.5. Action du permanganate de potassium sur les cyanures

L'oxydation des ions cyanures par le permanganate conduit fondamentalement à la formation d'ions cyanate (CNO^-) selon la réaction suivante :



Il se produit éventuellement une réaction "non stoechiométrique" :



Il faut noter que la réaction n'est pas généralement stoechiométrique dans la zone de pH de 9 à 12. Elle devient stoechiométrique à des valeurs du pH de 12 à 14 (Masschelein, 1997).

L'élimination de l'ion cyanure au moyen de permanganate de potassium n'est possible qu'à des valeurs élevées du pH, la vitesse de réaction peut cependant être accrue par la présence de sels de métaux, en particulier le cuivre(II) et l'argent(I) (Vella, 1996).

V.2.5.6. Action du permanganate de potassium sur les bromures

Des essais indiquent que l'ion bromure n'est pas oxydé dans les conditions de traitement de l'eau potable. Par conséquent, il n'y a pas formation de dérivés organobromés et de bromate (Masschelein, 1997).

V.2.6. Action du permanganate de potassium sur la matière organique des eaux de surface

Très peu d'études ont été réalisées sur l'oxydation de la matière organique par le permanganate de potassium, en particulier en milieu aqueux très dilué et dans des conditions de pH voisin de la neutralité.

Cependant, les réactions d'oxydation entre la matière organique et le permanganate de potassium peuvent être dues à l'un ou plusieurs des processus suivants (Doré, 1989).

- Arrachement d'électrons de la molécule oxydable par le réactif oxydant (Mathieu et Panico, 1972).
- Extraction d'un atome d'hydrogène au composé organique pour donner un radical. L'enlèvement de l'atome d'hydrogène peut être réalisé par un oxy anion ou un radical (OH^- , H_2O_2 ...) de l'oxydant avec le solvant.
- Transfert d'un atome d'oxygène qui peut se faire quand un état de transition cyclique bien défini peut exister.

Notons que le permanganate de potassium (KMnO_4) fait intervenir le plus souvent l'ensemble de ces processus dans les différentes étapes de la réaction d'oxydation. C'est pour cette raison que les réactions d'oxydation (consommation du KMnO_4 , cinétique...) de la matière organique par le KMnO_4 sont plus complexes. De plus, la formation du bioxyde de manganèse hydraté précipite dans le milieu et rend le mécanisme plus compliqué.

Il y a la superposition des réactions en phase homogène et en phase hétérogène à la surface du précipité et il devient impossible de séparer les mécanismes moléculaires des mécanismes radicalaire.

V.2.6.1. Réactivité du permanganate de potassium sur les composés organiques simples**a) Composés aliphatiques**

Parmi ces composés aliphatiques, les alcools primaires et secondaires sont oxydés rapidement par le permanganate de potassium en milieu basique. La réaction est beaucoup plus lente en milieu neutre ou faiblement acide (Doré, 1989).

D'après Vella (1996), les alcènes forment des alcools, les alcools aboutissent à des acides carboxyliques, les aldéhydes donnent des acides carboxyliques et les composés sulfurés organiques forment des sulfonates.

En ce qui concerne les oléfines, ils sont attaqués par le permanganate de potassium.

De même, le permanganate de potassium réagit avec les diols formés pour donner des cétones ou des acides carboxyliques et il est difficile d'arrêter la réaction au stade du diol (Allinger et al, 1971, Hudlicky, 1990).

Les amines aliphatiques sont oxydées par le permanganate de potassium et les produits de réaction résultent d'une coupure de liaison carbone- azote. La diéthylamine est oxydée en mélange de produits comportant de l'acide acétique et de l'ammoniaque (Doré, 1989 ; Kolpin, 2002).

b) Composés aromatiques

L'oxydation des composés aromatiques simples et en particulier les composés phénoliques entraîne la disparition de l'aromaticité et la formation d'un certain nombre de produits aliphatiques saturés et insaturés (Zhang et Huang, 2005).

L'étude effectuée par Cunningham et citée par Masschelein (1997) sur l'oxydation des phénols par le permanganate de potassium a établi que l'étape initiale donne lieu à la formation d'un radical phénoxy et ensuite à une molécule de structure quinonique suivie d'une rupture de cycle conduisant à des acides carboxyliques (tartrique, oxalique), ce qui nécessite des dosages en permanganate de potassium importants.

Les travaux de Legube (1996) montrent que la disparition des phénols est rapide, la consommation réelle en oxydant est toujours inférieure à celle nécessaire à la stoechiométrie de la réaction totale de dégradation.

Notons que l'oxydation est fonction de plusieurs paramètres tels que le rapport des réactions $\text{KMnO}_4/\text{phénol}$, le pH et la présence des phosphates et du calcium (Legube, 1996 ; Masschelein, 1997 ; Kolpin, 2002 ; Zhang et Huang, 2003).

V.2.6.2. Réactivité du permanganate de potassium sur les substances humiques

Jusqu'à cette dernière décennie, le permanganate de potassium a été principalement utilisé dans la détermination de structure des substances complexes, réalisée par la dégradation oxydative par le permanganate de potassium dans des conditions sévères (pH élevé, température supérieure à 60°C) (Liu et Huang, 2001).

Très peu d'études ont été réalisées sur les cinétiques et produits d'oxydation des molécules complexes par les composés peroxygénés. Cependant, depuis quelques années, dans le cadre de la recherche d'une alternative à la pré chloration, un certain nombre de travaux a été réalisé avec le permanganate de potassium sur des acides fulviques et humiques et sur des eaux naturelles. Les principaux résultats obtenus avec les acides fulviques et humiques peuvent être résumés de la façon suivante (Colthurst et Singer, 1982, Shaabani et Lee, 2001) montrent que l'abattement du carbone organique total est négligeable sauf si l'excès d'oxydant est très élevé. De même, sur le tableau 40, les résultats montrent que la consommation du KMnO_4 à pH voisin de la neutralité est considérable pour des valeurs élevées de COT. En milieu alcalin, cette consommation devient encore plus importante.

Toutefois, le KMnO_4 semble être plus réactif avec l'acide humique qu'avec l'eau de surface.

Tableau 40: Consommation en KMnO_4 de quelques eaux de surface et d'un acide humique

	KMnO_4 Appliqué (mg/l)	pH	Temps (min)	COT (mg/l)	KMnO_4 Consommé (mg/l)	T (°C)	Références
Eau de surface	10.0	6.50	120	8.9	6.70	20	Singer et al, 1980
Acide humique	8.0	7.0	120	8.50	8.0	20	Colthurst et Singer, 1982
Eau de surface Turbidité=46-110 NTU	2 - 5	6.5 10.30	1 4	2.90	2 5	–	Young et Singer, 1979
Eau de surface coagulée ou floculée Turbidité=6.40 NTU	2 - 5	6.50 10.30	1 4	2.90	1.30 1.80	–	Young et Singer, 1979

On peut remarquer que la consommation en KMnO_4 est plus importante pour les eaux très turbides

Young et Singer (1979) ont également montré que la différence dans les demandes en permanganate de potassium est attribuée à la qualité de l'eau des échantillons et que le permanganate de potassium est plus réactif à des pH plus élevés. Ils indiquent aussi que la concentration en COT reste la même avant et après oxydation par le permanganate de

potassium. Parallèlement à ces observations, les travaux de Zertal (1994) sur l'oxydation des eaux de barrage de Hammam Ghrouz (Constantine) par le permanganate de potassium montrent aussi que l'oxydation par le KMnO_4 n'a presque aucun effet sur l'évolution du COT. Ces résultats indiquent aussi que le KMnO_4 est très loin de conduire à une oxydation totale de la matière organique jusqu'au stade de CO_2 . Cette hypothèse est en accord avec les résultats trouvés par Young et Singer (1979).

V.2.7. Combinaison permanganate de potassium et chlore

V.2.7.1. Réactivité du chlore sur les composés préoxydés au KMnO_4

Les principales études effectuées sur l'incidence de la pré-oxydation par le permanganate de potassium sur la matière organique se sont intéressées également à la demande en chlore après cette étape (pré oxydation par le KMnO_4) ainsi qu'à la formation des trihalométanes.

Ficek et Boll (1980) ainsi que Colthurst et Singer (1982) montrent qu'une pré-oxydation de la matière organique par le KMnO_4 n'a une incidence sur la demande en chlore que pour des solutions contenant une forte teneur en carbone organique.

Ils suggèrent que le KMnO_4 réagit sur les impuretés présentes dans les eaux et sur les sites autres que ceux réactifs au chlore.

Cependant, l'étude qui a été effectuée par Zertal (1994) sur l'oxydation des substances humiques, montre des résultats contradictoires ; c'est à dire qu'un pré oxydation par le KMnO_4 sur les substances humiques conduit à une augmentation de la demande en chlore qui tend ensuite à se stabiliser (figure 44).

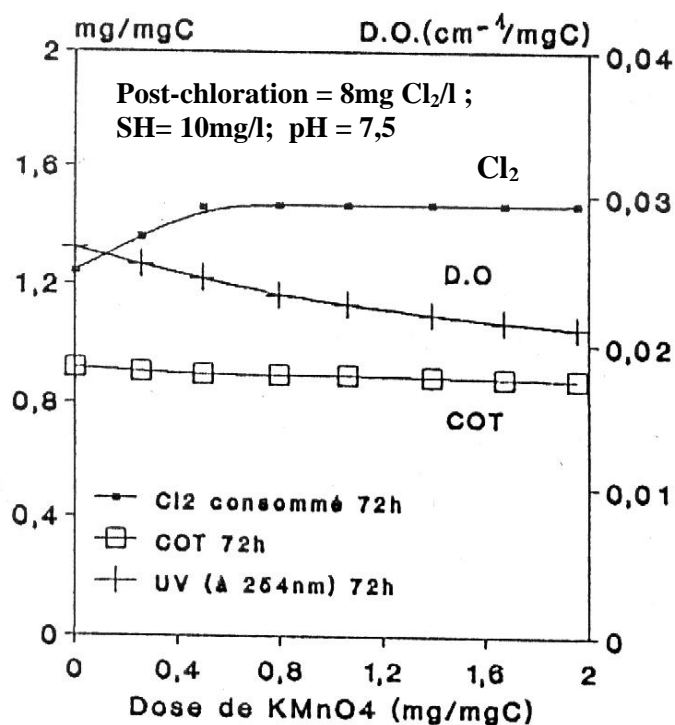


Figure 44: Préoxydation par le KMnO_4 des substances humiques (Zertal, 1994)

Dans ce cas, il propose l'hypothèse selon laquelle, l'oxydation des acides fulviques par le permanganate de potassium peut conduire à la formation de molécules organiques simples par fragmentation des molécules mères complexes. Ces molécules simples seraient plus réactives avec le chlore et en même temps plus inertes vis-à-vis de la réaction d'haloforme.

Par ailleurs, la réaction chlore/acides fulviques pourrait aussi mener à la libération dans le milieu réactionnel d'entités inorganiques telles que le manganèse ou le dioxyde de manganèse qui réagiront parallèlement à la matière organique avec le chlore (Singer et al, 1980).

V.2.7.2. Formation de trihalométhanes

Le permanganate est un agent capable de réduire considérablement la formation de trihalométhanes lors d'une chloration subséquente dans la filière de traitement. A cet effet, le résorcinol, l'hydroquinone, le catéchol, les acides humiques et tanniques ont été testés. Il y'a une diminution générale du potentiel de formation de chloroforme comme le montre la figure 45 (Masschelein, 1997 ; Zhang et Huang, 2003).

Le permanganate diminue la concentration de précurseurs potentiels de formation des THM mais surtout ne donne pas lieu à la formation de ces composés indésirables et potentiellement toxiques.

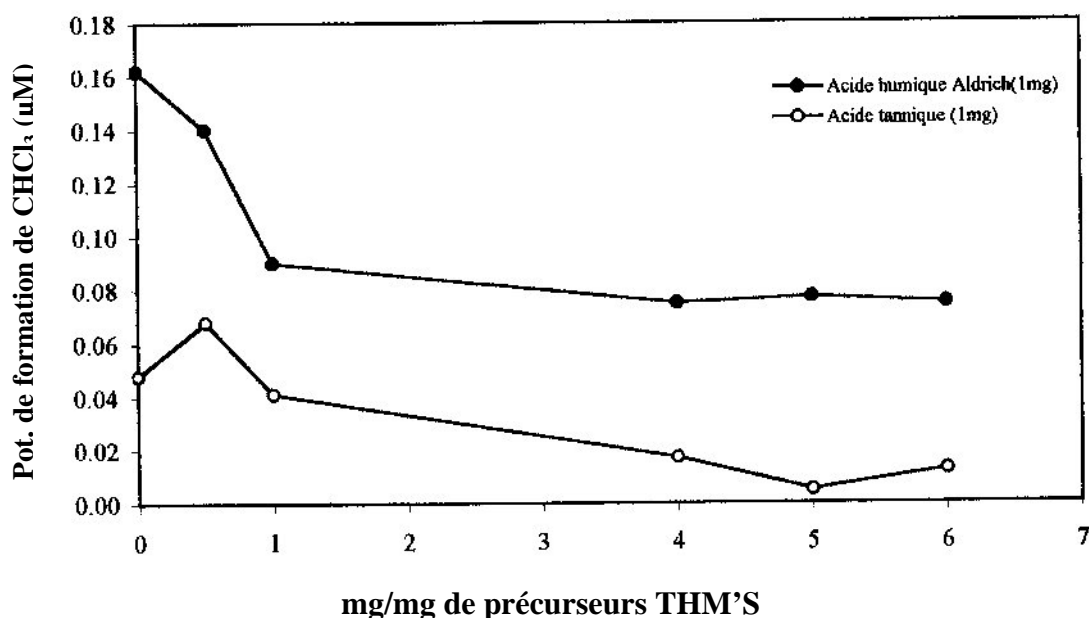


Figure 45 : Effet de la préoxydation au permanganate sur le potentiel de formation de THM (Masschelein, 1997).

Le potentiel de formation de THM diminue avec le rapport KMnO_4/COT . Ce qui montre également que la diminution du potentiel de formation de THM n'est sensible que pour des taux de permanganate élevés qui dépassent ceux généralement pratiqués (Doré, 1989).

Ceci est en accord avec les travaux de Betty et YJ (1985) qui ont montré que pour des rapports $\text{KMnO}_4/\text{précurseurs (MO)} = 1/1$ et un temps de contact allant de 1 à 2 heures, il y'a réduction de 20 à 35 % de chloroforme. Lorsqu'ils ont doublé le temps de réaction et la dose du permanganate, une réduction de chloroforme a été de l'ordre de 95%. Signalons que les composés organiques précurseurs de THM dans ce cas ne sont pas que des substances humiques. De même, Young et Singer (1979) ont montré que l'effet du permanganate sur la production du chloroforme est relativement faible. Ils ont montré aussi que le potentiel de chloroforme des échantillons de Durham a été réduit de 30 et 40% à $\text{pH} = 6.50$ et 10.30 en raison de l'application de 10 mg/l de KMnO_4 pendant une période de 2 heures.

Pour ce qui est de la formation comparée de THM, on peut citer les données de Picassent (Espagne) cité par Masschelein, (1997), qui a montré l'effet bénéfique du remplacement du chlore par le permanganate de potassium (tableau 41).

Tableau 41: Comparaison entre les taux de THM résultant d'une préchloration au permanganate de potassium d'une eau de surface (Masschelein, 1997).

Composé ($\mu\text{g/l}$)	Pré oxydation Cl_2	Préoxydation KMnO_4
Trichlorométhane	15.80	2.0
Bromodichlorométhane	14.70	4.0
Chlorodibromométhane	25.60	9.40
Tribromométhane	15.0	12.90
THM totaux	71.0	28.30

V.3. Résultats des essais d'oxydation de la matière organique par le permanganate de Potassium

V.3.1. Procédure expérimentale

V.3.1.1. Préparation des solutions

a) Préparation des solutions synthétiques de composés organiques

La préparation des solutions synthétiques des composés organiques modèles qui vont subir une oxydation par le permanganate de potassium est effectuée dans les mêmes conditions et dans les mêmes milieux de dilution que celles de la chloration (Cf Chapitre II, III, IV). Notons que nous avons testé les mêmes composés organiques (substances humiques, phénol,

résorcinol, tyrosine, phénylalanine, alanine, cytosine, guanine et uracile) à l'exception de l'aniline.

b) Solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$)

La solution mère de permanganate de potassium a été préparée par dissolution de 5 à 10 g/l d'eau distillée enrichie par une concentration en $KMnO_4$ allant de 5 à 10 g/l. Avant utilisation, cette solution est soumise à une agitation magnétique, son titre exact en g/l est vérifié par la solution de thiosulfate de sodium (N/10). La solution d'oxydant a été conservée dans des flacons teintés afin d'éviter l'effet de la lumière.

V.3. 1.2. Dosages d'oxydants résiduels

Le $KMnO_4$ ou le chlore résiduel a été mesuré par la méthode iodométrique. Cette méthode implique un pH acide (par ajout d'acide acétique pour la chloration et l'acide sulfurique pour l'oxydation par le $KMnO_4$).

Après 24 heures de réaction, chaque solution est filtrée sur papier filtre de granulométrie de l'ordre de 1 μm (élimination du précipité de bioxyde de manganèse MnO_2). Afin de connaître les nouvelles concentrations de $KMnO_4$ une portion de 10ml prélevée de chaque filtrat est dosée par le thiosulfate de sodium (10^{-2} à 10^{-3}) pour déterminer le $KMnO_4$ résiduel (Cf II.2.1.1.3).

En effet, le chlore résiduel est déterminé par :

$$Cl_2 \text{ résiduel (mg/l)} = 35.50 \times 10^3 (N_1 V_1 / V_2)$$

Le permanganate de potassium résiduel est donné par la relation suivante :

$$KMnO_4 \text{ résiduel (mg/l)} = (N_1 V_1) \times 158 \times 1000 / 5 V_2$$

V_1 : Le volume de thiosulfate de sodium ($Na_2SO_3, 5H_2O$) versé.

N_1 : La normalité de thiosulfate de sodium.

V_2 : Le volume de la prise d'essais = 10 ml.

V.3.1.3. Mise en œuvre de l'oxydation par le permanganate de potassium

a) Détermination des potentiels d'oxydation par le $KMnO_4$ seul

La première étape de notre travail est réalisée sur des solutions aqueuses diluées de concentration de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} mole/l pour les composés simples azotés et non azotés et de 5 mg/l pour les substances humiques, pour un rapport molaire $K=30$ pour les composés simples où K est défini comme étant le rapport de nombre de moles de $KMnO_4$ introduit sur

le nombre de moles de composé et $k = 2$ pour les substances humiques. Ce dernier est défini comme étant le rapport de la masse de KMnO_4 introduit par rapport à la masse des substances humiques.

Le permanganate consommé est déterminé par la formule suivante.

$$\text{KMnO}_4 \text{ consommé (mg/l)} = \text{KMnO}_4 \text{ Introduit} - \text{KMnO}_4 \text{ Résiduel}$$

b) Influence des paramètres réactionnels

Il s'agit d'observer l'influence du taux d'oxydant (K variant de 0 à 20 pour les composés simples et k varie de 0 à 2 pour les substances humiques), l'effet du pH et du temps de contact sur les potentiels de consommation des oxydants des composés organiques testés en considérant un pH acide, un pH neutre et un pH basique.

Pour les eaux minéralisées (déjà présentées dans les chapitres II, III et IV), ces pH sont ajustés par addition d'acide chlorhydrique pour obtenir un $\text{pH} = 4$ et la soude concentrée pour avoir un $\text{pH} = 9$.

V.3.1.4. Combinaison des deux oxydants

a) Influence du taux de permanganate de potassium

Dans cette étape de notre étude, les composés organiques testés dans un premier temps sont pré oxydés à des taux variables de KMnO_4 , durant deux heures à pH égal à 7 pour l'eau distillée et au pH du milieu pour les eaux minéralisées. La chloration de ces composés est ensuite effectuée à un rapport fixe de chlore.

Il est nécessaire de signaler qu'un suivi de l'aromaticité est effectué selon la longueur d'onde de chaque composé avant et après chloration.

b) Influence du taux de post chloration

La demande en chlore des composés organiques testés est suivie pour des taux de chlore variables, après une pré-oxydation de deux heures au KMnO_4 à un taux molaire égale à 2 pour les composés simples et un rapport massique égal à 1 pour les substances humiques.

V.3.1.5. Application aux eaux de surface

L'oxydation de quelques eaux de surface algériennes par le permanganate de potassium a été réalisée sur les échantillons d'eaux déjà testées au cours de la chloration (eau de Foug EL Gherza, Fontaine des Gazelles et Ain Zada). Ces eaux ont subi également une oxydation par le KMnO_4 seul puis un couplage KMnO_4 /chlore.

V.3.2. Potentiels de réactivité des composés organiques vis-à-vis du permanganate de potassium

V.3.2.1. Résultats

Il s'agit d'évaluer et de comparer les potentiels de consommation en permanganate de potassium obtenus en eau distillée et en eaux minéralisées par les différentes structures organiques que nous avons considérées.

Ces potentiels correspondraient ainsi aux capacités maximales de réactivité de ces composés pour des conditions expérimentales données et souvent extrêmes (temps et taux de KMnO_4 élevés). Pour les composés simples (phénol, résorcinol, tyrosine, phénylalanine, alanine, guanine, cytosine et uracile), la demande en KMnO_4 sera exprimée par le paramètre K' :

$$K' = \frac{\text{Nombre de moles de } \text{KMnO}_4 \text{ consommé}}{\text{Nombre de moles de composé organique}}$$

Dans le cas des substances humiques, la demande en KMnO_4 sera notée k' et s'exprimera en milligrammes de KMnO_4 consommé par milligrammes des substances humiques.

Les tableaux 42 et 43 résument les résultats obtenus pour la détermination des demandes en KMnO_4 (K') pour les différents composés organiques simples testés. Les résultats relatifs aux substances humiques sont présentés dans le tableau 44.

Les résultats montrent que le KMnO_4 présente une réactivité relativement importante pour l'ensemble des composés organiques testés aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ce qui témoigne d'une forte réactivité de ces composés vis-à-vis du KMnO_4 .

Tableau 42: Potentiels de consommation en KMnO_4 des composés phénoliques dans différentes eaux.

[Ph] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; [Res] = $9,0810^{-5}$ mole/l ; Temps = 24 heures, K = 30.

Milieux de dilution	K' (mole KMnO_4 /mole composé phénolique)	
	Phénol	Résorcinol
Eau Distillée Cond = 0,20 $\mu\text{s/cm}$; pH = 7	7,013	6,80
Eau de Lalla Khadidja • Cond = 312 $\mu\text{s/cm}$, pH = 8,06 Mn^{2+} = 0,30mg/l, Fe^{2+} = 0,06 mg/l	12,373	13,42
Eau de Youkous • Cond = 444 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,95 Mn^{2+} = 0,20 mg/l, Fe^{2+} = 0,06 mg/l	12,20	13,05
Eau de Bouhmama • Cond = 1099 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,40, Mn^{2+} = 0,30 mg/l, Fe^{2+} = 0,15 mg/l	11,36	11,40

Tableau 43 : Potentiels de consommation en permanganate de potassium des composés azotés dans différentes eaux.

[Ala] = $1,1210^{-5}$ mole/l ; [Phé] = $1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; [Tyr] = $1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; [Gua] = 10^{-5} mole/l ; [Cy] = 10^{-5} mole/l ; [Ur] = 10^{-5} mole/l ; Temps = 24 heures, K = 30.

Milieux de dilution	K' (mole KMnO_4 /mole de composé azoté)					
	Alanine	Phénylalanine	Tyrosine	Guanine	Cytosine	Uracile
Eau Distillée Cond = 0,20 $\mu\text{s/cm}$; pH = 7	15,36	16,03	16,654	19,64	19,64	19,68
Eau d'Ifri • Cond = 561 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,82, Mn^{2+} = 1,82mg/l Fe^{2+} = 0,17 mg/l	16,07	16,36	20	19,54	19,58	19,70
Eau de Youkous • Cond = 350 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,44, Mn^{2+} = 0,22mg/l Fe^{2+} = 0,17 mg/l	16,07	16,198	18,20	19,58	19,66	18,72
Eau de Drauh • Cond = 1140 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,67, Mn^{2+} = 0,43 mg/l Fe^{2+} = 0,13 mg/l	15,89	15,54	20	19,68	19,52	19,64
Eau de Biskra 2004 • Cond = 3700 $\mu\text{s/cm}$ pH = 7,73, Mn^{2+} = 0,15mg/l Fe^{2+} = 0,10 mg/l	15,454	16,03	18,20	19,30	19,58	19,46

Tableau 44: Potentiels de consommation en KMnO_4 des substances humiques dans différentes eaux.

[SH] = 5 mg/l ; k = 2 ; Temps = 24 heures.

Milieus de dilution	k' (mg KMnO_4 /mg SH) Substances Humiques
Eau Distillée Cond = 0,20 $\mu\text{s/cm}$; pH = 7	0,7040
Eau de Lalla Khadidja • Cond = 312 $\mu\text{s/cm}$, pH = 8,06 Mn ²⁺ = 0,30 mg/l, Fe ²⁺ = 0,06 mg/l	1,1594
Eau de Youkous • Cond = 444 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,95 Mn ²⁺ = 0,20 mg/l, Fe ²⁺ = 0,06 mg/l	1,2574
Eau de Bouhmama • Cond = 1099 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,40, Mn ²⁺ = 0,30 mg/l, Fe ²⁺ = 0,15 mg/l	1,2890
Eau de Biskra 2001 • Cond = 4660 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,59, Mn ²⁺ = 0,30 mg/l, Fe ²⁺ = 0,25 mg/l	1,2036

V.3.2.2. Discussion

a) Composés organiques simples phénoliques

Les composés aromatiques simples (phénol, résorcinol) sont caractérisés par des structures à forte densité électronique qui les rendent sensibles aux attaques oxydatives.

La présence de groupements activants tels que l'hydroxyle OH accentue encore leur réactivité vis-à-vis du KMnO_4 , ce qui explique les potentiels de consommation élevés de ces deux composés.

Toutefois, on note une légère supériorité des potentiels du résorcinol par rapport au phénol quelque soit le milieu de dilution et qui serait due probablement à la présence d'un deuxième hydroxyle en position méta sur le cycle du résorcinol.

Les mécanismes de l'oxydation des composés phénoliques peuvent être complexes. Il est cependant établi que la réactivité de ces composés vis-à-vis de KMnO_4 donne lieu à un radical phénoxy et ensuite à une molécule de structure quinonique suivie d'une rupture de cycle conduisant à des acides carboxyliques (tartrique, oxalique) (Vella, 1996, Laha et Luthy, 1990 ; Zhang, 2004).

Il y'a lieu de signaler que tous ces travaux ont été réalisés en eau distillée mais qu'ils permettent néanmoins de confirmer nos premiers essais d'oxydation de la matière organique par le permanganate de potassium reproduits en eau distillée que nous avons considérée comme milieu de référence pour la suite de notre expérimentation.

Sur la base des résultats que nous avons obtenus en eau distillée et à un pH voisin de la neutralité, il est intéressant de signaler que les différences de réactivité qui sont apparues en utilisant des milieux de minéralisations différents sont assez importantes. De même, on constate qu'il y'a une légère diminution dans les potentiels de consommation en KMnO_4 dans l'eau de Youkous et Bouhmama pour le phénol et le résorcinol en comparaison avec l'eau de Lalla Khadidja. Ceci pourrait être due soit à la formation des composés organopermanganatés moins réactifs vis-à-vis du KMnO_4 , soit à une compétition entre les réactions KMnO_4 /matière organique et KMnO_4 /éléments minéraux. Ces éléments minéraux correspondraient aux composés présents dans les eaux minéralisées que nous avons considérées.

b) Composés azotés

Quant aux composés azotés (acides aminés et bases puriques et pyrimidiques), les potentiels de consommation en KMnO_4 (tableau 43) sont élevés dans les différents milieux de dilution que nous avons choisis. Ces potentiels correspondraient essentiellement à l'oxydation de leurs groupements fonctionnels.

En effet, les travaux de Roberts et Caserio (1968), Laha et Luthy (1990), Li et al (2003) ainsi que Zhang et Huang (2005), montrent qu'au cours de l'oxydation des composés azotés, toutes les amines sont facilement oxydées. Le mode de réaction est variable, dépend de la structure de l'amine aussi bien que de l'agent oxydant KMnO_4 et les produits des réactions résultent d'une coupure de la liaison carbone-azote.

Parmi ces composés azotés, nous avons considéré deux sous groupes de molécules fréquemment rencontrées dans les eaux naturelles puisqu'elles représentent des constituants des cellules vivantes. Ce sont d'une part des acides aminés (tyrosine, phénylalanine et alanine) et d'autre part des bases puriques et pyrimidiques (guanine, cytosine et uracile) présentes dans la structure de la molécule d'ADN et d'ARN (acide désoxyribonucléique et acide ribonucléique).

L'étude de leur réactivité au KMnO_4 peut donc contribuer à mieux comprendre l'action du permanganate de potassium sur les microorganismes (bactéries, virus...) lors de la préoxydation.

Dans le cas des bases puriques et pyrimidiques, la réactivité de cet hétérocycle azoté est assez élevée et peut être comparée à celle d'un cycle aromatique activé. Toutefois, les travaux de Iqbal et al, (1997), Zhang et Huang (2005), indiquent que c'est le groupement azoté de l'hétérocycle qui réagit au cours de l'oxydation par le permanganate.

La forte réactivité observée dans les eaux minéralisées peut être expliquée d'une part par la formation de composés qui restent très réactifs vis-à-vis de l'oxydant permanganate. D'autre

part, des éléments minéraux tels que le fer ou le manganèse entrent en réaction compétitive avec l'oxydation des composés azotés en présence de KMnO_4 . Ceci peut être confirmé par les travaux de Doré (1989) qui montre que l'une des principales fonctions du permanganate est l'oxydation du fer et du manganèse. Le permanganate assure sa décomposition et son oxydation.

Par ailleurs, on pourra noter que beaucoup d'oxydations sont conduites dans des conditions telles que le bioxyde de manganèse hydraté précipite dans le milieu, ce qui complique encore le mécanisme du fait de la superposition des réactions en phase homogène et en phase hétérogène à la surface du précipité.

c) *Substances humiques*

Les résultats obtenus (tableaux 42 et 43) à partir de molécules non azotés et azotés en solutions aqueuses peuvent permettre de mieux comprendre ceux obtenus à partir de structures beaucoup plus complexes, à savoir les substances humiques.

En examinant le tableau 44 (Cf. P 134), il apparaît clairement que les potentiels de consommation en KMnO_4 sont élevés et peuvent s'estimer à 64,45 % de la quantité du KMnO_4 introduit après 24 heures du temps de contact dans l'eau de bouhmama.

Cette forte réactivité observée serait expliquée par la présence d'un grand nombre de noyaux phénoliques dans la structure même de substances humiques.

Cependant, il ne faut pas négliger la réactivité d'autres sites de type carboxylique au même de type cétone ou aldéhyde dont l'oxydation procède par un clivage de la liaison oxygène – manganèse et départ du proton.

La présence d'acide aminés à la périphérie des noyaux des substances humiques est toujours citée dans la bibliographie et permet de présager une certaine réactivité de ces sites par une coupure de la liaison carbone – azote.

Par ailleurs, la fragmentation des molécules mères complexes des substances humiques en molécules plus simples mais plus réactives peut être envisagée également.

Cependant, signalons que, faire une interprétation mécanistique des résultats que nous avons obtenus est assez difficile étant donné le manque d'informations sur la structure des substances humiques ainsi que sur leur réactivité avec le permanganate de potassium.

Toutefois, sur la base des résultats que nous avons obtenus en eau distillée et à un pH voisin de la neutralité, il est intéressant de signaler les différences de réactivité qui sont apparues en utilisant des milieux de minéralisation différentes.

En prenant comme référence le potentiel de consommation en KMnO_4 en eau distillée l'accroissement des potentiels relatifs aux eaux minéralisées est compris entre 0,455 à 0,585 mg KMnO_4 /mg SH.

L'ensemble de nos résultats conduit à penser que la minéralisation pourrait affecter la réaction du KMnO_4 avec les matières organiques présentes dans l'eau comme dans le cas de la chloration soit globalement soit par le biais d'éléments minéraux spécifiques.

Au regard de nos résultats, nous avons également constaté que l'ordre du potentiel de consommation en KMnO_4 augmente avec l'augmentation de la conductivité totale et donc avec la minéralisation totale des milieux de dilutions testés. L'ordre observé est comme suit :

P.C KMnO_4 eau de Bouhmama > P.C KMnO_4 eau de youkous > P.C KMnO_4 eau Biskra

P.C KMnO_4 eau Lalla Khadidja > P.C KMnO_4 eau Distillée

Nos résultats nous permettent de suggérer que la minéralisation totale donc la force ionique n'est pas le seul paramètre à prendre en considération mais plutôt ses principaux constituants minéraux. On peut alors supposer qu'il y'a un effet inhibiteur de certains éléments spécifiques tels que les chlorures et les sulfates qui se présentent en quantité appréciable dans les eaux de Biskra et qui pourraient contribuer à la diminution de la consommation du permanganate de la même manière que dans le cas de la chloration.

V.3.2.3. Effet du pH sur la réactivité du permanganate de potassium vis-à-vis de la matière organique

Nous faisons apparaître cette influence sur la réactivité du KMnO_4 vis-à-vis des composés simples (phénol et résorcinol, acides aminés), des bases puriques et pyrimidiques et complexes tels que les substances humiques en considérant trois pH (pH = 4, 7 et 9). Nous avons choisi ces valeurs de pH afin de ne pas s'écarter des gammes de pH des eaux naturelles. L'influence du pH a été observée essentiellement sur les potentiels de consommation en KMnO_4 . Pour observer cet aspect, nous avons adopté un taux de KMnO_4 introduit de 30 moles/mole pour les composés simples et de 2 pour les substances humiques, le temps de réaction est de 24 heures.

Au vu des résultats (tableaux 45, 46, 47 et 48), nous pouvons constater que les potentiels de consommation en KMnO_4 restent élevés pour tous les composés organiques testés, quel que soit le pH et quelque soient les milieux de dilution que nous avons considérés.

Tableau 45: Potentiels de consommation en KMnO_4 dans les différents milieux de dilution en fonction de la variation du pH.

$[\text{Ph}] = 1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; $[\text{Res}] = 9,0810^{-5}$ mole/l ; Temps = 24 heures, $K = 30$.

<i>Composés phénoliques</i>	<i>Phénol</i>			<i>Résorcinol</i>		
	Milieux de dilution	pH= 4	pH= 7	pH= 9	pH= 4	pH= 7
Eau distillée	6,75	7,013	7,53	6,44	6,80	7,20
Eau de Lalla Khadidja	12,45	12,373	12,80	12,78	13,42	13,95
Eau de Youkous	11,50	12,2	12,6	12,78	11,05	13,75
Eau de Bouhmama	10,95	11,36	11,79	10,85	11,40	11,80

Tableau 46: Potentiels de consommation en KMnO_4 des acides aminés dans les différents milieux de dilution en fonction de la variation du pH.

$[\text{Ala}] = 1,1210^{-5}$ mole/l ; $[\text{Phé}] = 1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; $[\text{Tyr}] = 1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; mole/l ;
Temps = 24 heures, $K = 30$.

<i>Acides aminés</i>	<i>Alanine</i>			<i>Tyrosine</i>			<i>Phénylalanine</i>		
	Milieux de dilution	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7
<i>Eau distillée</i>	18,93	15,36	15,89	18,54	16,364	17,273	19,34	16,03	16,198
<i>Eau d'Ifri</i>	16,25	16,07	16,43	20,0	20,0	19,82	16,69	16,36	15,861
<i>Eau de Youkous</i>	15,89	16,07	16,43	18,20	18,20	18,0	16,69	16,198	15,70
<i>Eau de Drauh</i>	15,54	15,89	16,43	20,0	20,0	20,0	16,20	15,54	16,03
<i>Eau de Biskra</i>	15,54	15,454	15,89	-	-	-	16,20	16,03	16,45

Tableau 47: Potentiels de consommation en KMnO_4 des bases puriques et pyrimidiques dans les différents milieux de dilution en fonction de la variation du pH.

$[\text{Gua}] = 10^{-5}$ mole/l ; $[\text{Cy}] = 10^{-5}$ mole/l ; $[\text{Ur}] = 10^{-5}$ mole/l ; Temps = 24 heures, $K = 30$

<i>Bases puriques et pyrimidiques</i>	<i>Guanine</i>			<i>Cytosine</i>			<i>Uracile</i>		
	Milieux de dilution	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7
Eau distillée	19,72	19,64	19,70	19,80	19,64	19,60	19,78	19,68	19,60
Eau d'Ifri	18,54	19,54	19,70	19,54	18,58	19,54	19,64	19,70	19,75
Eau de Youkous	16,60	19,58	19,60	19,62	17,66	20,0	17,72	18,72	19,68
Eau de Drauh	19,80	19,68	20,0	19,68	17,52	19,60	19,60	19,64	20,0
Eau de Biskra	18,20	19,30	19,75	-	-	-	18,44	19,46	19,52

Tableau 48: Potentiels de consommation en KMnO_4 des composés complexes dans les différents milieux de dilution en fonction de la variation du pH.

[SH] = 5 mg/l; Temps = 24 heures, k = 10 mg KMnO_4 / l

<i>composés complexes</i>	<i>Substances humiques</i>		
	Milieux de dilution	pH= 4	pH= 7
Eau distillée	4,94	3,52	3,364
Eau de Lalla Khadidja	7,47	5,797	9,68
Eau de Youkous	6,88	6,287	5,892
Eau de Bouhmama	6,36	6,445	6,05
Eau de Biskra	6,66	6,018	7,045

Toutefois, la réactivité de ces composés semble plus ou moins affectée par la variation du pH du milieu réactionnel. La variabilité des résultats observés peut globalement s'expliquer par :

- La nature des couples redox qui varie avec le pH, le potentiel d'oxydo – réduction pouvant lui-même varier avec le pH.
- La structure chimique des composés organiques et l'effet du pH sur sa réactivité.

En tenant compte du caractère oxydant du KMnO_4 qui réagit en tant qu'accepteur d'électrons, il semble évident que la réactivité est dépendante du pH du milieu.

Il faut noter avant tout et selon la bibliographie (Doré, 1989 ; Hudlicky, 1990), qu'en milieu acide le couple redox en présence est $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ alors qu'en milieu neutre et basique c'est le couple $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ qui réagira.

Compte tenu des pKa et pKi des composés testés (Cf tableau 4 chapitre II et tableau 12 chapitre III), ceci pouvait également être expliqué par une plus grande réactivité de ces composés organiques sous forme dissociée plutôt que sous forme moléculaire à pH = 7.

A pH acide, le couple redox est $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et les mécanismes devraient être notablement différents et qui comporteraient d'après la bibliographie une étape limitante qui conduit à la rupture des cycles aromatiques suivie d'une réaction qui correspondrait à l'oxydation des produits résultant de l'ouverture du cycle.

Dans le cas des substances humiques, cet aspect est accentué par la présence des fonctions carboxyliques pouvant être partiellement dissociées à ce pH.

Toujours, pour les substances humiques, nous pouvons dire que dans les eaux minéralisées la demande en KMnO_4 est plus importante que dans l'eau distillée quelque soit la variation du pH. Ceci peut être expliqué d'une part par la présence d'autres éléments réactifs vis-à-vis du KMnO_4 . D'autre part, nous pouvons déduire de tous ces résultats qu'il y'a une influence notable de la minéralisation totale sur l'oxydation des substances humiques par le KMnO_4 et que le comportement de l'oxydant au sein des eaux douces (eau distillée) est différent de celui qu'on observe en eau minéralisée à force ionique plus élevée.

Nos résultats indiquent par ailleurs, que pour un pH basique les demandes en KMnO_4 dans les eaux de Lalla Khadidja et de Biskra sont supérieures au pH acide et neutre. Ceci confirme la théorie avancée qui indique que le KMnO_4 est beaucoup plus réactif aux pH élevés. De plus, au cours de l'oxydation des composés simples par le KMnO_4 et sous l'influence du pH, chaque milieu de dilution réagit différemment avec la matière organique et le pH.

V. 3.3. Effet de la combinaison des deux oxydants vis-à-vis de la matière organique dans des milieux de minéralisation variable

V. 3.3.1. Influence du taux de préoxydation du permanganate de potassium sur les potentiels de consommation en chlore

L'étude de l'incidence d'une préoxydation au permanganate de potassium des composés aromatiques à structure phénolique (phénol, résorcinol), des composés azotés (acides aminés et bases puriques et pyrimidiques) et des composés complexes (substances humiques) sur le potentiel de consommation en chlore et l'évolution de la matière organique (aromaticité) a été réalisée à $\text{pH} = 7$ pour l'eau distillée et au pH du milieu pour les eaux minéralisées. Les taux de KMnO_4 appliqués vont de 0 à 20 moles/mole pour les composés azotés et non azotés et de 0 à 2 mg/mg pour les substances humiques. Le temps de contact KMnO_4 / matière organique est de 2 heures de réaction. Cette préoxydation est suivie d'une chloration à une dose fixe de chlore égale à 20 moles Cl_2 introduit/mole de composé pour le phénol résorcinol, acides aminés et bases puriques et pyrimidiques et de 2 mg Cl_2 introduit/mg SH, le temps de contact est de 24 heures. L'évolution de la matière organique représentée par la variation de l'absorbance en UV est déterminée après 24 heures de contact avec le chlore. Les figures 46, 47, 48 et 49 et en annexes (figures de 1 à 9) correspondent à l'évolution des consommations en permanganate avant chloration ainsi qu'à celle du chlore après préoxydation au KMnO_4 . De même les courbes des figures 50, 51 et 52 et en annexes (figures de 10 à 17) indiquent l'effet du taux de préoxydation des composés organiques testés au permanganate sur l'évolution de l'absorbance.

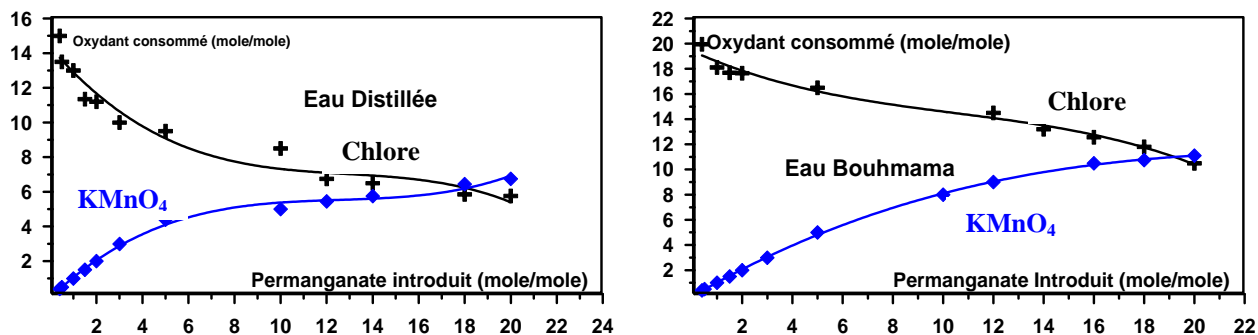


Figure 46 : Influence du taux de préoxydation du phénol par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

$[\text{Phénol}] = 1,06410^{-4}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

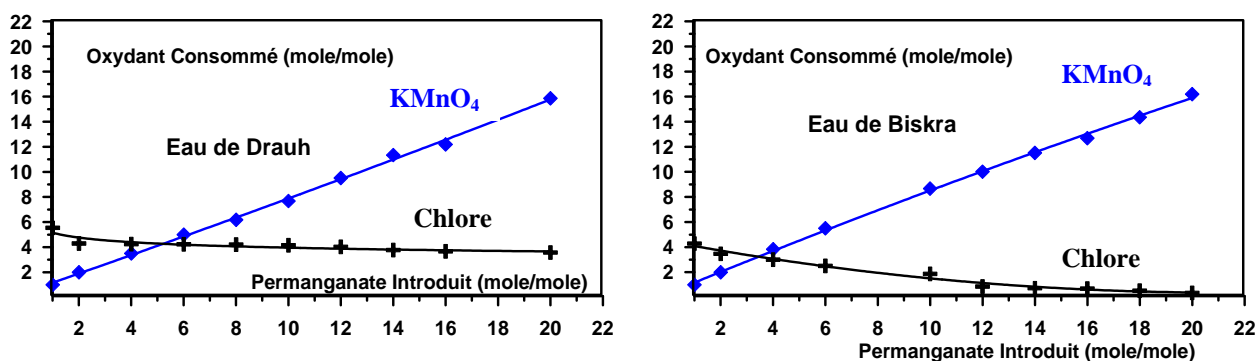


Figure 47 : Influence du taux de préoxydation du phénylalanine par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

$[\text{Phénylalanine}] = 10^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

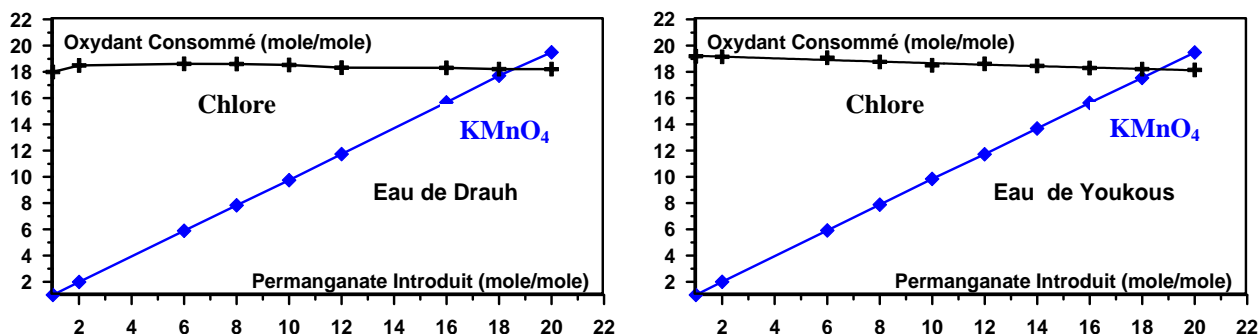


Figure 48 : Influence du taux de préoxydation de la cytosine par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

$[\text{Cytosine}] = 10^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

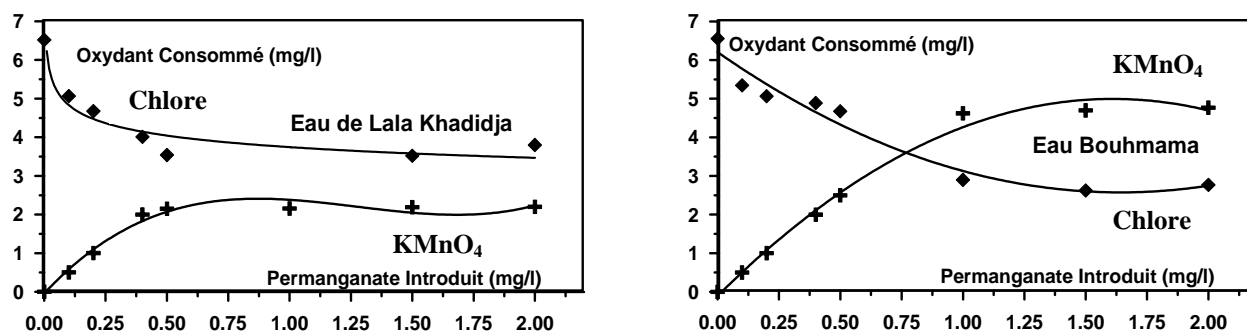


Figure 49 : Influence du taux de préoxydation des substances humiques par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

[Substances humiques] = 5 mg/l ; T_{KMnO_4} = 2 h ; T_{Cl_2} = 24 h ; m = 2.

+ KMnO_4 consommé avant chloration, ◆ Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

Pour les composés phénoliques ainsi que les composés azotés, les résultats obtenus montrent que la consommation en KMnO_4 augmente progressivement en fonction de la variation des rapports molaires KMnO_4 / composé aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées indiquant une forte réactivité vis-à-vis du KMnO_4 . Par contre, la consommation en KMnO_4 par les substances humiques a produit un autre phénomène, les courbes de la figure 49 et en annexes figure 9 obtenues présentent deux zones distinctes :

- Pour les faibles taux d'oxydation, la consommation augmente fortement indiquant une forte réactivité de la même manière que les composés simples.
- Pour les taux d'oxydation plus élevés, les consommations subissent des variations plus ou moins faibles et semblent moins dépendantes du taux de KMnO_4 appliqué.

Il est donc possible de suggérer que les faibles taux en KMnO_4 peuvent induire des mécanismes d'oxydation aboutissant à des produits intermédiaires plus réactifs que le composé organique initial. Par contre, les forts taux en KMnO_4 impliquent une oxydation énergique aboutissant probablement à des composés organiques peu réactifs (composés aliphatiques).

En ce qui concerne l'évolution de l'aromaticité, les résultats obtenus figures 50, 51 et 52 et en annexes (figures de 10 à 17), montrent que la densité optique en UV pour les composés phénoliques (phénol et résorcinol) augmente fortement avec l'augmentation des taux de KMnO_4 introduit quelque soit le milieu de dilution. Pour les composés azotés tels que les acides aminés et les bases puriques et pyrimidiques, le suivi de la densité optique montre qu'il y'a également une augmentation de celle-ci avec l'augmentation des taux de KMnO_4 introduit quelque soit le milieu de dilution, mais sans atteindre des valeurs de 2. Ce phénomène apparaît même après l'oxydation finale par le chlore. La densité optique pour les

substances humiques est toujours supérieure à 2 quelque soit la variation KMnO_4 , aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

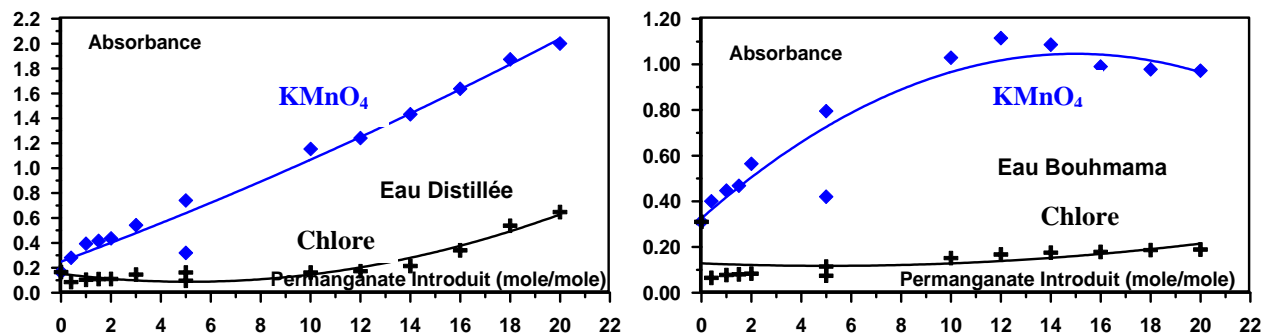


Figure 50 : Effet du taux de préoxydation du phénol au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Phénol}] = 1,06410^{-4}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

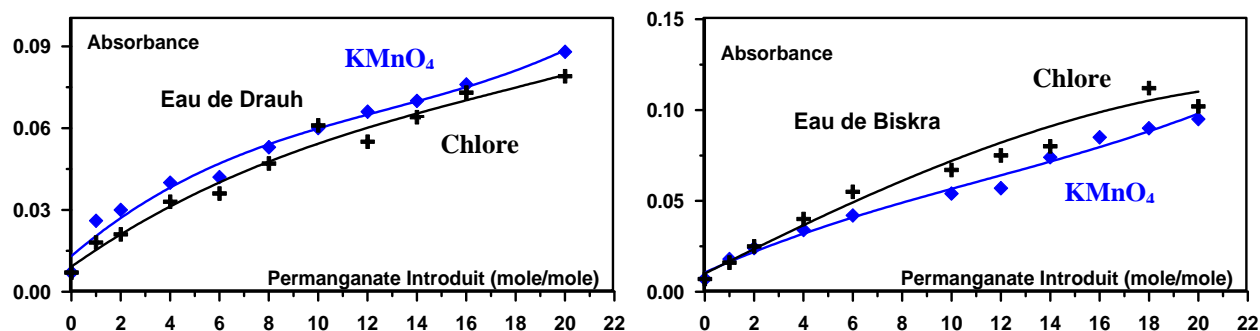


Figure 51 : Effet du taux de préoxydation du phénylalanine au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Phénylalanine}] = 10^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

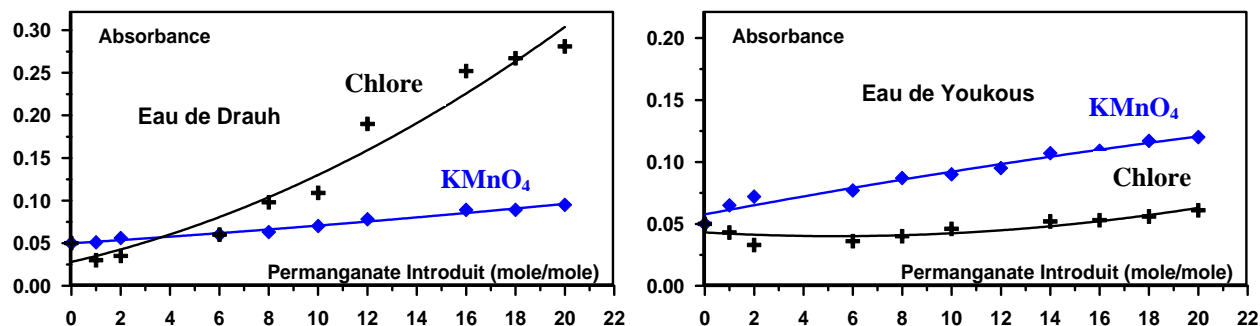


Figure 52 : Effet du taux de préoxydation de la cytosine au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Cytosine}] = 10^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

Pour l'ensemble de nos résultats, ceci indique qu'il y'a une augmentation dans la concentration de la formation des composés aromatiques absorbant plus à 254 nm.

Nos résultats peuvent être confirmés par certains travaux (Legube, 1996 ; Zertal, 1994) qui montrent que l'effet du prétraitement par le permanganate de potassium n'a presque aucun effet sur l'évolution de la matière organique représenté par le paramètre UV où COT et que le permanganate est très loin de conduire à une oxydation totale de la matière organique jusqu'au stade de CO₂.

En ce qui concerne la demande en chlore finale conformément aux travaux de Colthurst et Singer (1982), les figures 46, 47, 48 et 49 et en annexes (figures de 1 à 9) montrent que l'incidence d'une préoxydation par le permanganate de potassium sur le potentiel de consommation en chlore dépend en particulier du taux de prétraitement. Ainsi, avec l'augmentation des rapports KMnO₄ / composé la préoxydation conduit à une diminution significative de la demande en chlore puis tend à se stabiliser pour certains types d'eaux minéralisées pour quelques composés organiques testés tels que le phénol, la phénylalanine ou la cytosine.

Ceci confirme l'hypothèse indiquant la formation de produits d'oxydation de moins en moins réactifs vis-à-vis du chlore, pour des taux en KMnO₄ croissants.

Cependant, nous pouvons supposer qu'une oxydation massive des composés organiques par le KMnO₄ puisse aboutir à la formation de composés peu réactifs vis-à-vis du chlore en particulier des structures aromatiques à fonctions carboxyliques déjà mises en évidence par la bibliographie.

Par ailleurs, l'excès de permanganate peut conduire dans certains cas à l'ouverture des cycles et à la formation de composés aliphatiques peu sensibles à l'action du chlore et qui absorbent à une longueur d'onde différente du composé initial.

Dans le cas des substances humiques, la structure plus complexe de ces composés peut mener à la fois à la formation de structures plus réactives ou peu réactives au chlore en fonction des sites présents sur les substances humiques.

De ce fait, la diminution de la demande en chlore est moins importante que pour les composés simples phénoliques et azotés.

V. 3.3.2. Influence du taux de post chloration après une préoxydation par le permanganate de potassium

La consommation en chlore des divers composés organiques est suivie pour des taux de chloration variables r ou m après une préoxydation de 2 heures au permanganate de potassium, à un taux $K = 2$ pour les composés simples phénoliques et azotés et $k = 1$ pour les substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées.

Les résultats que nous avons présentés sur les courbes des figures 53 à 55 montrent que, pour les faibles taux de chloration, les demandes en chlore sont peu importantes et augmentent progressivement avec l'accroissement du chlore introduit pour l'ensemble des composés organiques testés aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ceci indique qu'une préoxydation au KMnO_4 n'inhibe pas complètement la réactivité de la matière organique vis-à-vis du chlore et que l'introduction des doses importantes de chlore induit une consommation en chlore plus importante que celle observée à dose fixe de chlore.

De même, nous avons également observé qu'il y'a une diminution dans la densité optique en UV des différents composés étudiés par rapport à celle obtenue au cours de l'étude de l'influence du taux de pré-xydation du permanganate de potassium sur les potentiels de consommation en chlore et en particulier pour les taux de chlore allant de 4 à 20 moles/mole (figures 56 à 58). Cette diminution se traduit automatiquement par une dégradation des cycles aromatiques et formation des composés aliphatiques et réduction dans la formation des THM.

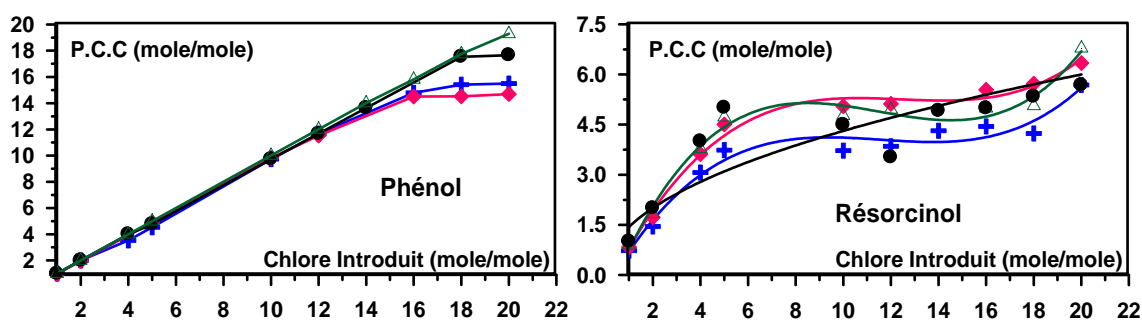


Figure 53: Influence du taux de post-chloration sur la consommation en chlore par le phénol et le résorcinol préoxydé au KMnO_4 .

$[\text{Phénol}] = 1,06410^{-4}$ mole/l ; $[\text{Résorcinol}] = 9,08 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; $k = 2$;
préoxydation au $\text{KMnO}_4 = 2$ heures ; Temps de chloration = 24 heures.

◆ Eau Bouhmama ; ◆ Eau de Youkous ; + Eau distillée ; △ Eau Lala Khadidja

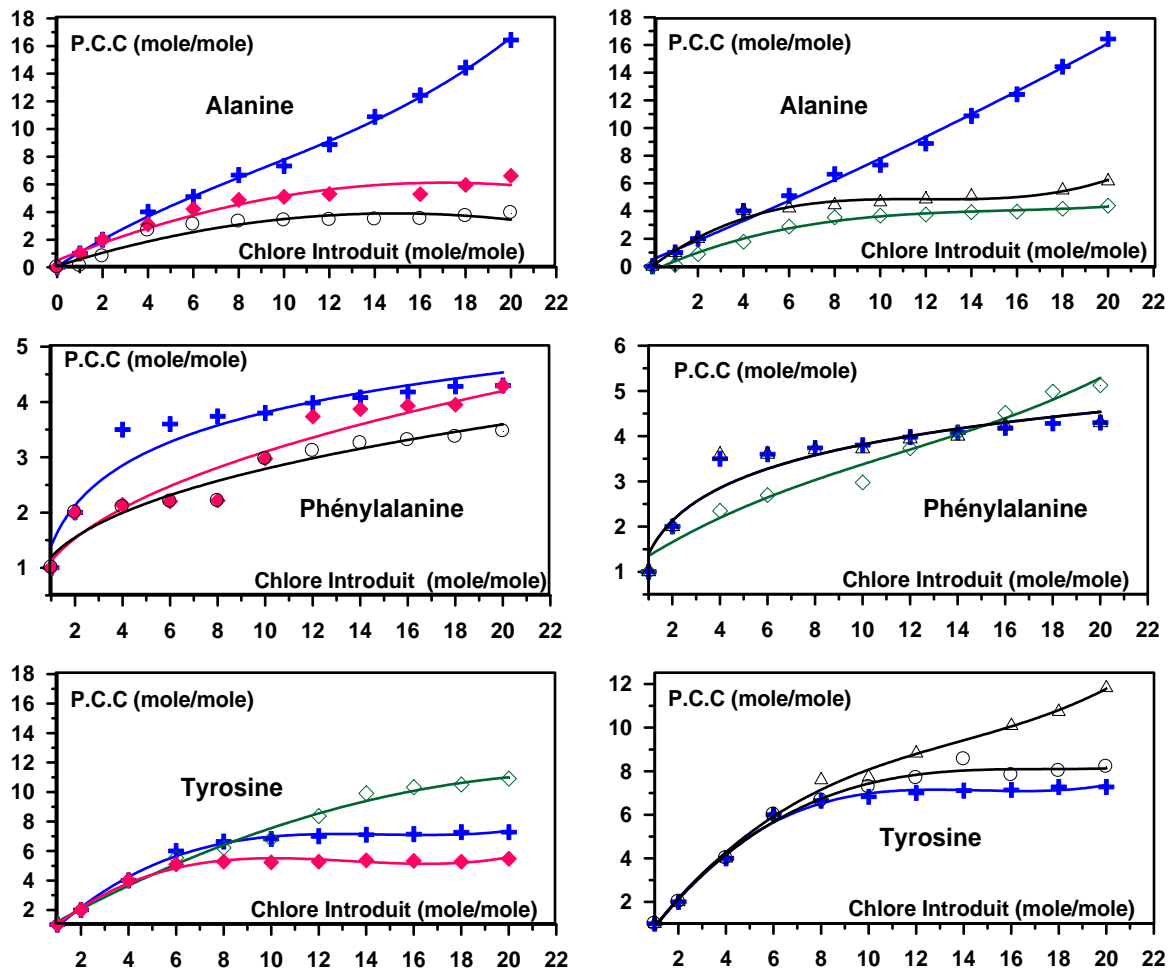


Figure 54: Influence du taux de post-chloration sur la consommation en chlore par les acides aminés préoxydé au $KMnO_4$.

[Alanine] = $1,12 \cdot 10^{-4}$ mole/l; [Phénylalanine] = $1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l;

[Tyrosine] = $1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; k = 2 ; Temps de préoxydation = 2 heures ; Temps de chloration = 24 heures

✚ Eau distillée ; ◆ Eau de Youkous ; ◇ Eau Ifri ; △ Eau de Drauh ; ○ Eau de Biskra

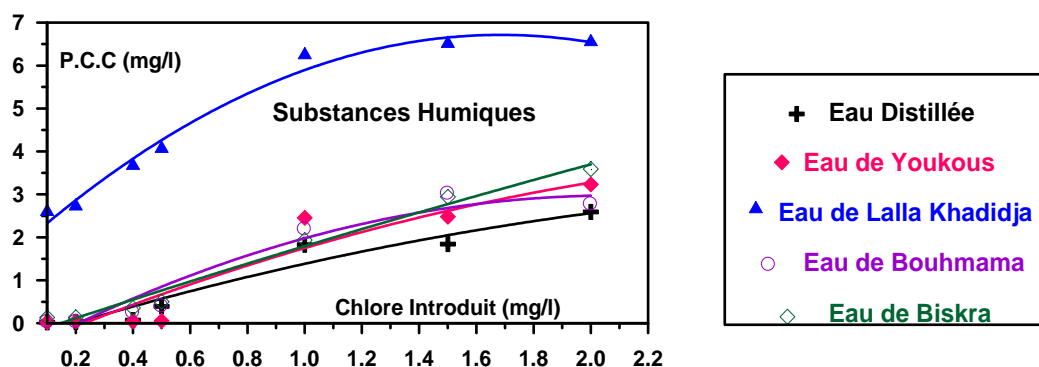


Figure 55: Influence du taux de post-chloration sur la consommation en chlore par les substances humiques préoxydé au $KMnO_4$.

[Substances humiques] = 5 mg/l ; k = 1 ; Temps = 24 heures.

Parallèlement à cela, nos résultats peuvent être confirmés par les travaux réalisés par Croué, (1987), Xiong (1990), Zertal (1994) et Masschelein (1997). Ils indiquent qu'une pré-oxydation au permanganate de potassium entraîne une diminution de la demande en chlore et de l'absorbance en UV. Cette évolution est en accord avec la réduction de la formation de chloroforme en raison de la relation qui existe généralement entre l'absorption en UV et le potentiel de formation des composés organohalogénés.

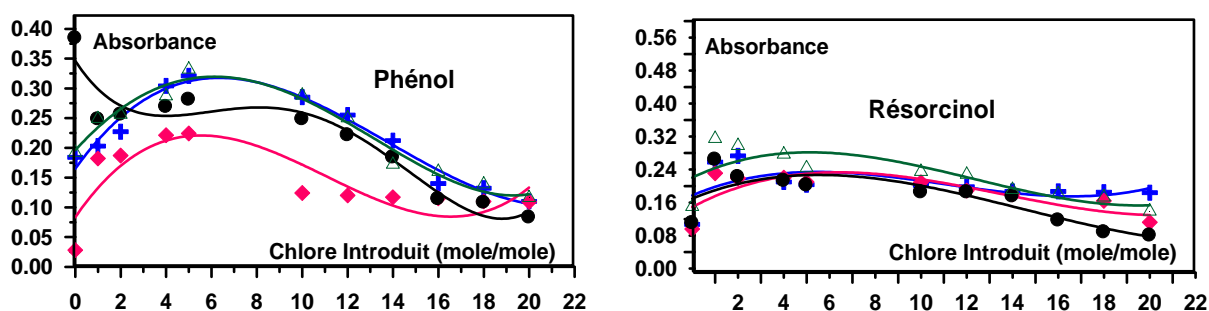


Figure 56 : Evolution de l'absorbance après une post-chloration du phénol et du résorcinol préoxydé par le KMnO_4

[Phénol] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; [Résorcinol] = $9,08 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; $k = 2$;
préoxydation au $\text{KMnO}_4 = 2$ heures ; Temps de chloration = 24 heures.

● Eau Bouhmama ; ◆ Eau de Youkous ; + Eau distillée ; △ Eau Lala Khadidja

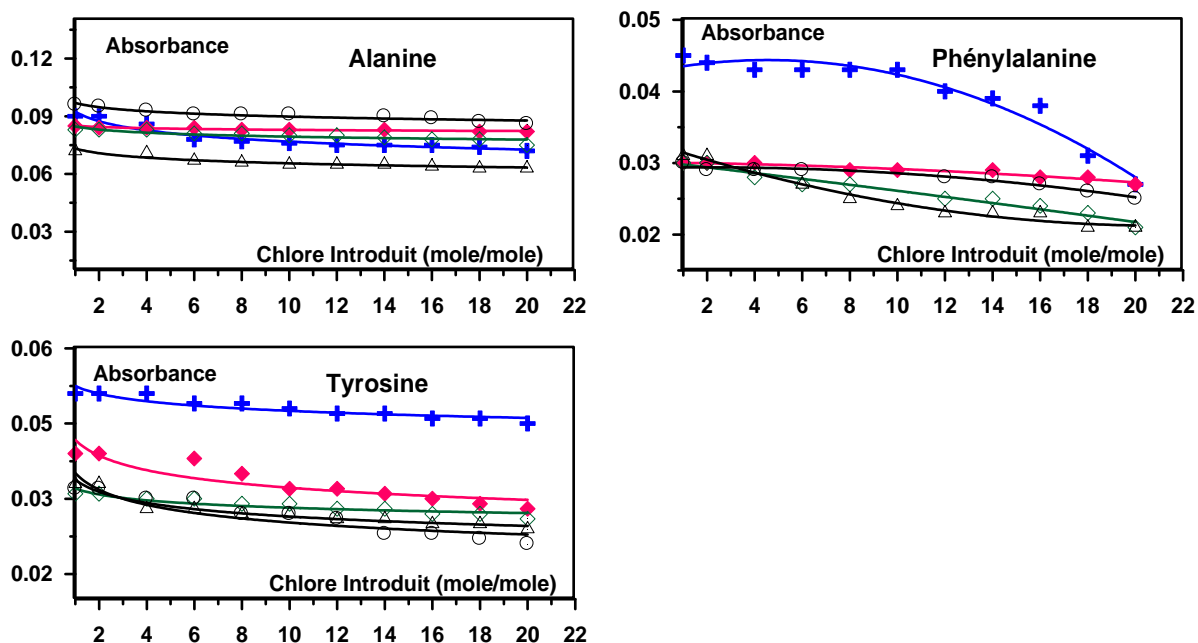


Figure 57: Evolution de l'absorbance après une post-chloration des acides aminés préoxydé par le KMnO_4

[Alanine] = $1,12 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; [Phénylalanine] = $1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l ;
[Tyrosine] = $1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; $k = 2$; Temps de préoxydation = 2 heures ;
Temps de chloration = 24 heures

+ Eau distillée ; ◆ Eau de Youkous ; ◇ Eau Ifri ; △ Eau de Drauh ; ○ Eau de Biskra

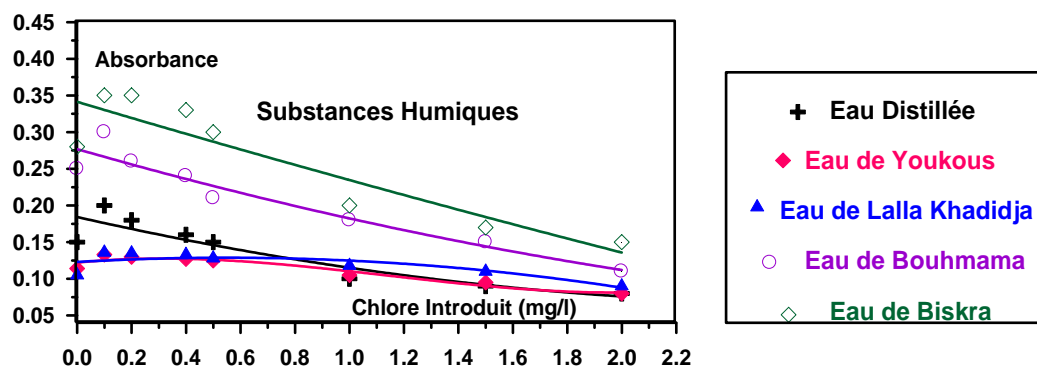


Figure 58: Evolution de l'absorbance après une post-chloration des substances humiques préoxydées par le KMnO_4 ($[\text{SH}] = 5 \text{ mg/l}$, $k = 1$; Temps de préoxydation = 2 heures ; Temps de chloration = 24 heures)

En fin, l'accroissement du potentiel de consommation en chlore avec l'augmentation des taux de chlore en post-chloration pour les différents composés organiques en eau distillée et en eaux minéralisées étudiés et après pré-oxydation par une dose fixe de permanganate, peut être dû :

- Soit à la formation de molécules organiques simples, par fragmentation des molécules mères complexes, qui sont plus réactives avec le chlore et en même temps plus inertes vis-à-vis de la réaction haloforme.
- Soit à la libération, dans le milieu réactionnel des entités inorganiques telles que le Mn^{2+} , MnO_2 ... qui réagiront parallèlement à la matière organique avec le chlore.

V.4. Application du procédé combiné KMnO_4 /chlore sur des eaux de surface brutes

V.4.1 Potentiels de consommation en KMnO_4

La détermination des potentiels de consommation en KMnO_4 des eaux de surface est effectuée pour une dose de KMnO_4 introduit de 20 mg/l et un temps de contact de 24 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 49. Ils indiquent que les potentiels de consommation en KMnO_4 sont élevés et varient entre 6,46 à 10,52 mg KMnO_4 /l pour les eaux étudiées.

Les différences observées entre les diverses eaux pourraient être corrélables avec leurs caractéristiques physico-chimiques et plus particulièrement les teneurs et la nature de la matière organique (Cf tableau 49).

**Tableau 49: Potentiels de consommation en KMnO_4 des eaux de surface testées.
 KMnO_4 introduit = 20mg/l ; Temps = 24 heures.**

Eaux de surface	P.C. KMnO_4 (mg KMnO_4 /l)
Ain Zada Oxydabilité = 9,0 mg O_2 /l Substances Humiques = 8,50 mg/l Absorbance U.V ($\lambda = 254$ nm) = 0,127 nm	10,52
Foum ElGherza Oxydabilité = 3,55 mg O_2 /l Substances Humiques = 3,33mg/l Absorbance U.V ($\lambda = 254$ nm) = 0,07	6,46
Fontaine des Gazelles Oxydabilité = 4,60 mg O_2 /l Substances Humiques= 4,35mg/l Absorbance U.V ($\lambda = 254$ nm) = 0,087 nm	8,65

Nous pouvons ainsi constater que les potentiels de consommations en KMnO_4 les plus élevés correspondent aux eaux de Ain Zada qui présente par rapport aux autres eaux des teneurs importantes en matières organiques mais surtout en substances humiques.

Compte tenu de la faible charge en matière organique d'origine humique dans les eaux de Fontaine des Gazelles, la valeur du potentiel peut être expliquée par la présence de constituants organiques non humiques mais suffisamment réactifs avec le permanganate de potassium pour aboutir à un potentiel quasi comparable à celui d'Ain Zada.

Une simple comparaison de nos résultats avec ceux obtenus au cours de la chloration de ces mêmes eaux naturelles (tableau 50), montrent que les potentiels de consommation en KMnO_4 sont inférieurs aux potentiels de consommation en chlore obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (Chlore introduit = 20mg/l, temps de contact = 24 heures). Ceci impliquerait que la fraction non humique de la matière organique de ces eaux serait moins réactive vis-à-vis du KMnO_4 , alors qu'elle le serait d'une manière appréciable vis-à-vis du chlore.

**Tableau 50: Potentiels de consommation en KMnO_4 et en chlore
 des eaux de surface testées.
 KMnO_4 introduit = Chlore introduit =20mg/l ; Temps = 24 heures**

Eaux de surface	Oxydation par le KMnO_4			Oxydation par le chlore		
	Ain Zada	Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles	Ain Zada	Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles
Potentiel de consommation en KMnO_4 et chlore (mg/l)	10,52	6,46	8,65	16,80	9,40	10,58

Enfin, nous pouvons dire aussi que les potentiels de consommation en KMnO_4 , obtenus après 24 heures (Tableau 50) et en particulier pour les eaux de barrage testées sont à rapprocher de ceux obtenus lors de l'oxydation par le KMnO_4 des substances humiques (humate de sodium) en solutions synthétiques d'eaux distillée et minéralisées pour lesquelles les potentiels obtenus en KMnO_4 sont compris entre 3,52 et 6,445 mg/l.

V.4.2. Combinaison KMnO_4 /chlore

V.4.2.1 Influence du taux de préoxydation au KMnO_4

Au cours de cette étape, les eaux de surface sont préoxydées à des taux variables de KMnO_4 allant de 0 à 20 mg/l durant 2 heures. La chloration de ces eaux est ensuite effectuée à un taux de 20mg/l. Après 24 heures, la demande en chlore est évaluée.

Les résultats obtenus (figure 59) ont également permis de montrer qu'il y'a une augmentation dans la consommation en KMnO_4 avec la variation des doses du KMnO_4 introduit. Notons que cette consommation peut être fonction de différents paramètres opératoires, le temps d'oxydation, taux de KMnO_4 appliqué, le pH et les variations saisonnières.

En tenant compte du caractère oxydant de KMnO_4 qui réagit en tant qu'accepteur d'électrons, il semble évident que la réactivité du KMnO_4 avec les matières organiques et minérales des eaux brutes soit affectée par le pH du milieu réactionnel, du fait que la nature des potentiel redox varie avec le pH du milieu.

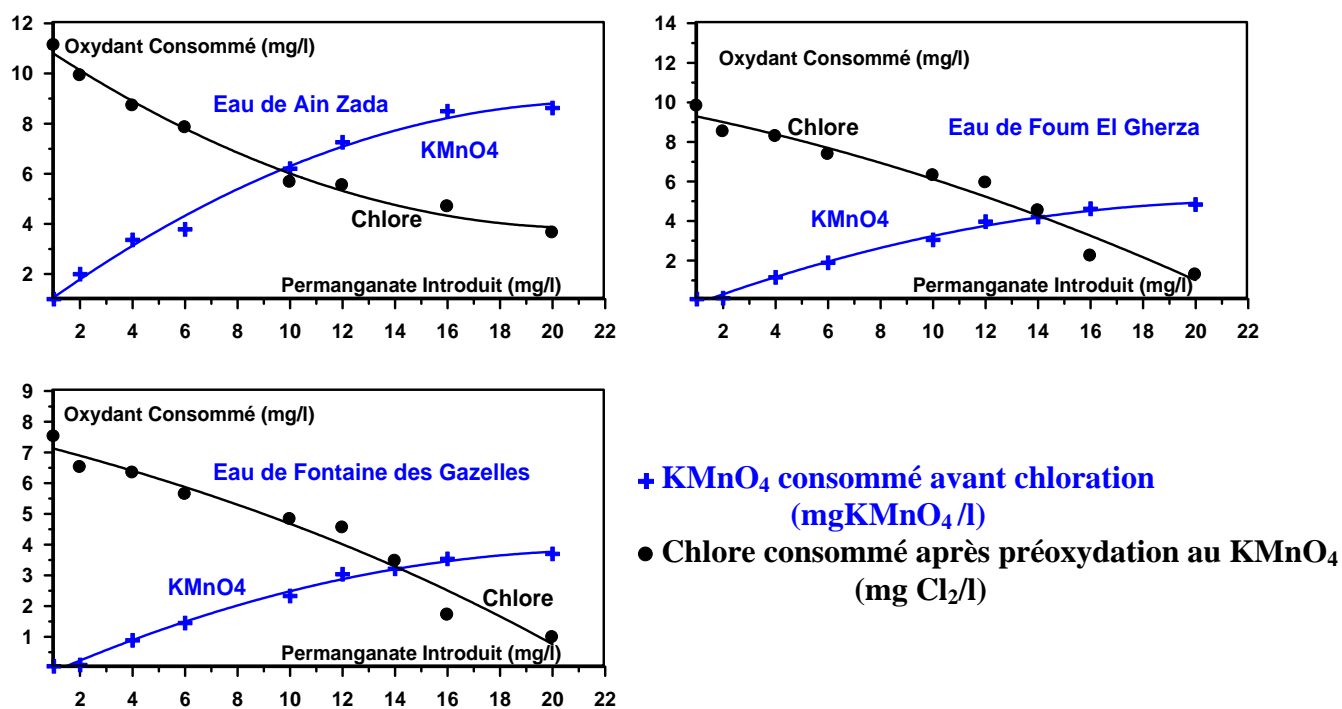


Figure 59 : Influence du taux de préoxydation des eaux de barrages testées par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

$T_{\text{KMnO}_4} = 2 \text{ h}$; $T_{\text{Cl}_2} = 24 \text{ h}$; Cl_2 Introduit = 20 mg/l.

La consommation en KMnO_4 des eaux brutes se traduira sûrement par l'élimination de certains précurseurs de THM, mais aussi par la libération dans le milieu réactionnel d'un certain nombre de produits de réaction de nature organique ou minérale (Zertal, 1994).

En fin, l'utilisation des doses croissantes en KMnO_4 entraîne pour l'ensemble des eaux étudiées une diminution dans les potentiels de consommation en chlore et de l'absorbance UV à 254 nm avant et après chloration (figure 60). Cet abattement est d'autant plus grand que la dose de KMnO_4 appliquée est importante, ce qui implique par ailleurs une dégradation de la matière organique constituée principalement de substances humiques (précurseurs de THM).

En ce qui concerne la demande en chlore, le taux de chlore appliqué est 20 mg/l ce qui permet d'obtenir du chlore résiduel suffisant après 24 heures de réaction de chloration.

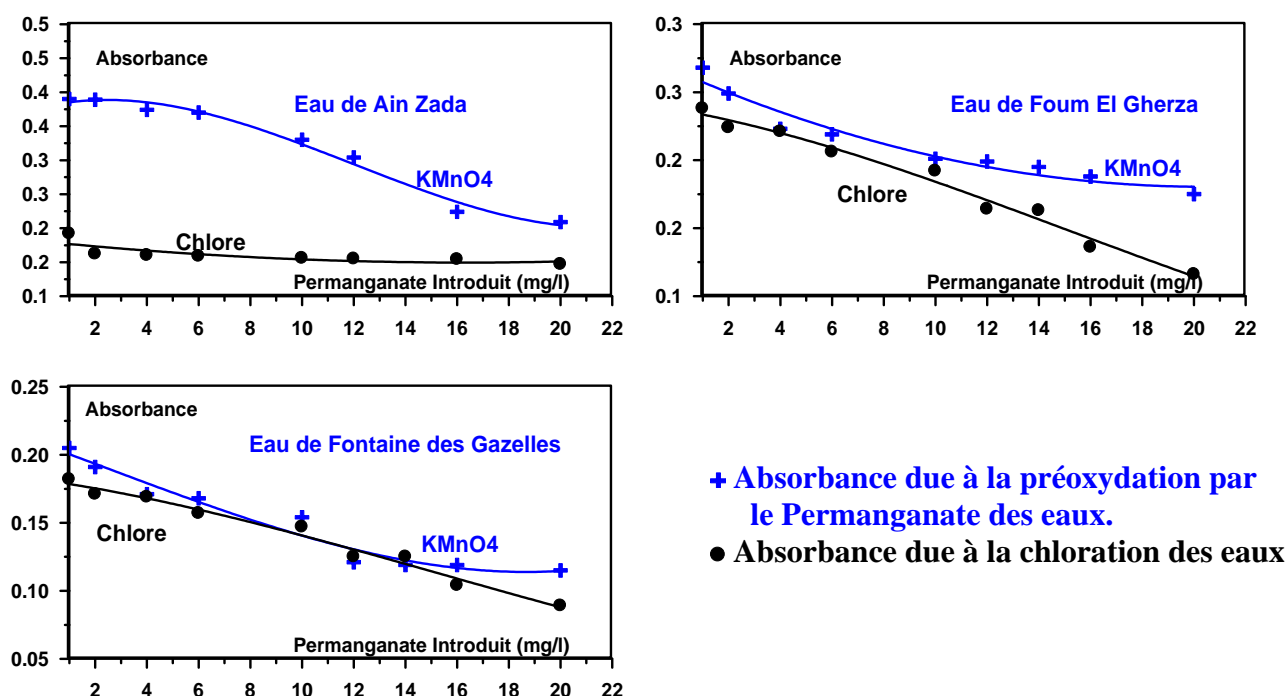


Figure 60 : Effet du taux de préoxydation des eaux de barrages testées au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$T_{\text{KMnO}_4} = 2 \text{ h}$; $T_{\text{Cl}_2} = 24 \text{ h}$; Cl_2 Introduit = 20 mg/l.

V.4.2.2. Influence du taux de post chloration

La consommation en chlore des eaux de surface est suivie pour des taux de chloration variables après une préoxydation de 2 heures au KMnO_4 à un taux fixe ($K = 1 \text{ mg/l}$).

Les résultats que nous avons obtenus et présentés sur les courbes de la figure 61, montrent qu'il y'a toujours une diminution dans les potentiels de consommation en chlore en comparaison à la chloration seule, mais ces potentiels subissent une certaine élévation en

comparaison avec ceux obtenus en préoxydation avec des doses croissantes en KMnO_4 suivi par une dose fixe de chlore (20mg/l). Ceci permettra de dire que vu la complexité du milieu réactionnel une préoxydation de la matière organique avec une dose fixe égale à 2 mg/l de KMnO_4 est insuffisante pour oxyder la matière organique à structure aromatique jusqu'au stade aliphatique.

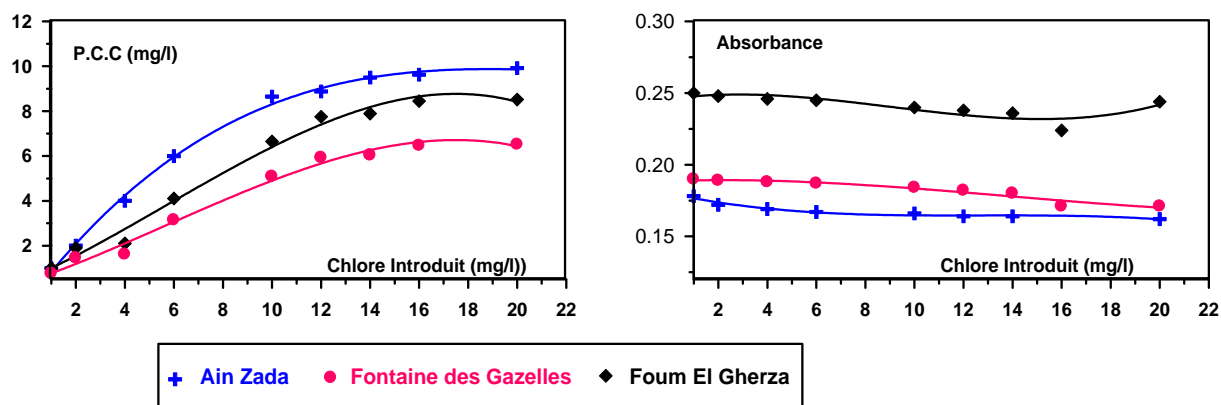


Figure 61: Evolution des potentiels de consommation en chlore et de l'absorbance des eaux de surface en fonction de la variation des taux de chlore après une préoxydation par le permanganate de potassium.

$K = 1 \text{ mg/l}$; $T_{\text{KMnO}_4} = 2 \text{ h}$; $T_{\text{Cl}_2} = 24 \text{ heures}$.

D'une manière générale, nous pouvons dire qu'une préoxydation au permanganate de potassium semble donc conduire à une diminution du potentiel de consommation en chlore et de l'aromaticité de la matière organique.

L'interprétation des résultats obtenus s'avère actuellement difficile, car très peu de données sont disponibles en bibliographie concernant la préoxydation de l'eau de surface par le permanganate

de potassium. Sur le plan mécanistique en particulier, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'aspect quantitatif de l'action du KMnO_4 sur des composés aliphatiques et aromatiques en milieu dilué, mais les mécanismes réactionnels correspondants demeurent encore très peu étudiés.

A l'examen de nos résultats et ceux obtenus par d'autres auteurs Singer et al (1980), Voss et al (1980), Zertal (1994), il serait cependant tentant de penser que l'oxydation par le KMnO_4 de la matière organique représentée principalement par les substances humiques passe par l'ouverture des cycles aromatiques. Il y'aurait ensuite la formation et l'apparition d'autres fonctions en particulier les fonctions carbonyles (>C=O), carboxyles (COOH) et hydroxyles (OH), rendant ainsi d'autres cycles encore plus réactifs vis-à-vis du chlore.

La formation de composés organohalogénés va ainsi dépendre largement de la structure des substances humiques des eaux de surface. Compte tenu des données de la littérature (Croué, 1987), les substances humiques possèdent dans leur structure des sites à la fois consommateurs de chlore et précurseurs de composés organohalogénés.

Nous avons vu, dans la bibliographie, que d'une façon générale l'oxydation chimique peut s'effectuer selon trois mécanismes de base : transfert d'hydrogène, séparation d'électron et transfert d'oxygène (Mathieu et Panico, 1972 ; Walton et al, 1991). Dans l'oxydation par le KMnO_4 des eaux de surface brutes, ces réactions incluent sans doute ces mécanismes.

V.5. Conclusion

Le permanganate de potassium est un oxydant qui peut être utilisé dans le traitement des eaux à potabiliser. La première utilisation du permanganate de potassium est l'élimination du fer, du manganèse ainsi que celle du goût et des odeurs des eaux. La réactivité de cet oxydant semble importante quand le pH augmente.

En ce qui concerne son action sur les germes pathogènes, la bibliographie montre que le permanganate de potassium est un désinfectant médiocre, il faut le combiner avec un autre oxydant pour qu'il y'ait une bonne désinfection.

Par ailleurs, le permanganate de potassium réagit sur la matière organique des eaux de surface et sa réactivité dépend du pH, du temps de contact, de la dose du permanganate de potassium ainsi que de la qualité des eaux. Les composés organiques sont oxydés rapidement par le permanganate de potassium en milieu basique, la réaction est beaucoup plus lente en milieu neutre ou faiblement acide. L'oxydation des composés aromatiques simples entraîne la disparition de l'aromaticité et la formation d'un certain nombre de produits aliphatiques saturés et insaturés. Pour les substances humiques et quelques types d'eaux de surface, l'abattement du carbone organique total est négligeable sauf si l'excès d'oxydant est très élevé. De même, l'utilisation du permanganate de potassium en prétraitement (en pré-oxxydation) peut réduire au minimum la quantité du chlore introduit, ce qui conduit à une réduction dans la formation des sous produits de la chloration et en particulier les THM.

Les résultats que nous avons présentés dans ce chapitre nous ont permis de mettre en évidence les différences de réactivité des composés phénoliques simples (phénol, résorcinol) et azotés (tyrosine, phénylalanine, alanine, guanine, cytosine et l'uracile) ainsi que les composés complexes (substances humiques) dans l'eau distillée et dans des eaux de minéralisation variable vis-à-vis du KMnO_4 .

Les résultats montrent également que, quelque soit la variabilité des milieux de dilution l'oxydation de ces composés par le permanganate de potassium indique une réactivité importante de ces composés vis-à-vis du permanganate du fait de leurs structures simples contenant les groupements fonctionnels réactifs très divers (OH, NR₂, COOH, C=O, ..).

De même, la minéralisation totale d'une eau et donc la force ionique pourrait notablement influencer sur les consommations en KMnO₄ de la matière organique et en particulier pour une eau riche en substances humiques.

En ce qui concerne le pH, il pourrait également conditionner les mécanismes de l'oxydation par le KMnO₄ des composés organiques testés dans les différents milieux de dilution que nous avons considérés. Ceci est à rapprocher d'une part de la nature du couple redox en présence et de la structure plus au moins dissociés du composé organique.

En pratique et pour des pH voisins de la neutralité, il semble que la réactivité soit moindre qu'à pH acide où très basique.

L'effet d'un couplage pré-oxydation au KMnO₄ et post-chloration sur les composés organiques considérés (phénol, résorcinol, tyrosine, phénylalanine, alanine, guanine, cytosine uracile et substances humiques) a mis en évidence différents mécanismes d'interaction entre les matières organiques et le KMnO₄ ainsi qu'entre les produits dérivés de la pré-oxydation et le chlore introduit et qui semblent assez complexes. Les consommations en chlore après pré-oxydation au KMnO₄ seraient fonction de plusieurs paramètres réactionnels (taux d'oxydation appliqué, temps de réaction, pH et présence d'éléments minéraux).

Toutefois, cette consommation en chlore sera plus faible lorsque la matière organique a subi préalablement une oxydation au KMnO₄. La diminution de l'absorbance observée confirme qu'il y'a une rupture des cycles et formation de composés aliphatiques. Ceci serait surtout favorisé pour des taux assez élevés en KMnO₄ et une prédominance de sites phénoliques et aminés dans la structure de ces composés organiques. Les produits obtenus seraient moins réactifs avec le chlore et en même temps moins précurseurs de trihalométhanés que les structures initiales.

L'application du procédé d'oxydation par le permanganate de potassium sur des eaux brutes de surface brutes montre également que les potentiels de consommation en KMnO₄ sont appréciables et fonction de différents paramètres opératoires tels que le temps de réaction, le taux de KMnO₄ appliqué, le pH.

La préoxydation des eaux par le KMnO₄, avant chloration s'accompagne d'une diminution de l'absorbance aboutissant à la formation des composés organo aliphatiques. Ces derniers seront peu réactifs au cours d'une chloration ultérieure.

En fin, nous pouvons dire que l'utilisation du KMnO_4 en pré-oxydation à la place du chlore peut baisser sensiblement la consommation finale en chlore des eaux de surface étudiées lors de la post-chloration. Ce qui représente une des solutions qui permettra de limiter la formation d'organohalogénés susceptibles d'être cancérigènes.

L'objectif principal de notre étude était d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité de deux puissants oxydants, le chlore et le permanganate de potassium vis-à-vis de la matière organique susceptible d'être présente dans une eau de surface à potabiliser, ainsi que l'incidence de la minéralisation totale sur l'oxydation de ces mêmes composés organiques par le chlore et le permanganate de potassium, sous des conditions expérimentales bien contrôlés (taux d'oxydant à introduire, pH, temps de contact). Il s'agissait également de tester les performances de l'oxydant permanganate de potassium dans la diminution des effets négatifs de la chloration en utilisant un couplage KMnO_4 - chlore

Pour mener à bien notre recherche, nous avons considéré une gamme variée de composés organiques partant des composés simples aromatiques substitués par le groupement hydroxyle OH et aminé (NH_2), des composés azotés (acides aminés et bases puriques et pyrimidiques) en terminant par des composés plus complexes, des substances humiques de type humate de sodium.

Pour ce qui est de l'action du chlore sur les composés organiques non humiques, nos expérimentations ont permis de dégager les principaux résultats résumés ci-après.

Les potentiels de consommation en chlore dans les eaux minéralisées sont plus importants que ceux obtenus en eau distillée. Ceci a été mis en évidence par le calcul des écarts entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et en eaux minéralisées. Cette réactivité semble dépendre de la minéralisation spécifique de l'eau, en particulier des sels minéraux promoteurs et /ou inhibiteurs de la réaction de chloration.

Parallèlement, il a été observé que les potentiels de consommation en chlore dans les différents milieux de dilutions que nous avons considérés, pour les composés aromatique simples (phénol, résorcinol et aniline) était de 7,51 à 19, 95 moles Cl_2 /mole de composés simples, pour les acides aminés (aniline, phénylalanine et tyrosine) de 2,14 à 19,10 moles Cl_2 /mole d'acide aminé, pour les bases azotées (uracile, cytosine et guanine) de 13,5 à 18,0 moles Cl_2 /mole de base azoté.

En outre, nous avons pu montrer, en accord avec la littérature que les paramètres réactionnels tels que le temps de contact, le taux de chloration et le pH présentaient un impact important sur la consommation en chlore et l'abattement de la densité optique caractéristique de l'aromaticité des composés testés.

C'est ainsi que la réactivité des différents composés augmente avec le temps de contact et présente deux étapes, une étape rapide à laquelle succède une autre étape lente et variant avec le pH du milieu.

Les pH étudiés étaient dans la gamme pour lesquels le chlore est sous forme d'acide hypochloreux HOCl et présentant un pouvoir d'oxydation énergétique. A cet effet, nous avons

pu constater que les consommations en chlore sont souvent plus importantes pour un pH voisin de la neutralité. Toutefois, ces consommations subissent parfois une certaine diminution lorsque le pH devient acide ou basique aussi bien en eau minéralisée qu'en eau distillée.

Le suivi de l'évolution de la densité optique en fonction de la variation du temps de contact et du pH dans les différents milieux de dilution pour les composés aromatiques simples et les hétérocycles azotés, montrent que la forte consommation en chlore s'accompagne d'un abattement de l'aromaticité, ce qui implique l'apparition éventuelle de composés aliphatiques. Le taux d'abattement varie et pourrait dépendre à la fois de la structure du composé et de la nature du milieu de dilution. Il faut cependant signaler que, parmi les hétérocycles azotés testés, nous n'avons pas enregistré de diminution dans la densité optique de la guanine. Ceci pourrait être dû à une absence de dégradation des cycles aromatiques et/ou à la formation de dérivés absorbant plus que le produit initial.

Pour les acides aminés, le suivi de l'évolution du chlore résiduel total en fonction du chlore introduit montre que les chloramines se forment en quantité appréciable, leur dégradation semble plus difficile en eaux minéralisées qu'en eau distillée. Ceci pourrait être dû à la présence de réactions compétitives du chlore avec d'autres éléments que les acides aminés ou l'ammoniaque. De plus, l'allure des courbes de break-point dans les eaux minéralisées semble modifiée par rapport à celle observée en eau distillée, il est moins évident notamment pour la tyrosine.

De même pour les bases puriques et pyrimidiques, les résultats de l'évolution du chlore total en fonction du chlore introduit montrent une absence du break-point due à la dégradation incomplète de l'azote organique. Il semble donc que cette dégradation nécessite des doses de chlore plus importantes ou un temps de contact plus prolongé. Le chlore résiduel total mesuré dans ce cas serait essentiellement sous forme de chloramines organiques stables.

En ce qui concerne l'incidence de la présence des éléments minéraux spécifiques, il résulte de nos travaux qu'en présence d'azote ammoniacal, les potentiels de consommation en chlore sont élevés dans les différents milieux de dilution que nous avons considérés, ce qui confirme la forte réactivité de l'azote ammoniacal en présence du chlore même en présence de composés organiques fortement réactifs vis-à-vis du chlore et donc malgré la compétitivité des réactions chlore/ NH_4^+ et chlore/matière organique.

Lors de la variation du taux de chlore dans les différents milieux en présence de la matière organique simple (phénol, résorcinol) pour une teneur fixe en azote ammoniacal (2 mg/l), les résultats aboutissent d'une part, à une courbe connue en traitement des eaux sous la dénomination de courbe de break-point, d'autre part à un déplacement du break-point vers les

forts taux massiques Cl/N. Cette augmentation est fonction des composés formés ainsi que de la présence d'autres éléments minéraux réducteurs très réactifs vis-à-vis du chlore se trouvant dans les eaux minéralisées.

En présence des bromures, les potentiels de consommation en chlore subissent une diminution dans l'eau d'Ifri et Drauh pour le phénol et le résorcinol et en eau distillée pour les bases puriques et pyrimidiques. Cette diminution des potentiels ne peut s'expliquer que par l'oxydation des bromures en acides hypobromeux, qui réagit ensuite compétitivement avec le chlore sur le composé organique.

En ce qui concerne l'effet de la présence des chlorures et des sulfates au cours de la chloration de la matière organique non humique, quelque soit la structure du composé testé et le milieu de dilution, les résultats obtenus montrent toujours qu'il y'a une diminution dans les potentiels de consommation en chlore pouvant s'expliquer par l'intervention d'entités chlorées moins réactives que l'acide hypochloreux. Ce qui confirme que ces deux éléments jouent le rôle d'inhibiteur de la réaction de consommation en chlore quelle que soit la réactivité du composé organique mis en œuvre.

Quant aux résultats que nous avons obtenus pour les substances humiques, ils montrent que ces substances présentent des demandes en chlore assez importantes quelle que soit la minéralisation des milieux de dilution, ces potentiels allant de 4,85 à 6,98 mg Cl₂/l. Notons que ce paramètre est fondamental pour évaluer les taux de traitement à appliquer dans les usines d'eau potable.

Nos résultats ont été confirmés par les données de la bibliographie qui expliquent d'une part l'augmentation des potentiels de consommation en chlore par la structure même des substances humiques, indiquant que le chlore peut réagir sur un grand nombre de sites présents dans la structure des substances humiques et en particulier les noyaux phénoliques. De même, l'existence d'autres groupements organiques de réactivités différentes peuvent aboutir à des produits de chloration eux-mêmes réactifs vis-à-vis du chlore tels que les acides aminés. D'autre part, les substances humiques de type humate de sodium présentent des caractéristiques proches de celles des substances humiques aquatiques et notamment des acides fulviques. Elles possèdent une très grande réactivité vis-à-vis du chlore aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées pour des conditions données de pH, taux de chlore introduit et de temps de contact.

Par ailleurs, les résultats que nous avons obtenus ont été justifiés par le calcul de l'écart (E%), qui montre que les variations et donc les écarts les plus élevés sont observés dans le cas de l'eau de Biskra la plus minéralisée. Cette observation permet de suggérer une autre fois que la conductivité ou la minéralisation totale a une influence notable sur la réactivité du

chlore vis-à-vis de la matière organique, soit globalement soit par le biais d'éléments minéraux spécifiques, présents dans la matrice minérale des eaux.

La variation des paramètres réactionnels tels que le pH et le temps de contact présentent une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques ainsi que sur l'évolution de la densité optique et donc de l'aromaticité de ces substances.

L'observation de l'ensemble des résultats indiquent que les potentiels de consommation en chlore sont élevés dans le cas où le pH est sous forme d'acide hypochloreux (HOCl) et notamment à pH voisin de la neutralité.

L'effet du temps de contact sur la réactivité de la consommation en chlore en fonction de différents pH met en évidence deux étapes, une étape rapide et une autre lente. Toutefois, la cinétique est accélérée dans les différents milieux de dilution à pH neutre à l'exception de l'eau de Youkous. De même, les résultats que nous avons obtenus au cours du suivi de l'évolution de l'aromaticité en fonction de la variation du pH et du temps de contact, montrent que la dégradation du cycles aromatique est apparue dès les premières minutes de la phase rapide de la réaction, ce qui explique la forte réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques.

Concernant l'incidence de l'ajout des teneurs variables en chlorures et en sulfates au cours de la chloration des substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées, les résultats que nous avons obtenus montrent que, quelle que soit la nature du sel introduit (KCl, NaCl, MgSO₄ ou Na₂ SO₄) les potentiels de consommation en chlore sont faibles et leur diminution par rapport au potentiel sans ajout des chlorures et des sulfates est significative. Ce qui nous a permis de suggérer que ces deux éléments minéraux jouent le rôle d'inhibiteur de la réaction de chloration, tout comme pour les composés non humiques.

Pour l'effet de la présence des sels métallique au cours de la chloration des substances humiques, les résultats obtenus au cours de cette étude ont pu montrer que la réactivité chlore/substances humiques restait importante en présence des différents métaux testés. Toutefois, cette réactivité peut varier en fonction de la nature du métal et des différents paramètres réactionnels appliqués au cours de la chloration. De même, les proportions en matériel humique et en métaux, le pH et la dose de chlore introduit pourront influencer sur la quantité de chlore consommé, le métal résiduel et les voies chimiques de cette réactivité.

Cette étude nous aura permis également de faire une application de la chloration sur des eaux naturelles algériennes et plus particulièrement les eaux de surface destinées à la consommation (eaux de barrages d'Ain Zada et de Zardezas) et des eaux de surface destinées à l'irrigation (eaux de barrages de Foum El Gherza et de Fontaine des Gazelles). La détermination des paramètres globaux de qualité de ces eaux nous a montré que ces eaux

étaient de qualité médiocre et que les gestionnaires des eaux sont condamnés à optimiser les différents traitements correctifs en vue de leur potabilisation.

Lors de la chloration des eaux brutes, nous avons pu établir que les potentiels de consommation en chlore étaient importants, variaient d'une eau à une autre et pouvaient être corrélés à la quantité et à la qualité de la matière organique et minérale en présence, une distinction est ainsi apparue entre les eaux très minéralisées du sud algérien et celles moins minéralisées du nord du pays.

Le potentiel de consommation en chlore le plus élevé correspond à l'eau de barrage d' Ain Zada pour laquelle la matrice organique est caractérisée par une quantité appréciable de substances humiques d'une part et par une faible concentration en éléments minéraux inhibiteurs (chlorures et sulfates) comparativement aux concentrations présentes dans les autres eaux de surface considérées.

Par comparaison avec nos résultats obtenus sur solutions synthétiques de substances humiques, nous avons pu conclure que la réactivité des eaux de surface vis-à-vis du chlore était vraisemblablement due à la présence des substances humiques.

L'étude de la variation du chlore résiduel total en fonction du taux de chlore introduit a permis d'obtenir des break-point largement supérieures aux valeurs théoriques pour les différentes eaux testées.

De même, le suivi de l'évolution de la consommation en chlore en fonction de la variation du temps de contact a montré qu'il existe deux étapes, une étape lente suivie par une autre rapide. L'évolution de la consommation en chlore en fonction du temps est accompagnée par un abattement de l'absorbance en U.V. laissant présager la formation de composés aliphatiques tels que les trihalométhanes.

En ce qui concerne l'oxydation de la matière organique testée par le permanganate de potassium, les résultats que nous avons obtenus montrent que le permanganate de potassium a présenté une action oxydative importante qui s'est caractérisée par des potentiels de consommation en KMnO_4 élevés pour l'ensemble des composés organiques testés (phénol résorcinol, acides aminés, bases azotées et substances humiques) aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Ces consommations sont apparues comme dépendantes du taux d'oxydation appliqué, du temps de contact, du pH et de la minéralisation du milieu.

L'oxydation par le KMnO_4 est favorisée pour les forts taux d'oxydant, un pH neutre à basique et un temps de contact assez long allant jusqu'à 24 heures de réaction.

La minéralisation du milieu peut influencer sur la demande en oxydant par la présence de certains éléments minéraux eux-mêmes réactifs vis-à-vis du KMnO_4 . En effet, la présence des

matières minérales et le précipité de MnO_2 formé apparaissent donc comme complexes et rendent l'interprétation des résultats délicate. Toutefois, en tenant compte de la bibliographie, nous avons également supposé que les composés organiques testés subissent une oxydation en donnant des produits intermédiaires encore réactifs vis-à-vis du $KMnO_4$ et un excès de permanganate peut conduire à la rupture des cycles et formation de composés aliphatiques.

Lorsque le $KMnO_4$ est utilisé en préoxydation avant la chloration, les conditions expérimentales adoptées ont permis de constater une diminution dans les demandes en chlore finales, comparées aux demandes en chlore sans préoxydation. Cette diminution est accompagnée par un abattement dans la densité optique en U.V. Ceci est d'autant plus intéressant qu'il est prévisible qu'une réduction des teneurs en organohalogénés formés pourra être observée, ce qui diminue les risques de toxicité pour la santé du consommateur.

Les produits formés après une préoxydation au $KMnO_4$ durant 2 heures pourraient être moins réactifs vis-à-vis du chlore. Toutefois, la réactivité de la matière organique pourrait fortement dépendre du taux de $KMnO_4$ et de la nature des composés organiques.

Pour ce qui est de l'oxydation des eaux de barrage (Ain Zada, Fontaine des Gazelles et Fom El Gherza) par le $KMnO_4$ en fonction de différents paramètres opératoires, les résultats obtenus montrent que les potentiels de consommation en $KMnO_4$ obtenus sont appréciables et sont en corrélation avec les caractéristiques physico chimiques de l'eau de surface étudiée et en particulier la matière organique.

Pour des doses de $KMnO_4$ appliquées de 1 à 20 mg/l et pour un temps de réaction de 2 heures, la consommation de $KMnO_4$ pour les eaux de barrage testées est comprise entre 0,039 et 8,624 mg/l. Cette consommation s'accompagne d'une légère diminution de l'absorbance en U.V à 254 nm laissant supposer une diminution de l'aromaticité de la matière organique. Lorsque le $KMnO_4$ est utilisé en préoxydation, les demandes en chlore finales de ces eaux subissent également une diminution.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus au cours de l'oxydation de la matière organique par le $KMnO_4$ ajoutés à ceux disponibles dans la bibliographie permettent de montrer que le $KMnO_4$ pourrait être couplé à la chloration non seulement pour l'oxydation du fer et du manganèse mais aussi pour une réduction des quantités de chlore introduit et une limitation des taux en organohalogénés formés après chloration.

Enfin, des travaux devront se poursuivre dans cette voie et s'orienter vers l'identification et le dosage des sous produits susceptibles d'être formés au cours de la chloration de la matière organique et après couplage avec le permanganate de potassium. Elles devront également évaluer les données sur les effets de ces sous produits sur la santé humaine.

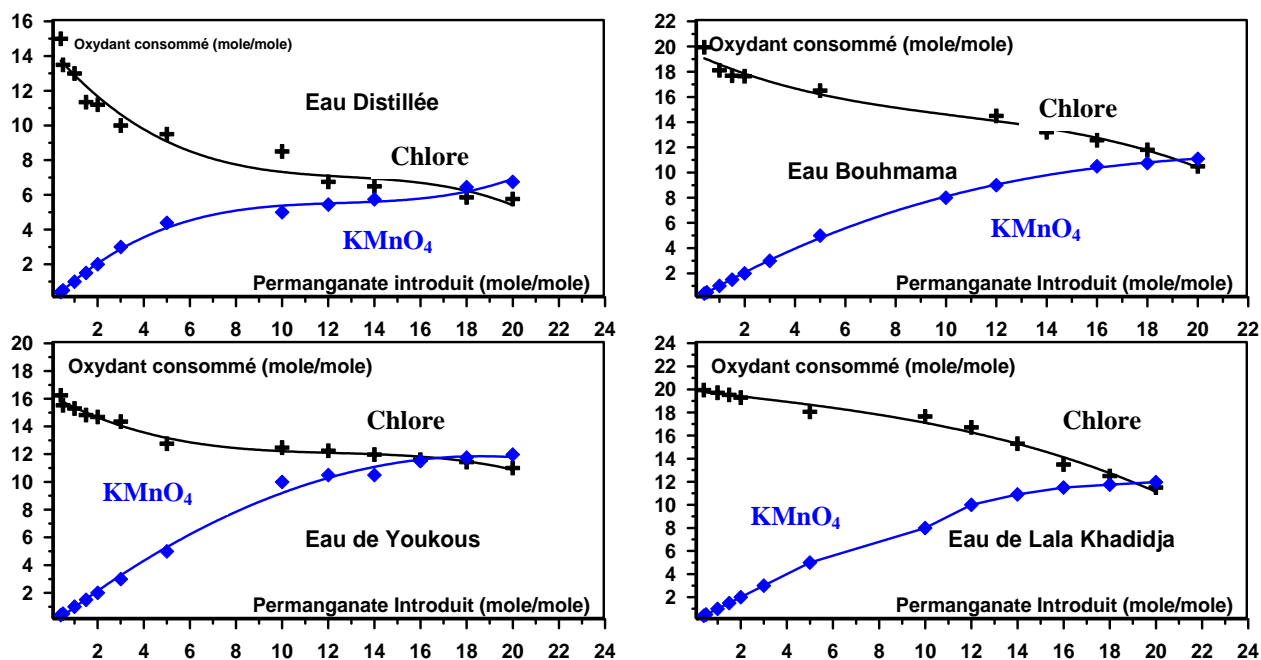


Figure 1: Influence du taux de préoxydation du phénol par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.
 $[\text{Phénol}] = 1,06410^{-4}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

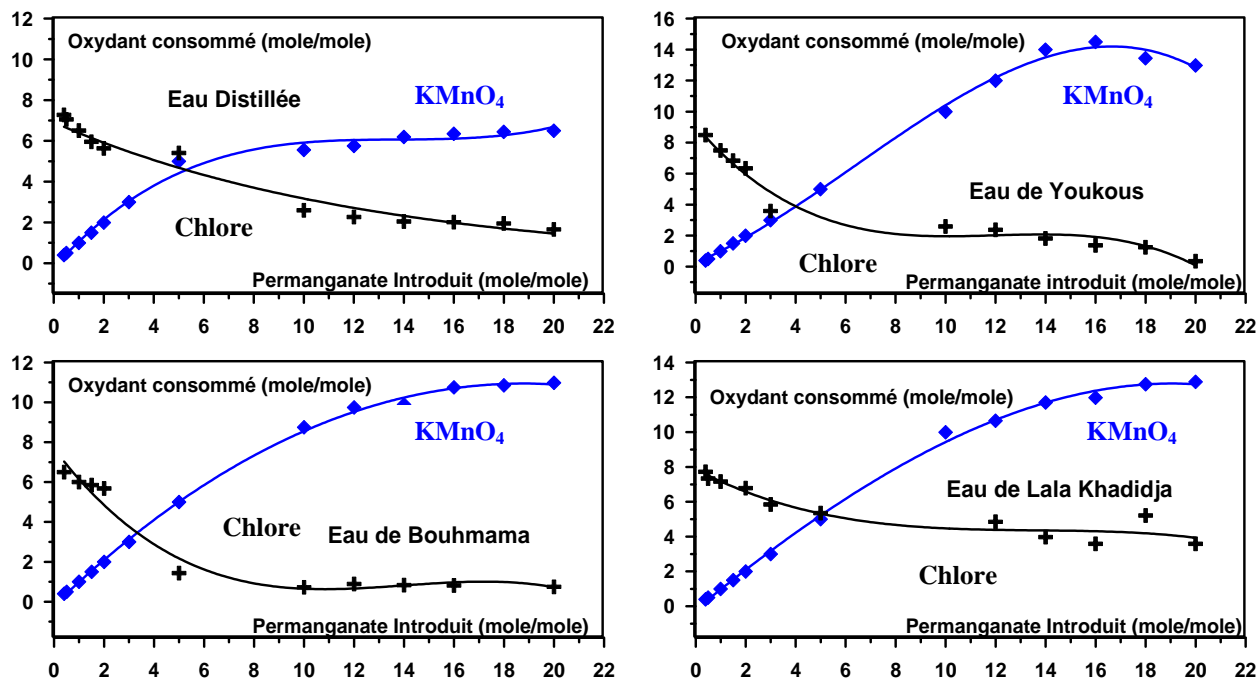


Figure 2: Influence du taux de préoxydation du résorcinol par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.
 $[\text{résorcinol}] = 10^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$

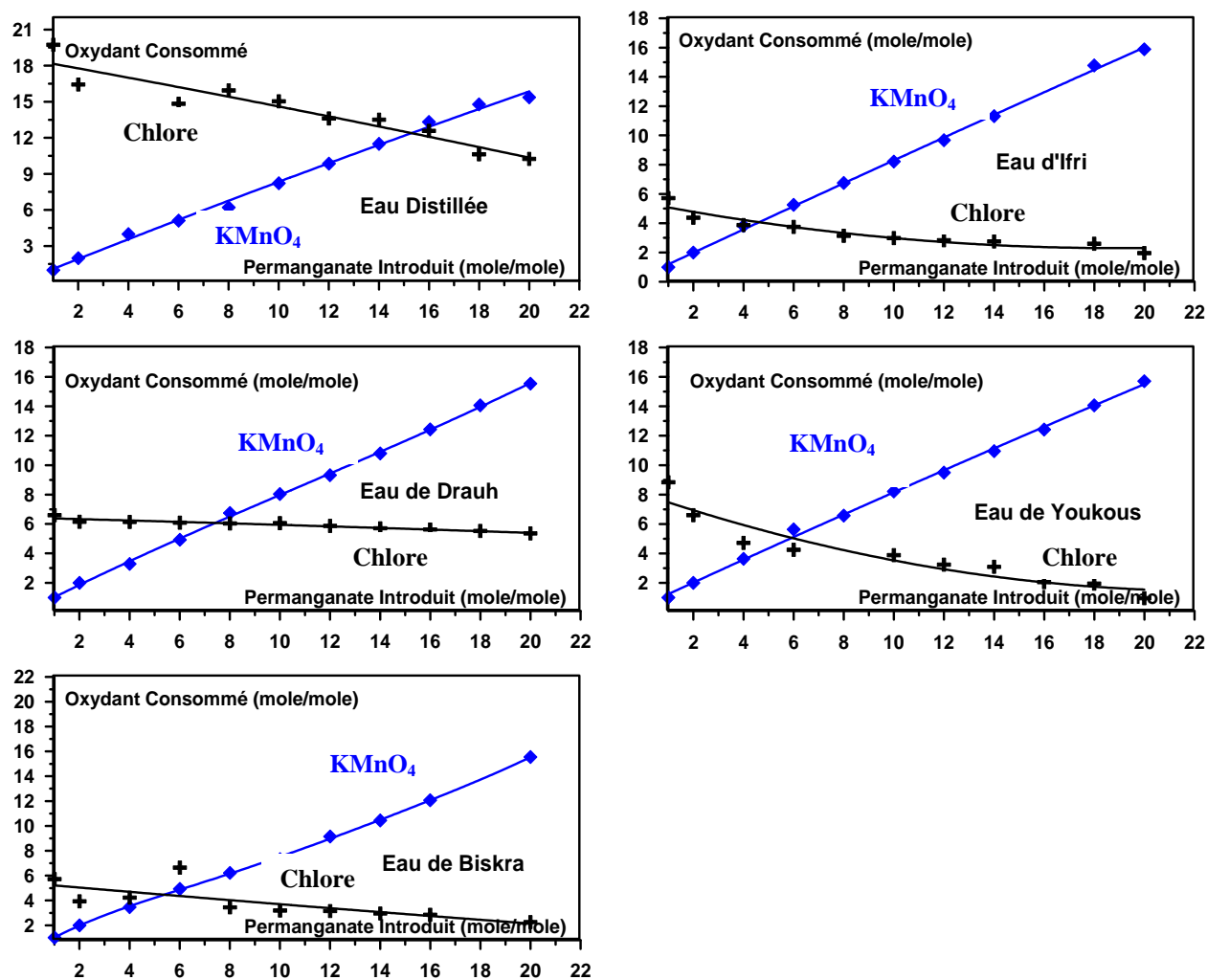


Figure 3: Influence du taux de préoxydation de l'alanine par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.
 $[\text{Alanin}] = 10^{-5} \text{ mole/l}$; $T_{\text{KMnO}_4} = 2 \text{ h}$; $T_{\text{Cl}_2} = 24 \text{ h}$; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

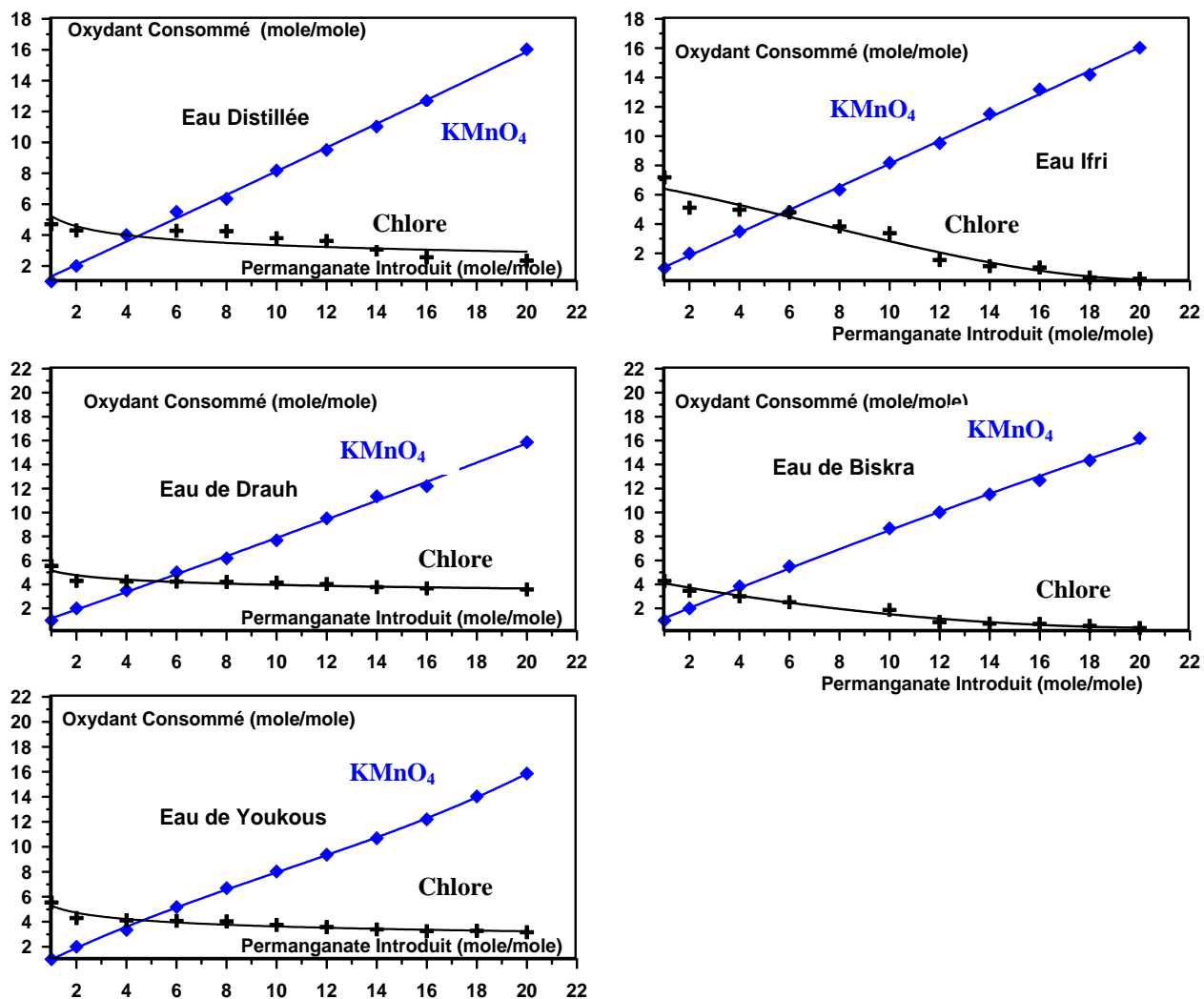


Figure 4: Influence du taux de préoxydation de la phénylalanine par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.
 $[\text{Phénylalanine}] = 10^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

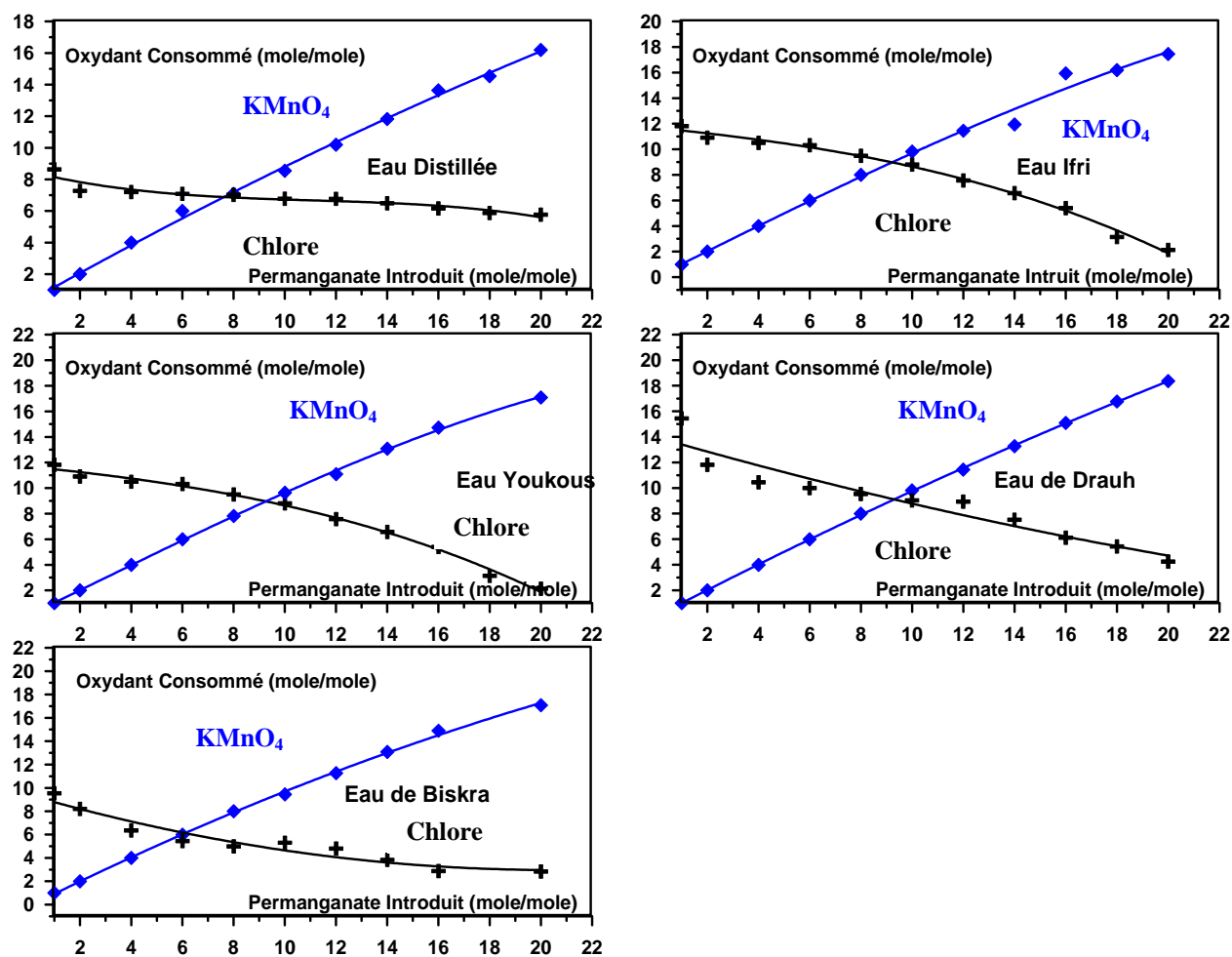


Figure 5: Influence du taux de préoxydation de la tyrosine par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.
 $[\text{Tyrosine}] = 10^{-5}$ mole/l; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

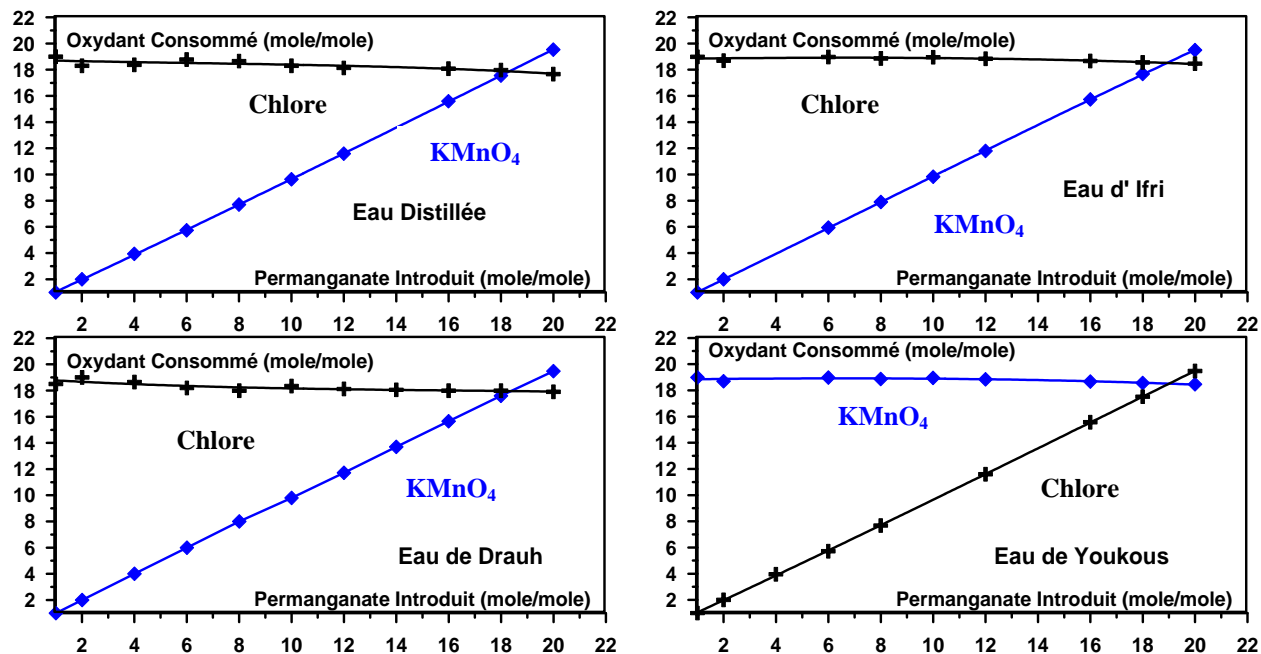


Figure 6: Influence du taux de préoxydation de l'uracile par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.
 $[\text{Uracile}] = 10^{-5}$ mole/l; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

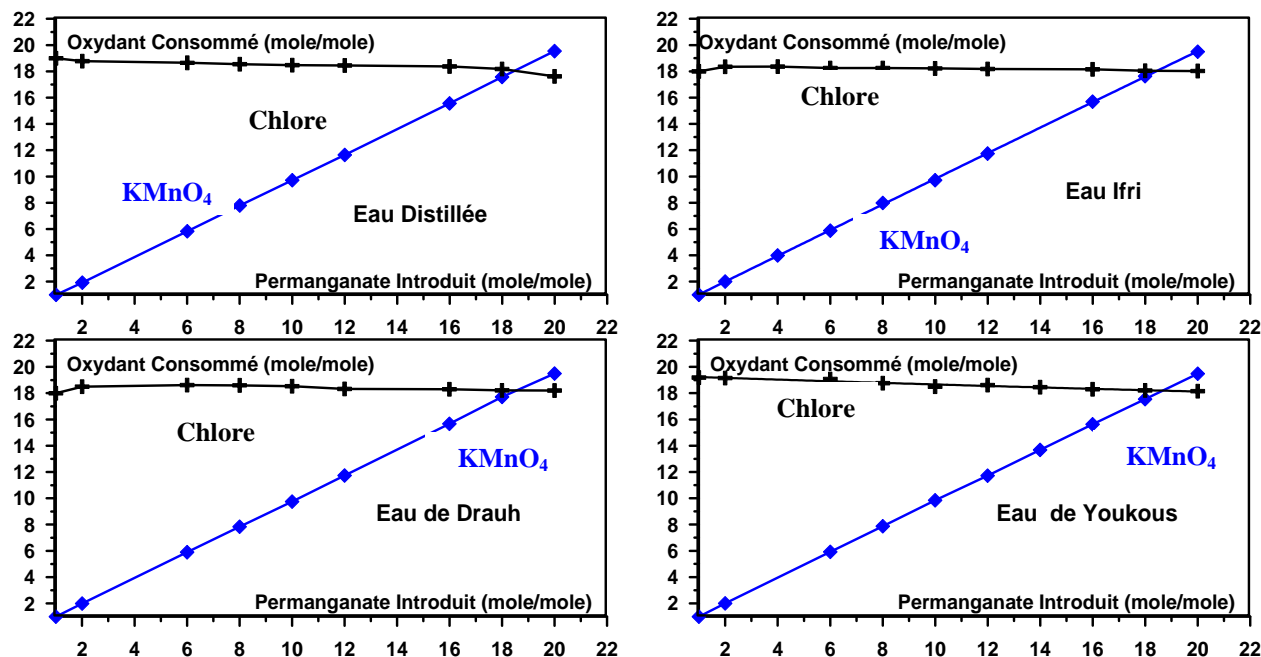


Figure 7: Influence du taux de préoxydation de la cytosine par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.
 $[\text{Cytosine}] = 10^{-5}$ mole/l; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

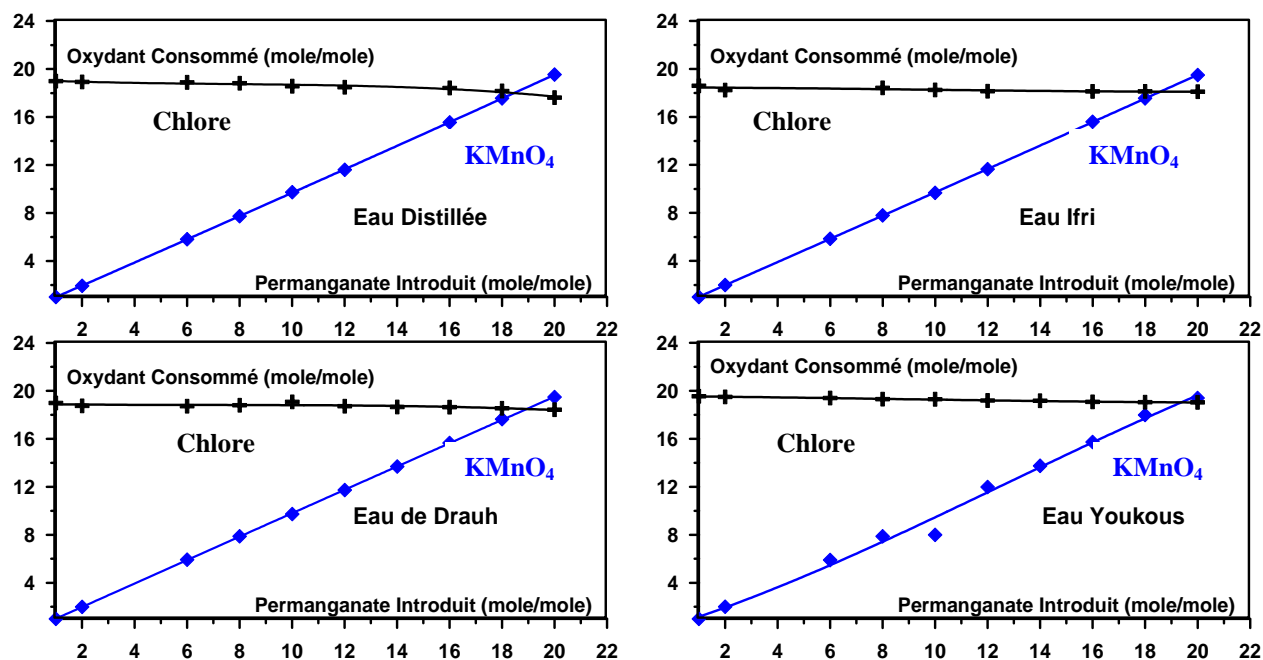


Figure 8: Influence du taux de préoxydation de la guanine par le KMnO₄ sur l'évolution de la consommation en KMnO₄ et en chlore.

[Guanine] = 10⁻⁵ mole/l; T_{KMnO₄} = 2 h; T_{Cl₂} = 24 h; r = 20

◆ KMnO₄ consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO₄

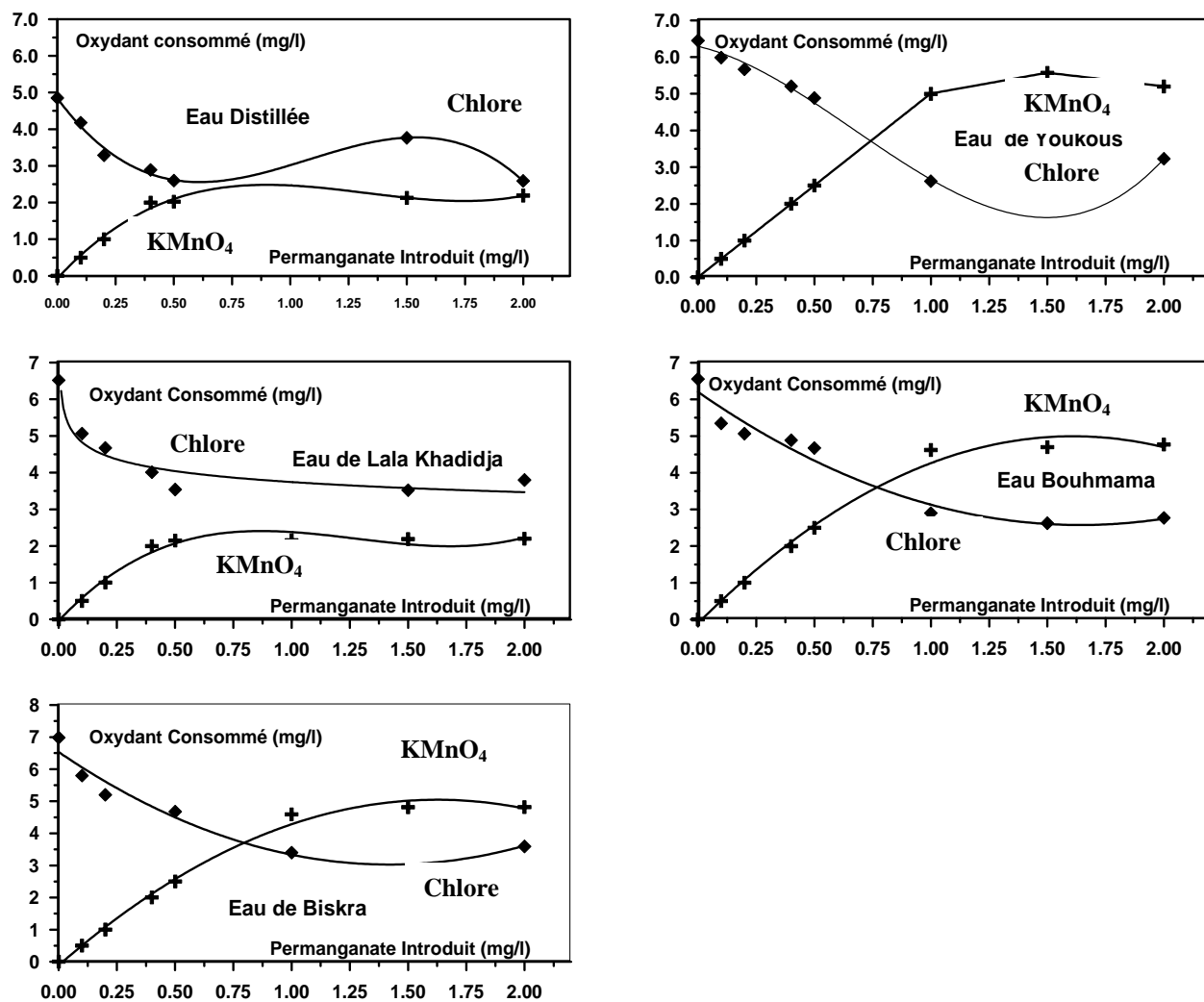


Figure 9: Influence du taux de préoxydation des substances humiques par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

$[\text{SH}] = 5 \text{ mg/l}$; $T_{\text{KMnO}_4} = 2 \text{ h}$; $T_{\text{Cl}_2} = 24 \text{ h}$; $m = 2$

+ KMnO_4 consommé avant chloration, ◆ Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

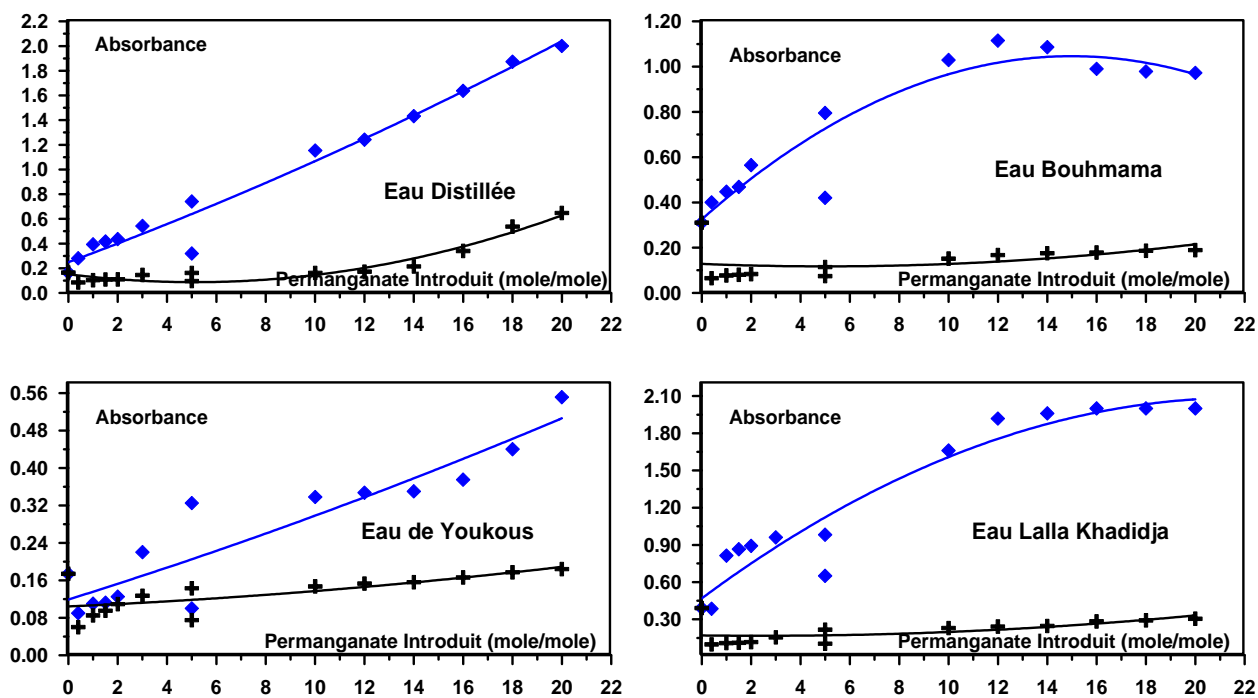


Figure 10 : Effet du taux de préoxydation du phénol au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Phénol}] = 1,06410^{-4}$ mole/l; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

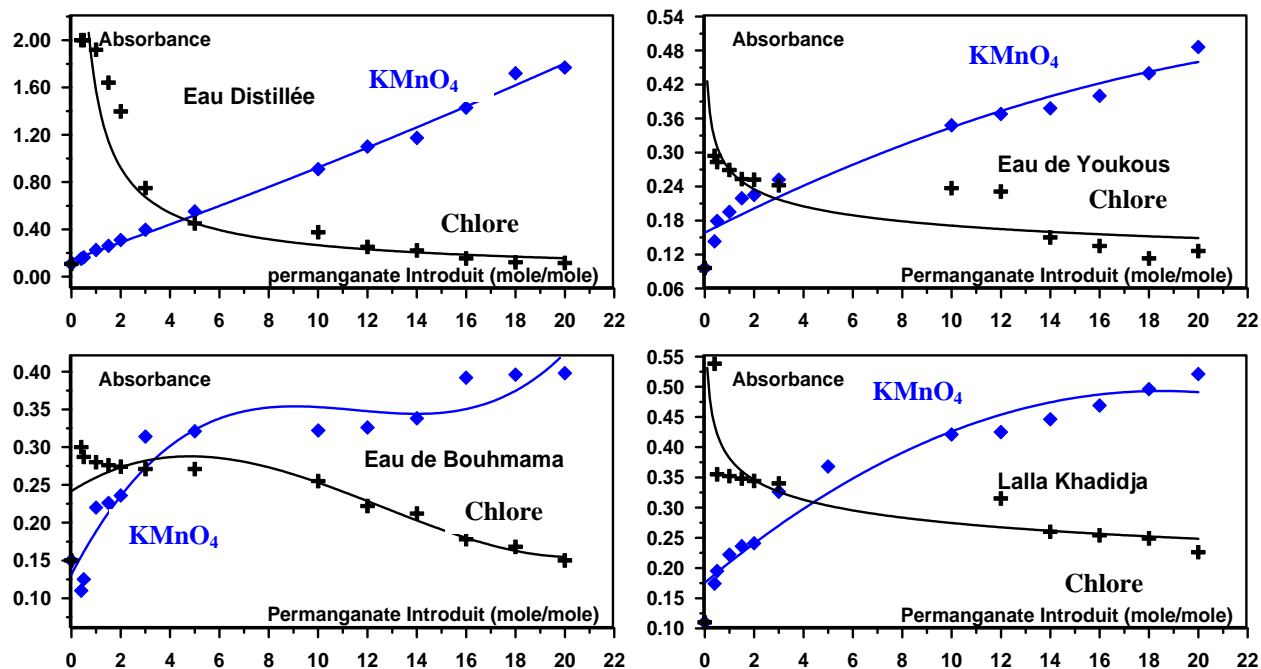


Figure 11 : Effet du taux de préoxydation du résorcinol au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{résorcinol}] = 9,0810^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

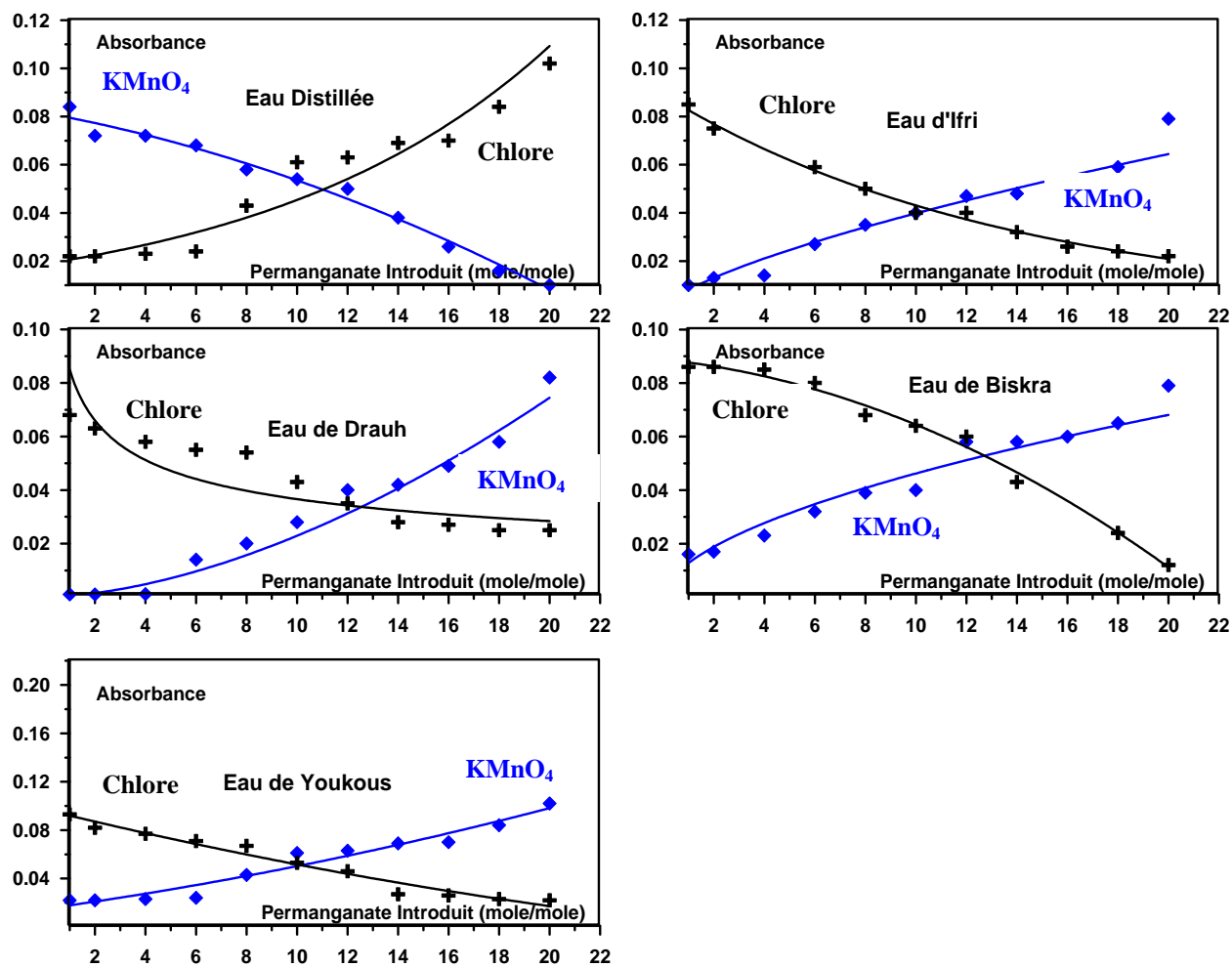


Figure 12 : Effet du taux de préoxydation de l'alanine au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Alanine}] = 10^{-5}$ mole/l; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

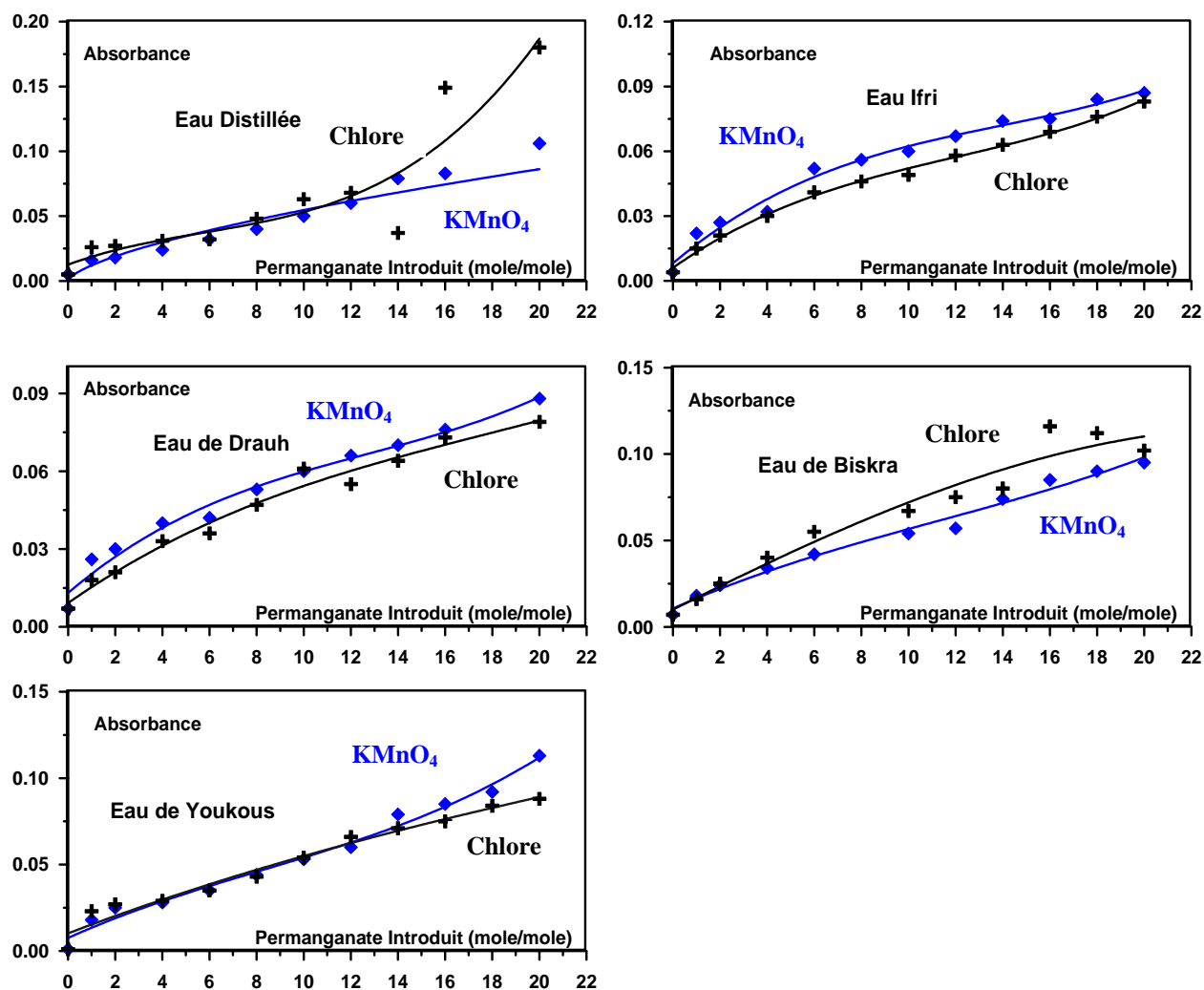


Figure 13 : Effet du taux de préoxydation de la phénylalanine au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Phénylalanine}] = 10^{-5} \text{ mole/l}$; $T_{\text{KMnO}_4} = 2 \text{ h}$; $T_{\text{Cl}_2} = 24 \text{ h}$; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

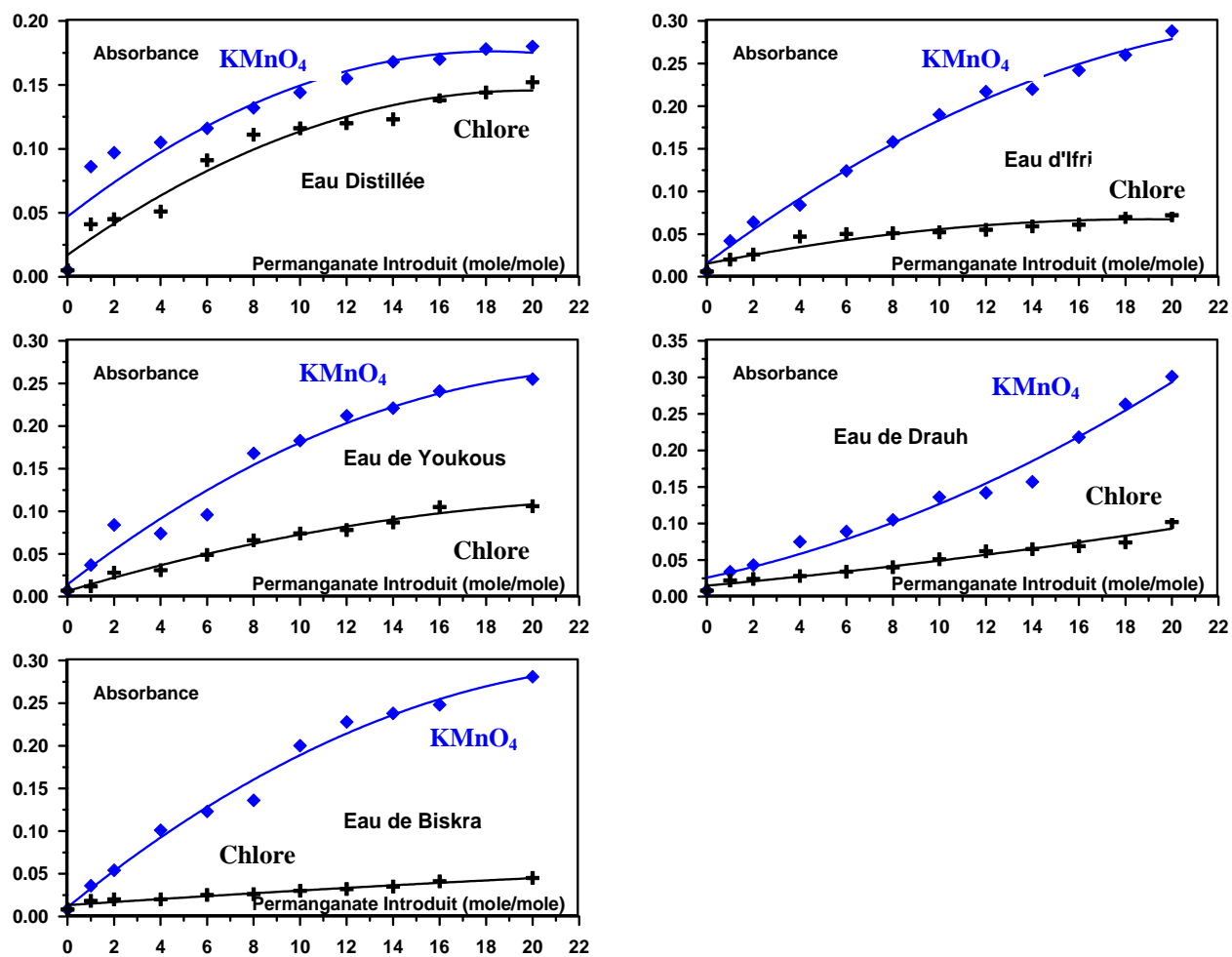


Figure 14 : Effet du taux de préoxydation de la tyrosine au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Tyrosine}] = 10^{-5}$ mole/l; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

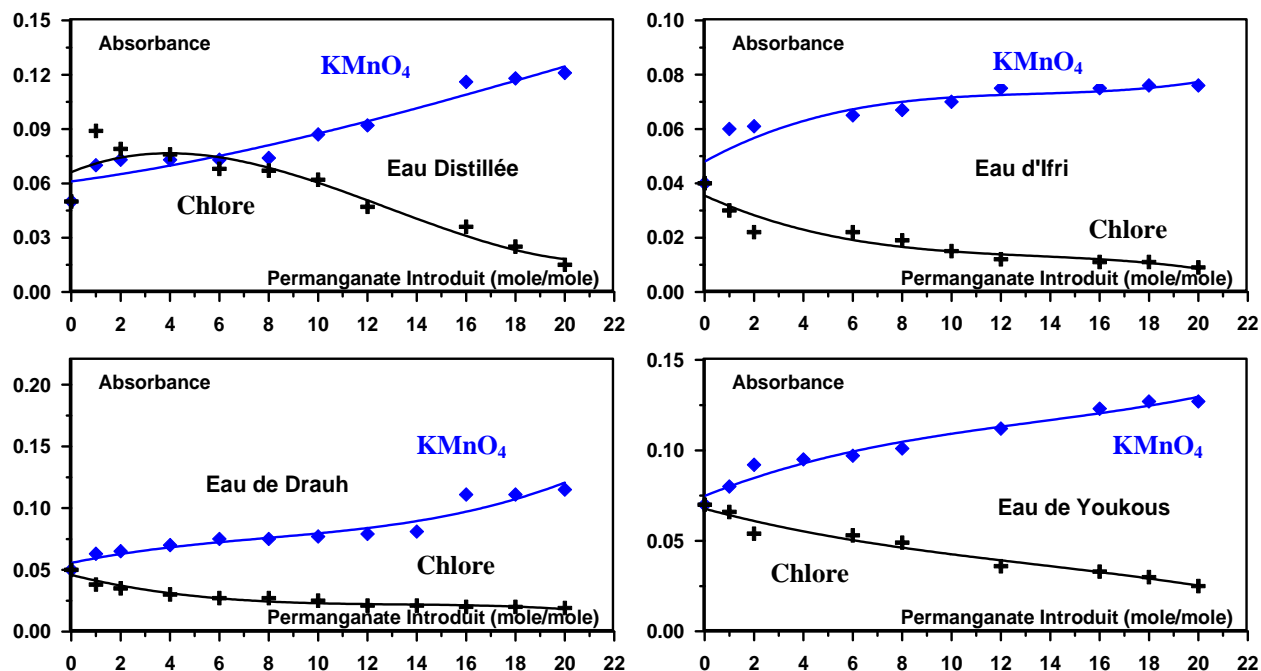


Figure 15 : Effet du taux de préoxydation de l'uracile au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Uracile}] = 10^{-5}$ mole/l; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

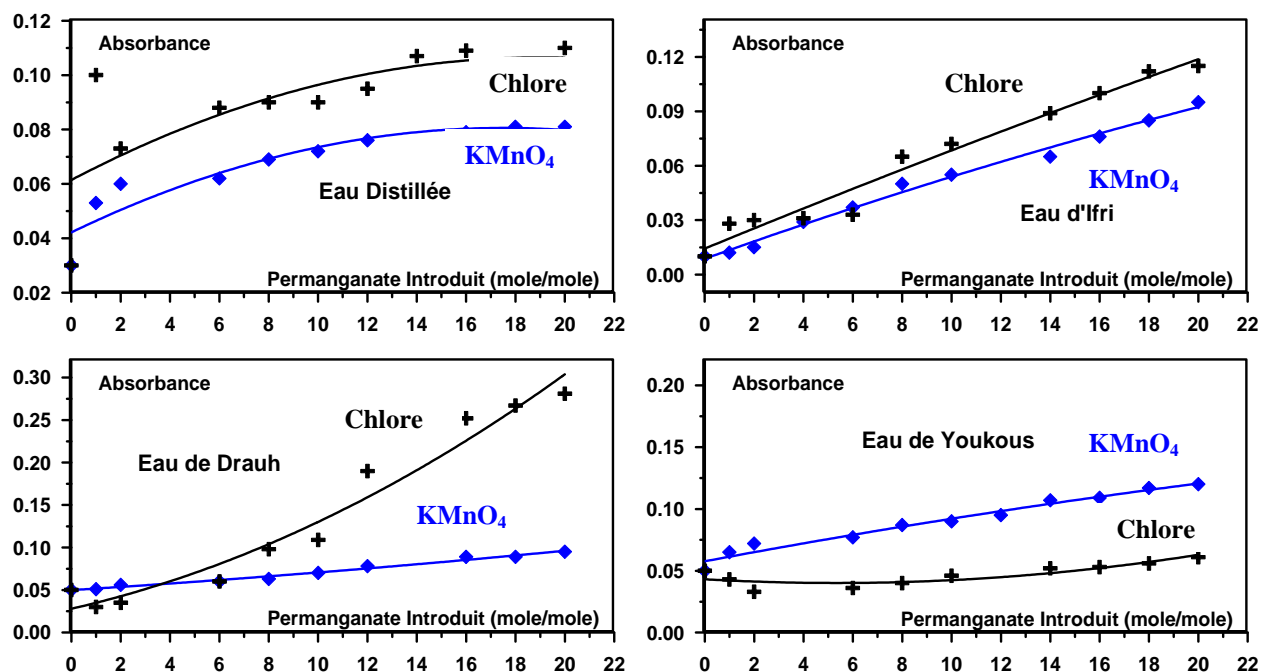


Figure 16 : Effet du taux de préoxydation de la cytosine au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Cytosine}] = 10^{-5}$ mole/l; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

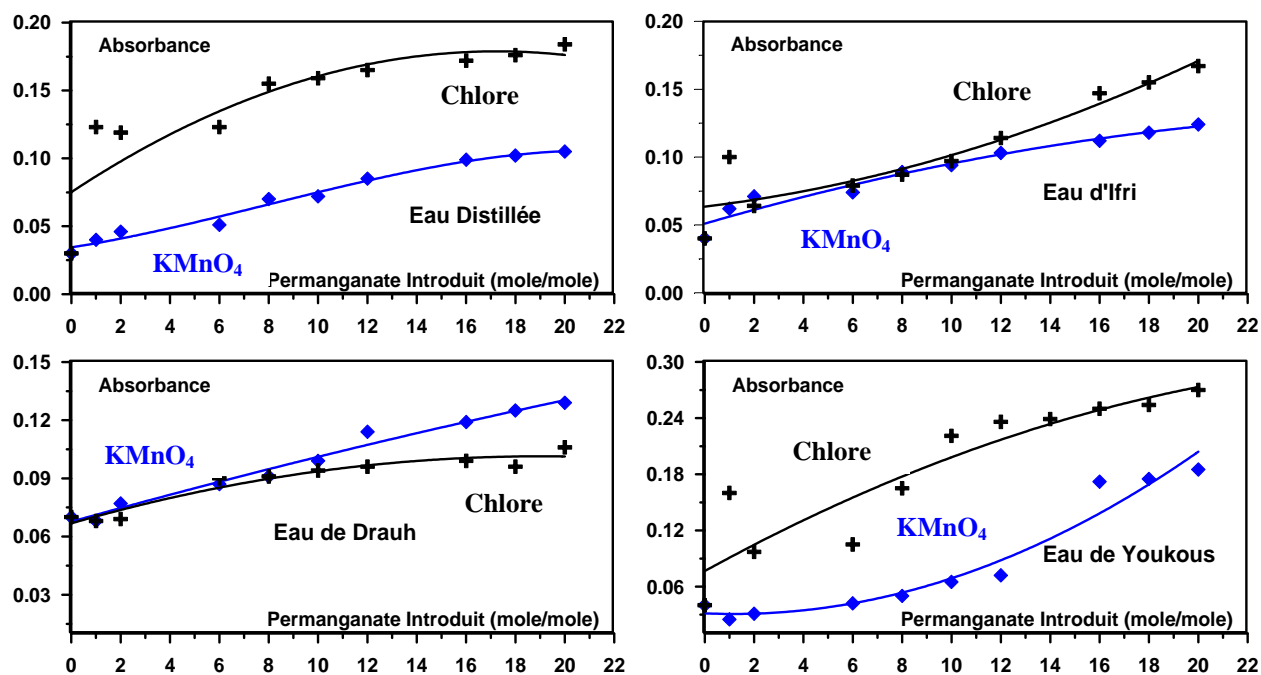


Figure 17: Effet du taux de préoxydation de la guanine au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Guanine}] = 10^{-5}$ mole/l; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

- **Achour, S. (1992)**, La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, Thèse de Magister, ENP, Alger.
- **Achour, S., Moussaoui, K. (1993)**, La chloration des eaux de surface Algériennes et son incidence sur la formation des composés organohalogénés, Environ. Tech., 14, 885-890.
- **Achour, S. (2001)**, Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie.
- **Achour, S., Guergazi, S. (2002)**, Incidence de la minéralisation des eaux Algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, Rev. Sci. Eau, 15, (3), 649-668.
- **Achour, S., Afoufou, F., Guergazi, S. (2002)**, Incidence de paramètres réactionnels sur l'oxydation des substances humiques par le chlore et le permanganate de potassium, LARHYSS Journal, 1, 97-106.
- **Achour, S., Guergazi, S. (2003)**, Effet de sels métalliques sur la chloration de substances humiques en eau distillée, LARHYSS Journal, 2, 105-113.
- **Achour, S. (2005)**, Les trihalométhanes dans les eaux de surface chlorées Algériennes, Deuxième congrès Méditerranéen (Watmed 2), "Ressources en eau dans le bassin méditerranéen", Marrakech Maroc.
- **AFNOR. (1987)**, Essais des eaux ; dosage du chlore libre et du chlore total méthode colorimétrique à la N, N-diethyl-phénylène-1,4 diamine. Norme Française, NFT 90-038.
- **Agbekodo, M.K.A. (1994)**, Elimination par nanofiltration des composés organiques d'une eau de surface prétraînée – Caractérisation du carbone organique dissous avant et après nanofiltration. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- **AGHTM. (1981)**, Points de repère sur la désinfection des eaux, E.d. Cahiers de l'AGHTM, France.
- **Allinger, N., L., Cava, M. P., De Jongh, D. C., Johnson, C. R., Lebel, N. A., Stevens, C. L. (1971)**, Organic chemistry, Work publishers Inc., New York.
- **Alouini, Z. (1987)**, Contribution à l'étude des réactions du chlore avec les principales molécules azotées contenues dans les eaux. Thèse de Doctorat, Université de Rennes I N° d'ordre 70.
- **Alouini, Z., Seux R. (1987)**, Cinétiques et mécanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides aminés lors de la désinfection des eaux, Wat. Res, Eau, 21, (3), 335-343.
- **APHA. (1992)**, Standard methods for the examinations of water and wastewater, 18th Ed, Washington D.C, American Public Health Association.
- **Arnaud, P. (1983)**, Cours de chimie organique, 13^{ème} édition, Bordas, Paris.
- **Bacha, M., Achour, S., Guergazi, S. (2004)**, Chloration des bases puriques et pyrimidiques dans les eaux minéralisées. Colloque International « Terre et Eau » Université Badji Mokhtar Annaba. Département de Géologie.
- **Banerjea, R. (1950)**, The use of potassium permanganate in the disinfection of water, Ind. Med. Gaz, 85, 214-219.
- **Beaudry, J. P. (1984)**, Traitement des eaux, Edition LeGriffon d'ARGILE. Inc Québec.
- **Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J. (1974)**, Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography, J. Am. Water. Works. Assoc, 66, 739-744.
- **Betty, M., JY, S. WU. (1985)**, Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation, Water Res, 19 (3), 309-314.
- **Benabdesselam, H., Poncin, J., Martin, G. (1990)**, Inactivation of E. Coli suspension by chlorine: Implication of chlorination of α -amino acids and uracil. Water chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Science Publishers, Inc., 6, 783-794.
- **Chapman, A.L.P., Hampton, M.B., Senthilmohan, R., Winterbourn, C.C., Kettle. A.J. (2002)**, Chlorination of bacterial and neutrophil proteins during phagocytosis and killing of staphylococcus aureus, Journal of Biological Chemistry 277, (12), 9757-9762

- **Christman, R.F., Johnson, J. D., Norwood, D.L., Liao, W.T., Hass, J.R., Pfaender, F.K., Webb, M.R., Bobenrieth, M.J. (1981)**, Chlorination of aquatic humic substances. US Environmental Protection Agency, Municipal Environmental Research, Laboratory, Cincinnati, Ohio, (EPA- 600/S2-81-016).
- **Cleasby, J. L., Baumann, E. R., Black, C. D. (1964)**, Effectiveness of potassium permanganate for disinfection, *J. AWWA*, 56, 466- 474.
- **Colthurst, J. M., Singer, P. C. (1982)**, Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption. *J. Am. Water Works. Ass*, 74 (2) 78-83.
- **CRC. (1990)**, Handbook of chemistry and physics, seventy-first edition. D. L. Lide (editor), CRC, Press, Boca Raton, FL.
- **Croué, J.P. (1987)**, Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Docteur d'Université, Poitiers, France.
- **Degrémont. (1989)**, Mémento technique de l'eau, 9^{ème} édition, Ed. Lavoisier, Paris.
- **De Laat, J., Merlet, N., Doré, M. (1982)**, Chloration de composés organiques: Demandes en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de THM, *Wat. Res.*, 16, 1437-1450.
- **Dennis, W.H., Olivieri, V.P., Kurse, CW (1978)**, Mechanism of disinfection: incorporation of Cl-36 into F2 virus, *Wat. Res.*, 13, 363-369.
- **Desjardins, R. (1997)**, Le traitement des eaux, 2^{ème} édition, Ed. de l'école polytechnique de Montréal, Québec.
- **Dukan, S., Touati, D. (1996)**, Hypochlorous acid stress in *Escherichia coli*: Resistance, DNA damage, and comparison with hydrogen peroxide stress. *J. Bacteriol*, 178, 6145-6150.
- **Doré, M. (1989)**, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed Lavoisier, Paris.
- **Dossier Berne, F., Panais, B., Merlet, N., Cauchi, B., Legube, B. (1994)**, Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement, *Environ. Technol*, 15, (10), 901-916.
- **Dossier Berne, F., Merlet, N., Cauchi, B., Legube, B. (1996)**, Evolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable: Corrélations avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme, *Rev. Sci. Eau*, 115-133.
- **Drabik, G., Naskalski, J.W. (2001)**, Chlorination of N-acetyltyrosine with HOCl, chloramines, and myeloperoxidase- hydrogen peroxide-chlorine system, *Acta Biochimica Polonica*, 48, (1), 271-275.
- **Ellis, K.V. (1991)**, Water disinfection: A review with some consideration of the requirements of the third World, *Crit. Rev. Environ. Control*, 20, (5), 341-407.
- **El Morer, A. (1992)**, Contribution à l'étude cinétique de la chloration des acides aminés libres et combinés, Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Tétouan, Maroc.
- **EPA. (United States Environmental Protection Agency). (1999)**, Alternative disinfectants and oxidants. Guidance manual, Chapter 5, 1-15.
- **Fielding, M. (1996)**, La désinfection, ses sous produits et leur contrôle. *TSM l'eau*, 7, 524- 529.
- **Ficek, K. J., Boll, J. E. (1980)**, Potassium permanganate: An alternative to prechlorination, *Aqua*, 7, 153-156.
- **Gillis, A. (2001)**, Livre bleu, Fédération Belge du secteur de l'eau, Belgaqua.
- **Gillian, L.R., Filaderil, H.A., McIntyre, A.E., Graham, N.J.D., Perry, R. (1988)**, Isolation and identification of reaction products arising from the chlorination of cytosine in aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, 22, (12), 1425-1429.
- **Gonzalez, A.C., Olson, T.M., Rebenne, L.M. (1996)**, Aqueous chlorination kinetics and mechanism of substituted dihydroxy-benzenes. In R.A. Minear and G.L. Amy (Eds),

- Water Disinfection and Natural Organic Matter: Characterization and Control. Chicago: American Chemical Society, 48-62.
- **Gould, J.P., Hay, T.R. (1982)**, The nature of the reactions between chlorine and purine and pyrimidine bases: Products and kinetics, *Wat. Sci. Tech.*, 14, Capetown, 629-640.
 - **Guergazi, S., Achour, S. (1996)**, Action du chlore sur les composés organiques et incidence de la minéralisation d'une eau de surface, 1^{er} séminaire maghrébin sur l'eau, Tizi-Ouzou.
 - **Guergazi, S. (1998)**, Chloration de la matière organique et incidence de la composante minérale des eaux de surface, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
 - **Guergazi, S., Achour, S. (1998)**, Effet des chlorures et des sulfates sur la chloration de la matière organique, 3^{ème} séminaire national sur l'hydraulique, Université Mohamed Khider Biskra.
 - **Guergazi, S., Achour, S. (2004)**, Incidence de la minéralisation des eaux sur la chloration de quelques acides aminés, Séminaire International : Eau et risque dans le contexte saharien, Université de Laghout, Algérie.
 - **Guergazi, S., Achour, S. (2005)**, Effet des paramètres réactionnels sur la chloration des acides aminés dans les eaux naturelles, Deuxième congrès Méditerranéen (Watmed 2), "Ressources en eau dans le bassin méditerranéen", Marrakech Maroc.
 - **Groupe scientifique sur l'eau. (2002)**, Trihalométhanes, Dans fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine, Institut national de santé publique du Québec, 1-11.
 - **Groupe scientifique sur l'eau. (2004)**, Cyanobactéries et cyanotoxines (eau potable et eaux récréatives), Dans fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine, Institut national de santé publique du Québec, 1-18.
 - **Hakckspill, L., Besson, A., Harold, A. (1964)**, Chimie minérale, Presses Universitaires de France, Paris, 1.
 - **Hames, B.D., Hooper, N.M., Houghton, J.D. (2000)**, L'Essentiel en biochimie, Port Royal Livres, Paris.
 - **Hazen, S.L., Heinecke, J.W. (1997)**, 3-Chlorotyrosine, a specific marker of myeloperoxidase-catalyzed oxidation, is markedly elevated in low density lipoprotein isolated from human atherosclerotic intima. *J. Clin. Invest.* 99, 2075-2081.
 - **Heller, J.I., Crowley, J.R., Hazen, S. L., Salvay, D. M., Wagner, P., Pennathur, S. (2000)**, Phydroxyphenylacetaldehyde, an aldehyde generated by myeloperoxidase, modifies phospholipids amino groups of low density lipoprotein in human atherosclerotic intima, *J. Biol. Chem.*, 275, 9957- 9962.
 - **Horth, H. (1991)**, Identification of mutagens in drinking water, WRc Report 2489 DoE, WRc Medmenham.
 - **Hudlicky. M. (1990)**, Oxidations in organic chemistry; ACS Monograph 186: Washington, p 169.
 - **Hureiki, L. (1993)**, Etude de la chloration et de l'ozonation d'acides aminés libres et combinés en milieu aqueux dilué, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
 - **Hureiki, L., Croué, J.P. (1997)**, Identification par couplage CG/SM des sous -produits de chloration de deux acides aminés libres, la proline et la méthionine, *Rev. Sci. Eau*, 10, (2), 249-264.
 - **Ishikawa, T., Sato, T., Ose, Y., Nagase, H. (1986)**, Reaction of chlorine and bromine with humic substance, *The Science of the total Environ*, 54, 185- 194.
 - **Iqbal, R., Ebrahim, S., Ziaulhaq. M. (1997)**, Somme oxidation reactions of isomeric pyridinecarboxylic acid hydrazides. *Turkish J. Chem*, 21, 200-208.
 - **Jadas-Hécart, A. (1989)**, Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable, Modélisation et identification des précurseurs organiques, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.

- **Jadas-Hécart, A., El Morer, A., Stitou, M., Bouillot, P., Legube, B. (1992)**, Modélisation de la demande en chlore d'une eau traitée, *Wat. Res.*, 26, (8), 1073-1084.
- **Kantouch, A., Abdel Fatteh, A.S. (1971)**, Action of sodium hypochlorite on α -amino acide, *Chem. Zvesti*, 25, 222.
- **Kettle, A. J. (2000)**, Neutrophils convert tyrosin residues in albumin to chlorotyrosine. *FEBS lett.*, 379, 103- 106.
- **Knocke, W.R., Van Benschoten, J.E., Kearney, J.E., Rekhov, D.A. (1990)**, Alternative oxidants for the removal of soluble iron and manganese, Ed. AWWA Research Fndation, 132-142, U.S.A.
- **Kolpin, D. W., Furlong, E.T., Meyer, M., Thurmaun, E. M., Zaugg, S. D, Barber, L. B., Buxton, H. T. (2002)**, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999- 2000; A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol*, 36, 1202- 1211.
- **Laha, S., Luthy, R. G. (1990)**, Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol*, 24, 363-373.
- **Lalande, J., Le Meur, M. (1997)**, Chimie organique: Cours avec exercices résolus, SPEPC, Série Jean Le Hir, Masson, Paris.
- **Laferrière, M., Levallois, P., Gingras, S. (1999)**, La problématique des trihalométhanes dans les réseau d'eau potable s'alimentant en eau de surface dans le Bas St- Laurent. *Environnement*, 38-43.
- **Leclerc, H. (2003)**, Y'a – t-il des désinfections bactériennes opportunistes transmises par les eaux d'alimentation ? *Journal Européen d'Hydrologie*, tome 34, fasc. 1, 11-44.
- **Le Cloirec, C.R. (1984)**, Analyse et évolution de la micropollution organique azotée dans les stations d'eau potable, Effet de la chloration sur les acides aminés, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Rennes I, France.
- **Lefebvre, E. (1995)**, Etude par des paramètres globaux de la matière organique d'eaux brutes et clarifiées, *Rev. Sci. Eau*, 8, (1), 125-150.
- **Legube, B., Xiong, F., Croué, J.P., Doré, M. (1990)**, Etude sur les acides fulviques Extraits d'eaux superficielles francaises: Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore, *Rev. Sci. Eau*, 3, (4), 399-424.
- **Legube, B. (1996)**, Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide Technique, Agence de l'eau Loire-Bretagne, France.
- **Le Strat, R. (1994)**, Comparaison des pouvoirs stérilisants du permanganate de potasses et de l'eau de javel a l'égard d'eaux contaminées, *Ann. Hygiène*.
- **Levallois, P. (1997)**, Qualité de l'eau potable et trihalométhanes, *Bulletin d'information en santé environnementale*, 8 (6), 1-4.
- **Lévesque, B., Ayotte, P., Tardif, R., Ferron, L., Schlouch, E., Gingras, G., Levallois, P., Dewailly, E.(2002)**, Cancer risk associated with household exposure to chloroform, *Journal Toxicol Environ Health A*, 65, (7), 489-502.
- **Li, H., Lee, L.S., Schulze. D. G., Guest, C. A. (2003)**, Role of soil manganese in the oxidation of aromatic amines. *Environ. Sci. Technol*, 37, 2686-2693.
- **Liu, C., Huang, P. M. (2001)**, The influence of catechol humification on surface properties of metal oxides, (*Humic Substances*). *Spec. Publ.- R. Soc. Chem*, 237, 253-270.
- **Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J. (1997)**, Brock biology of microorganisms. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.
- **Masschelein, W. J. (1997)**, Utilisation du permanganate de potassium dans le traitement des eaux, *Tribune de l'eau*, 589, (5), 1-55.
- **Marin Galvin, R. (1996)**, Reducción de materias organics y subproductos de desinfección en aguas de consumo mediante permanganato potásico, *Tecnología del Agua*, 157, 48-55.

- **Martin, B. (1995)**, La matière organique naturelle dissoute des eaux de surface: Fractionnement, caractérisation et réactivité. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- **Martin, B., Croué, J.P., Lefebvre, E., Legube, B. (1997)**, Distribution et caractérisation de la matière organique dissoute d'eaux naturelles de surface, *Wat. Res*, 31, (3), 541-553.
- **Mathieu, J., Panico, R. (1972)**, Mécanismes réactionnels en chimie organique, Edition Hermann, Paris.
- **Merakeb, F., Hadid, M. (1991)**, Contribution à la recherche et la régulation du taux de chlore chez l'abonné de Tizi-Ouzou. Thèse T.S Chimie Industrielle, Tizi-Ouzou, Algérie.
- **Merlet, N., De Laat, J., Doré, M. (1982)**, oxydation des bromures au cours de la chloration des eaux de surface, Incidence sur la production de composés organohalogénés, *Rev. Sci. Eau*, 1, 215-231.
- **Merlet, N. (1986)**, Contribution à l'étude du mécanisme de formation des THM et des TOX non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Thèse de Doctorat Es-Sciences physiques, Université de Poitiers, France.
- **Millis, J., Bull, R.J., Cantor, K. P., Rrif, J., Hrudey, S. E., Huston, P. (1998)**, Workshop report. Health risks of drinking water chlorination by products: Report of an expert working group, *Chronic Dis Can*, 19, 91- 102.
- **Minear, R., Gary, L. A. (1996)**, Water disinfection and natural organic matter: History and Overview. In R.A. Minear et G.L.Amy (Eds), *Water disinfection and natural organic matter: Characterization and control*. Chicago: American, Chemical Society.
- **Montiel, A.D., Gatel, D.Y., Levi, Y.p., Boudouresque, P., Leger, G., Lefebvre, E., Magnin, N. (1996)**, Maîtrise de la désinfection de l'eau et des sous – produits de désinfection, *TSM* 7,(8), 516-523.
- **Morris, R.D., Audet, A.M., Angelillo, I.F. (1992)**, Chlorination, chlorination by-products and cancer: A meta-analysis, *Am. J. Public Health*, 82, (7), 955-963.
- **Murray, J. W. (1974)**, Surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface. Sci*, 46, 357-371.
- **N' Diongue, S., Desjardins, R., Lafrance, P. (1990)**, Effet de la préoxydation à l'ozone ou au bioxyde de chlore sur la qualité de l'eau potable, *Rev. Sciences et techniques de l'eau*, 8, 267- 272.
- **Noack, M.G., Doerr, R.L. (1978)**, Reaction of chlorine, chlorine dioxide and mixture with humic acid: An interim report in water chlorination, *Environ. Impact and Health Effects*, R.C.Jolley Ed., Ann Arbor science publishers, 2, 48-58.
- **Organisation mondiale de la santé. (1993)**, Recommandations pour la qualité de l'eau potable, Genève.
- **Organisation mondiale de la santé. (2000)**, Trihalométhanes, In directives de qualité pour l'eau de boisson, Volume 2- Critères d'hygiène et documentation à l'appui, Genève, 913-939.
- **Patton, W., Bacon, V., Duffield, A. M., Halperm, B., Hoyano, Y., Pareira, W., Lederberg, J. (1972)**, Chlorination studies. I. The reaction of aqueous hypochlorous acid with cytosine, *Biolochem, Biophys. Res. Commun*, 48, 880- 884.
- **Peter, N. C., Anthony, D. S. (2002)**, *Biochimie illustrée*, Editions Maloine, Paris.
- **Posselt, H. S., Anderson, F. J., Webber, W. J. (1967)**, The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. Presented at meeting of water, air, and waste chemistry division, American chemical society, Bar Harbor, FL, April.
- **Qualls, R. C., Johnson, J. D.(1983)**, Kinetics of the short term consumption of chlorine by fulvic acid, *Environ. Sci. Technol*, 17, 692- 698.
- **Reckhow, D.A. (1984)**, Organic halide formation and the use of preozonation and alum coagulation to control organic halide precursors, Ph. D. Thesis, Department of Environmental Sciences and Engineering, Chapel. Hill, N.C.

- **Reckhow, D.A., Singer, P. C., Malcom, R. L. (1990)**, Chlorination of humic materials: By products formation and chemical interpretations. *Environ. Sci. Technol*, 11, 478-482.
- **Reinhard, M., Stumm, W. (1980)**, In water chlorination, *Environmental Impact and Health Effect*, R.L0 Jolley, Ed. Ann Arbor Science Publishers, 3, 209-218.
- **Rejeseck, F. (2002)**, Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques, Série Sciences et techniques de l'environnement, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, Bordeaux.
- **Roberts, J. D., Caserio, M. C. (1968)**, Chimie organique moderne, Ediscience, Paris.
- **Rodier, J. (1996)**, L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} édition, Ed. DUNOD, Paris.
- **Rook, J. J. (1974)**, Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *J. Water. Treat. Exam*, 23, 234- 243.
- **Rook, J.J. (1980)**, Possible pathways for the formation of chlorinated degradation products during chlorination of humic acids and resorcinol. In *Water chlorination: Environ. Impact. And health effects*. R.L.Jolley, Ed.(Ann Arbor Science Publishers), 3, 85- 98.
- **Santé Canada. (2003)**, Trihalométhanes, Institut national de santé publique du Québec, 1-11, Canada.
- **Saunier, B. (1976)**, La cinétique de la chloration au point de rupture, Application à l'élimination de l'ammoniaque des eaux potables et des eaux usées, *L'eau et l'industrie*, 8, 1-77.
- **Saunier, B., Selleck, R. E.(1979)**, The kinetic of break-point chlorination in continuous flow systems, *J.Am.Water Works.Ass*, 7, (3), 164-172.
- **Scharfenaker, M. A. (2001)**, USEPA offers first glimpse of stage 2 D/DBPR, *journal of the american Water Works Association*, 93, (12), 20-34.
- **Shaabani, A., Lee, D. G. (2001)**, Solvent free permanganate oxidations, *Tetrahedron Letters*, 42, 5833-5836.
- **Shang, C., Gong, W.L., Blatchley, E.R. (2000)**, Breakpoint Chemistry and volatile by product formation resulting from chlorination of model organic-N compounds, *Environ. Sci. Tech.*, 34, 1721-1728.
- **Shang, C., Blatchley, E.R. (2001)**, Chlorination of pure bacterial cultures in aqueous solution, *Wat. Res.* 35, (1), 244-254.
- **Singer, P. C., Borchardt, J. H., Colthurst, J. M. (1980)**, The effects of permanganate pretreatment on trihalomethane formation in drinking water, *J.AWWA.* 72 (10), 573-578.
- **Singer, P. C. (1991)**, Research needs for alternative oxidants and disinfectants, Presented at the annual AWWA Conference, Philadelphia, 23- 27.
- **Stewart, R. (1965)**, Oxidation by permanganate in oxidation in organic chemistry, Academic Press, New York and London, 30.
- **Thurman, E.M., Malcom, R.L. (1981)**, Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials", Ed. By Christman, R.F. and Gjessing, E.T., Ann Arbor Science Publishers, Chap. 1, 1-23.
- **Thurman, E.M. (1985)**, Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters, Ed. By Nijhoff, M., Dr W. Junk Publishers, Dordrecht.
- **Tréhy, M. L. (1981)**, Detection, identification and quantitative analysis of dihaloacetonitriles in chlorinated naturel waters, *L. H. Keith Ed*, 2, 433- 452.
- **USEPA. (1998)**, National primary drinking regulations: Disinfectants and Disinfection by products, Final rural, In *Federal register*: 63:241:69389-69476.
- **Vaudrias, E.A., Rienhard, M. (1988a)**, Reactivites of hypochlorous and hypobromous acid, chlorine monoxide, hypobromous acidium ion, chlorine, bromine and bromine chlorine in electrophilic aromatic substitution reaction with p-xylene in water, *Environmental. Sci. Technol.*, 22, (9), 1049-1056.

- **Vaudrias, E.A., Rienhard, M. (1988b)**, A kinetic model for the halogenation of p-xylene in aqueous HOCl solutions containing Cl⁻ and Br⁻, *Environmental. Sci. Technol.*, 22, (9), 1056-1062.
- **Vella, P., (1996)**, Permanganate applications in wastewater treatment, Sixth International Symposium on Chemical oxidation at Vanderbilt University Nashville, 30-34.
- **Véronique, N. (2003)**, Méthode d'évaluation de l'exposition de la population française aux sous produits de la chloration de l'eau potable. Mémoire de l'école nationale de la santé publique, Paris.
- **Voss, S. A., Votapka, T., Bricker, C. (1980)**, Prechlorination treatment of water to reduce chloroform levels, *Wat. Res.*, 14, 921- 926.
- **Wagner, R. R. (1951)**, Studies on the inactivation of influenza virus. *Yale. J. Biol. Med.*, 288- 298
- **Walton, J., Labine, P., Reidies, A. (1991)**, The chemistry of permanganate in degradative oxidation, Proceeding of the first international symposium chemical oxidation: Technology for the nineties, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 20-22.
- **Watts, C.D., Crathorne, B., Fielding, M., Killops, S.D. (1982)**, Non volatile organic compounds in treated waters, *Environment. Health Perspectives*, 46, 87-99.
- **Webber, W. J., Jr., Posselt, H. S. (1972)**, Disinfection. Physicochemical processes in Water quality control. W. j. Webber (editor). John Wiley et Sons, New York.
- **Welch, W. A. (1963)**, Potassium permanganate in water treatment. *J. AWWA*, 55, 735-741.
- **White, G.C. (1972)**, Handbook of chlorination, Ed Van Nostrand, New York, Chap 1, 10.
- **White, G.C. (1992)**, Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 3rd ed, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York.
- **Winterbour, C. C. (2002)**, Biological reactivity and biomarkers of the neutrophil oxidant, hypochlorous acid, *Toxicology* 181-182, 223-227.
- **Wright, J.M., Schwartz, J., Vartiainen,T., Maki-Paakkanen, J., Altshul, L., Harrington, J.J., Dockery, D.W. (2002)**, 3-Chloro-4- (dichloromethyl)-5- hydroxyl-2(5H)-furanone (MX) and mutagenic activity in Massachusetts drinking water, *Environmental Health Perspect*, 110, (2), 157-164.
- **Xiong, F. (1990)**, Contribution à l'étude de l'ozonation des acides fulviques aquatiques, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- **Xu, X., Fresenmaier, C., Wiesel, C.P. (2001)**, Assessment of exposure to haloketones and halocetic acids in aerosols during showering In Microbial/disinfection by –products health effects symposium.
- **Yahya, M. T., Straub, T. M., Gerba, C. P. (1990a)**, Inactivation of poliovirus type 1 by potassium permanganate. University of Arizona Preliminary research report, Tucson, AZ.
- **Yahya, M. T., Landeen, L. K., Gerba, C. P. (1990b)**, Inactivation of legionella pneumophila by potassium permanganate, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 657- 662.
- **Young, J. S., Singer, P. C. (1979)**, Chloroforme formation in public water supplies: A case Study, *J. AWWA*, 71 (2), 87.
- **Zertal, A. (1994)**, Détermination du potentiel de formation des composés organochlorés da l'eau de la retenue de Hammam-Grouz. Mécanisme d'élimination des précurseurs de trihalométhanes (THM) par le permanganate de potassium. Thèse de Magister en Chimie, Université de Constantine, Algérie.
- **Zhang, H., Huang, C. H. (2003)**, Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2421-2430.
- **Zhang, H. (2004)**, Metal oxide-facilitated oxidation of antibacterial agents. Ph. D. thesis. Georgia Institute of Technology, School of Civil and Environmental Engineering, Atlanta, GA.

- **Zhang, H., Huang, C. H. (2005)**, Reactivity and transformation of antibacterial N-oxides in the presence of manganese oxide, *Environ. Sci. Technol*, 39, 593-601.

الهدف من هذا العمل هو دراسة مدى تفاعل جملة من المواد العضوية من المياه السطحية الموجهة للشرب، أثناء عملية الأكسدة بالكلور و البرمنغنات البوتاسيوم مع محاولة التعرف على مدى تأثير البنية المعدنية للمياه على هذه العملية تحت شروط تجريبية جد منتظمة (كمية الكلور و البرمنغنات البوتاسيوم، pH و مدة التفاعل).

كما يهدف عملنا إلى معرفة قدرة البرمنغنات البوتاسيوم في التقليل من الآثار السلبية على صحة الإنسان من عملية الأكسدة بالكلور وهذا بتزاوج الكلور مع البرمنغنات البوتاسيوم.

أكدت نتائج هذه الدراسة أن المواد العضوية لها قدرة كبيرة في التفاعل مع الكلور و البرمنغنات البوتاسيوم بالنسبة للماء المقطر والمياه المعدنية مهما كانت تركيبها، ومنه فان تعمدن المياه له تأثير كبير في عملية الأكسدة.

كما أن تطبيق عملية الأكسدة بالكلور و البرمنغنات البوتاسيوم على مجموعة من المياه السطحية الجزائرية أعطى نتائج مطابقة للعمليات الأولية للمواد العضوية، و أن تعويض الكلور بـبرمنغنات البوتاسيوم عند الأكسدة الأولية أدى إلى التقليل من الكلور المستهلك و تغيير بنية المركب العضوي ومنه التقليل من الآثار السلبية لعملية الأكسدة بالكلور على صحة الإنسان

Abstract

The aim of this study is to contribute to the knowledge of two powerful oxidants reactivity, chlorine and potassium permanganate towards organic matter of surface waters. This study involved the investigation of the impact of the overall parameter "total mineralization" under controlled conditions (pH, contact time and chlorine dose applied).

It was also testing the performances of the potassium permanganate oxidant in the reduction of negative effects of chlorination by using a coupling $KMnO_4$ - chloride.

The results obtained show that the organic compounds tested remain very reactive towards chlorine and potassium permanganate, whatever the mineralization of the dilution media. The potential of chlorine and potassium permanganate consumption in distilled water and in mineralized waters are different, showing the obvious effect of the degree of mineralization. The composition of inorganic matrix can affect the reactivity of organic matter. An application of these two processes of oxidation to algerian surface waters, led to similar results.

The replacement of chlorine by potassium permanganate in preoxidation induces a reduction in final chlorine consumption and degradation of organic compounds aromaticity.

Résumé

Le présent travail a pour objectif d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité de deux puissants oxydants, le chlore et le permanganate de potassium vis-à-vis de la matière organique susceptible d'être présente dans une eau de surface à potabiliser, ainsi que l'incidence de la minéralisation totale sur l'oxydation de ces mêmes composés organiques sous des conditions expérimentales bien contrôlées (taux d'oxydant à introduire, pH, temps de contact). Il s'agit également de tester les performances de l'oxydant permanganate de potassium dans la diminution des effets négatifs de la chloration en utilisant un couplage $KMnO_4$ - chlore.

Les résultats que nous avons obtenus mettent en évidence que les composés organiques testés présentent une réactivité importante vis-à-vis du chlore et du permanganate de potassium aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées et que la minéralisation a une influence notable sur l'oxydation de la matière organique soit globalement soit par le biais des éléments minéraux spécifiques en présence. Une application de ces deux procédés d'oxydation à des eaux de surface algériennes, aboutit à des résultats similaires.

Le remplacement du chlore par le permanganate de potassium en préoxydation induit une diminution des consommations finales en chlore et une dégradation de l'aromaticité des composés organiques testés.

Sommaire

Introduction générale.....	1
 <u>Chapitre I</u> Synthèse bibliographique sur la chloration des eaux à potabiliser	
I.1.Introduction.....	5
I.2. Propriétés physico-chimiques du chlore.....	5
I.3.Principales applications de la chloration.....	8
I.4. Action bactéricide et virulicide du chlore.....	10
I.5. Action du chlore sur les composés minéraux de l'eau.....	11
I.6. Action du chlore sur les composés organiques de l'eau.....	13
I.7. Incidence de la composante minérale sur la chloration de la matière organique.....	22
I.8. Chloration des eaux de surface.....	24
I.9. Formation de sous produits toxiques de la chloration.....	24
I.10. Principales règles à respecter pour limiter les teneurs en sous –produits dans l'eau.....	26
I.11. Conclusion.....	27
 <u>Chapitre II</u> Effet de la minéralisation sur la réactivité des composés aromatiques simples vis-à-vis du chlore	
II.1.Introduction.....	29
II.2. Procédure expérimentale.....	29
II.3.Résultats expérimentaux et discussion.....	33
II.4. Conclusion.....	47
 <u>Chapitre III</u> Chloration de composés organiques azotés dans des milieux de minéralisation variable	
III.1. Introduction.....	49
III.2. Procédure expérimentale.....	49
III.3. Résultats des essais de chloration des acides aminés.....	53
III.4.Résultats des essais de chloration des bases puriques et pyrimidiques.....	63
III.5.Conclusion.....	82

Chapitre IV Réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable. Application à des eaux de surface

IV.1.Introduction.....	85
IV.2.Procédure expérimentale.....	85
IV.3.Influence des paramètres réactionnels sur la chloration des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	87
IV.4. Influence de la présence des chlorures et des sulfates sur la réactivité du chlore vis-à- vis des substances humiques.....	96
IV.5. Incidence de la chloration sur la réactivité de substances humiques en présence de sels métalliques.....	100
IV.6. Application à la chloration de quelques d'eaux de surface algériennes.....	108
IV.7. Conclusion	114

Chapitre V Oxydation de la matière organique par le permanganate de potassium

V.1. Introduction.....	116
V.2 Synthèse bibliographique.....	116
V.3. Résultats des essais d'oxydation de la matière organique par le permanganate de potassium.....	129
V.4. Application du procédé combiné KMnO_4/chlore sur des eaux de surface brutes.....	148
V.5. Conclusion.....	153
Conclusion générale.....	156
Références bibliographiques.....	162
Travaux réalisés dans le cadre de cette thèse.....	170
Annexe.....	172

Introduction générale

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur la chloration des eaux à potabiliser

Chapitre II

**Effet de la minéralisation sur la réactivité des composés
aromatiques simples vis-à-vis du chlore**

Chapitre III

Chloration de composés organiques azotés dans des milieux de minéralisation variable

Chapitre IV

**Réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques dans des
milieux de minéralisation variable.**

Application à des eaux de surface

Chapitre V

Oxydation de la matière organique par le permanganate de potassium

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexe

Travaux réalisés dans le cadre de cette thèse

Chapitre I Synthèse bibliographique sur la chloration des eaux à potabiliser

I.1 Introduction.....	5
I.2. Propriétés physico-chimiques du chlore.....	5
I.2.1.Chimie du chlore.....	5
<i>a) chlore gazeux.....</i>	<i>5</i>
<i>b) Hypochlorite de sodium.....</i>	<i>6</i>
<i>c) Hypochlorite de calcium</i>	<i>7</i>
I.2.2.Méthodes de dosage du chlore.....	7
I.3.Principales applications de la chloration.....	8
I.3.1.Application de la chloration dans le traitement des eaux potables.....	8
I.3.2.Avantages et inconvénients du chlore.....	8
I.3.3. Pratique de la chloration en Algérie.....	9
I.4. Action bactéricide et virulicide du chlore.....	10
I.5. Action du chlore sur les composés minéraux de l'eau.....	11
I.5.1. Azote ammoniacal.....	11
I.5.2. Les ions bromures.....	12
I.5.3. Le fer et le manganèse.....	13
I.5.4. Oxydation d'autres micropolluants minéraux.....	13
I.6. Action du chlore sur les composés organiques de l'eau.....	13
I.6.1. Catégories de la matière organique.....	13
I.6.2. Réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques.....	15
I.6.3. Réactivité du chlore vis-à-vis des composés organiques simples non azotés.....	16
I.6.4.Réactivité du chlore vis -à-vis des composés organiques azotés non humiques.....	17
<i>a) Les acides aminés.....</i>	<i>17</i>
<i>b) Bases puriques et pyrimidiques</i>	<i>19</i>
I.7. Incidence de la composante minérale sur la chloration de la matière organique.....	22
I.8. Chloration des eaux de surface.....	24
I.9. Formation de sous produits toxiques de la chloration.....	24
I.10. Principales règles à respecter pour limiter les teneurs en sous –produits dans l'eau.....	26
I.11. Conclusion.....	27

Chapitre II

Effet de la minéralisation sur la réactivité des composés aromatiques simples vis-à-vis du chlore

II.1.Introduction.....	29
II.2. Procédure expérimentale.....	29
II.2.1.Préparation des solutions.....	29
II.2.2.Préparation des solutions de composés organiques modèles.....	29
II.2.3.Milieux de dilution des composés organiques.....	30
II.2.4.Solution en chlore actif.....	31
II.2.5 Méthodes de dosage.....	31
II.2.5.1. Méthodes de dosage des caractéristiques physico-chimiques des eaux.....	31
II.2.5.2. Méthode de dosage du chlore résiduel.....	31
II.2.6. Aromaticité.....	32
II.2.7. Mise en oeuvre de la chloration en solutions synthétiques de composés Organiques.....	32
II.3.Résultats expérimentaux et discussion.....	33
II.3.1 Potentiels de consommation en chlore en milieux minéralisés.....	33
II.3.1.1 Résultats expérimentaux.....	33
II.3.1.2.Discussion des résultats.....	34
II.3.2. Incidence de quelques éléments minéraux sur la réactivité du chlore vis-à-vis des composés aromatiques simples.....	36
II.3.2.1. Effet de l'azote ammoniacal sur la chloration du phénol et résorcinol.....	36
II.3.2.2.Effet des bromures sur la chloration du phénol et résorcinol	38
II.3.2.3.Effet des chlorures et des sulfates sur la chloration du phénol et résorcinol....	39
II.3.3. Influence de la variation du pH sur la réactivité des composés aromatiques simples vis-à-vis du chlore en présence des milieux de minéralisation variable...	40
II. 3.3.1. Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore.....	40
II.3.3.1.1 Résultats expérimentaux.....	40
II.3.3.1.2. Discussion des résultats.....	41 42
II. 3.3.2.Influence du pH sur les cinétiques de la consommation en chlore.....	42
II. 3.3.2.1. Résultats expérimentaux.....	43
II.3.3.2.2.Discussion des résultats.....	47
II.4. Conclusion.....	

Chapitre III Chloration de composés organiques azotés dans des milieux de minéralisation variable

III.1. Introduction.....	49
III.2. Procédure expérimentale.....	49
III.2.1. Préparation des solutions de composés azotés	49
III.2.2. Préparation des solutions de chlore.....	51
III.2.3. Méthodes de dosage.....	51
III.2.3.1. Dosage du chlore résiduel.....	51
a) Méthode iodométrique.....	51
b) Méthode à la DPD.....	51
III.2.3.2. Dosage de paramètres physico-chimiques.....	52
III.2.4. Description des essais de chloration.....	52
III.2.4.1. Détermination des potentiels de consommation en chlore.....	52
III.2.4.2. Procédure du break-point.....	52
III.2.4.3. Influence du pH et du temps de contact.....	52
III.3. Résultats des essais de chloration des acides aminés.....	53
III.3.1. Influence du taux de chloration sur la réactivité des acides aminés vis-à-vis du chlore.....	53
III.3.1.1. Influence du taux de chlore sur les potentiels de consommation des acides aminés.....	53
III.3.1.2. Influence du taux de chlore sur la formation des chloramines des acides aminés.....	55
III.3.2. Influence du pH sur la réactivité du chlore vis -à - vis des acides aminés.....	59
III.3.2.1. Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore des acides aminés.....	56
III.3.2.2. Effet du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des acides aminés.....	60
III.4. Résultats des essais de chloration des bases puriques et pyrimidiques.....	63
III.4.1. Potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques.....	63
III.4.2. Influence de la variation des taux de chloration sur la consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques.....	67
III.4.3. Influence du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et Pyrimidiques.....	68
III.4.3.1. Influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques.....	68

III.4.3.2. Influence du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des bases puriques et pyrimidiques.....	70
III.4.4. Incidence de la présence des éléments minéraux spécifiques sur la réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques en eau distillée.....	76
III.4.4.1 Effet des chlorures et des sulfates sur la réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotées.....	77
III.4.4.2 Effet des bromures sur la réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotées.....	79
III.4.4.3 Effet de l'azote ammoniacal sur la réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotées.....	81
III.5. Conclusion.....	82

**Chapitre IV Réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.
Application à des eaux de surface**

IV.1.Introduction.....	85
IV.2.Procédure expérimentale.....	85
IV.2.1. Préparation des solutions de substances humiques.....	85
IV.2.2. Milieux de dilution des substances humiques.....	86
IV.2.3.Mise en œuvre de la chloration.....	86
IV.2.3.1. Méthodes de dosage.....	86
IV.2.3.2.Mesure de l’aromaticité	86
IV.2.4.Chloration d’eaux de surface.....	87
IV.3.Influence des paramètres réactionnels sur la chloration des substances humiques dans des milieux de minéralisation variable.....	87
IV.3.1. Potentiels de consommation en chlore des substances humiques en milieux minéralisés.....	87
IV.3.2. Influence de la variation du taux de chloration.....	89
IV.3.3. Evolution de l’aromaticité au cours de la chloration des substances humiques...	90
IV.3.4. Effet de la variation du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore des substances humiques.....	92
IV.3.4.1. Effet de la variation du pH sur les potentiels de consommation en chlore des substances humiques	92
IV.3.4.2. Cinétiques de consommation en chlore par les substances humiques pour différents pH	93
IV.4. Influence de la présence des chlorures et des sulfates sur la réactivité du chlore vis-à- vis des substances humiques.....	96
IV.4.1. Influence de teneurs croissantes en chlorures dans une eau distillée.....	96
IV.4.2. Influence de teneurs croissantes en sulfates dans une eau distillée.....	98
IV.5. Incidence de la chloration sur la réactivité de substances humiques en présence de sels métalliques.....	100
IV.5.1. Chloration de solution de substances humiques dopées en métaux (eau distillée).....	100
IV.5.1.1. Influence du taux de chloration des substances humiques.....	100
IV.5.1.2. Influence de la concentration initiale du métal.....	102
IV.5.1.3. Influence du pH et du temps de contact.....	104

IV.5. 2.Chloration des substances humiques en eau de forage traitée par osmose inverse.....	105
IV.5.2.1. Effet du taux de chloration des substances humiques en eau de forage osmosée.....	106
IV.5.2.2. Effet du pH et du temps de contact.....	106
IV.6. Application à la chloration de quelques types d'eaux de surface algériennes.....	108
IV.6.1. Principales caractéristiques physicochimiques des eaux testées.....	108
IV.6.2. Potentiels de réactivité des eaux vis-à-vis du chlore.....	109
IV.6.3. Influence de la variation du taux de chloration sur les eaux brutes.....	110
IV.6.4. Influence du temps de réaction sur la consommation en chlore par les eaux testées.....	112
IV.7. Conclusion	114

Chapitre V **Oxydation de la matière organique par le permanganate de potassium**

V.1. Introduction.....	116
V.2 Synthèse bibliographique.....	116
V.2.1. Propriétés physico-chimiques	116
V.2.2. Analyse du permanganate de potassium.....	118
a) Méthode volumétrique.....	118
b) Analyse spectrophotométrique	118
c) Méthode ampérométrique.....	119
V.2.3. Principes d'application du permanganate de potassium.....	119
V.2.3.1 Application du permanganate de potassium dans le traitement des eaux.....	119
V.2.3.2. Pratique de l'oxydation par le permanganate de potassium.....	120
V.2.4. Action bactéricide et virulicide du permanganate de potassium.....	120
V.2.4.1. Mécanismes d'inactivation.....	120
V.2.4.2. L'inactivation des germes pathogènes.....	121
a) Inactivation des bactéries.....	121
b) Inactivation des virus.....	121
c) Inactivation des protozoaires.....	121
V.2.5. Action du permanganate de potassium sur les composés minéraux.....	122
V.2.5.1. Action du permanganate de potassium sur le fer et le manganèse.....	122
V.2.5.2 Action du permanganate de potassium sur l'azote ammoniacal et les nitrites...	123
V.2.5.3. Action du permanganate de potassium sur les halogénures.....	123
V.2.5.4. Action du permanganate de potassium sur les sulfures.....	123
V.2.5.5. Action du permanganate de potassium sur les cyanures.....	123
V.2.5.6. Action du permanganate de potassium sur les bromures.....	124
V.2.6. Action du permanganate de potassium sur la matière organique des eaux de surface.....	124
V.2.6.1. Réactivité du permanganate de potassium sur les composés organiques simples.....	125
a) Composé aliphatiques.....	125
b) Composés aromatiques.....	125
V.2.6.2. Réactivité du permanganate de potassium sur les substances humiques.....	126
V.2.7. Combinaison permanganate de potassium et chlore	127
V.2.7.1. Réactivité du chlore sur les composés préoxydés au KMnO₄	127
V.2.7.2. Formation de trihalométhanes.....	128
V.3. Résultats des essais d'oxydation de la matière organique par le permanganate de potassium.....	129

V.3.1. Procédure expérimentale.....	129
V.3.1.1.Préparation des solutions.....	129
a) <i>Préparation des solutions synthétiques de composés organiques.....</i>	<i>129</i>
b) <i>Solution de permanganate de potassium (KMnO₄).....</i>	<i>130</i>
V.3. 1.2. Dosages d'oxydants résiduels.....	130
V.3.1.3. Mise en œuvre de l'oxydation par le permanganate de potassium.....	130
a) <i>Détermination des potentiels d'oxydation par le KMnO₄ seul.....</i>	<i>130</i>
b) <i>Influence des paramètres réactionnels.....</i>	<i>131</i>
V.3.1.4. Combinaison des deux oxydants.....	131
a) <i>Influence du taux de permanganate de potassium.....</i>	<i>131</i>
b) <i>Influence du taux de post chloration.....</i>	<i>131</i>
V.3.1.5. Application aux eaux de surface.....	131
V.3.2. Potentiels de réactivité des composés organiques vis-à-vis du permanganate de potassium.....	132
V.3.2.1. Résultats.....	132
V.3.2.2. Discussion.....	134
a) <i>Composés organiques simples phénoliques.....</i>	<i>134</i>
b) <i>Composés azotés.....</i>	<i>135</i>
c) <i>Substances humiques.....</i>	<i>136</i>
V.3.2.3. Effet du pH sur la réactivité du permanganate de potassium vis-à-vis de la matière organique.....	137
V. 3.3. Effet de la combinaison des deux oxydants vis-à-vis de la matière organique dans des milieux de minéralisation variable.....	140
V. 3.3.1. Influence du taux de préoxydation du permanganate de potassium sur les potentiels de consommation en chlore.....	140
V. 3.3.2. Influence du taux de post chloration après une préoxydation par le de potassium.....	145
V.4. Application du procédé combiné KMnO₄/chlore sur des eaux de surface brutes.....	148
V.4.1 Potentiels de consommation en KMnO₄.....	148
V.4.2. Combinaison KMnO₄/chlore.....	150
V.4.2.1 Influence du taux de préoxydation au KMnO₄.....	150
V.4.2.2.Influence du taux de post chloration.....	151
V.5. Conclusion.....	153

Remerciements

Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS), à l'université de Biskra, et dont je suis membre.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Madame ACHOUR Samia, Maître de conférence à l'université de Biskra et responsable de l'équipe Qualité et Traitement des eaux, au laboratoire LARHYSS. Qu'elle veuille bien accepter l'expression de mes sincères remerciements pour le sérieux de son travail de direction de ma thèse, pour son soutien moral, ses critiques constructives, ses orientations, pour sa patience et le talent de correcteur qui ont permis l'élaboration de ce modeste travail, ainsi que pour l'amitié qu'elle n'a cessé de me témoigner.

Je tiens à remercier vivement Monsieur BOUTARFAIA Ahmed, Professeur à l'université de Biskra, Directeur du laboratoire de Chimie Appliquée, d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur DJABRI Larbi, Professeur à l'université de Annaba, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait d'en être examinateur.

Il m'est agréable de remercier Monsieur BOUDOUKHA Abderrahmane, Maître de Conférence à l'université de Batna, pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et pour sa présence en tant qu'examinateur.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur ACHOUR Bachir, Professeur à l'université de Biskra et Directeur de Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS), pour ses connaissances, son amitié et pour ses encouragements.

Je ne saurais oublier tous les chercheurs du laboratoire LARHYSS qui m'ont toujours témoigné leur aide et leur amitié.