

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

THESE

ZER
2581

Présentée à

L'UNIVERSITE DE CONSTANTINE

Institut de Chimie

pour obtenir le grade de

Magister en Chimie

Option : Chimie analytique et traitement des eaux

par

Mr ZERTAL ABDENNOUR

Détermination du potentiel de formation des composés organo-chlorés de l'eau de la retenue de HAMMAM-GROUZ

Mécanisme d'élimination des précurseurs de trihalométhanes (THM) par le permanganate de potassium

Soutenue le 28 Juin 1994 devant la commission d'examen

| | | |
|------------------|--|-------------|
| Mme F. BENAYACHE | Professeur(Univ.Constantine) | Présidente |
| Mr J. DE LAAT | Maître de conférences (Univ. Poltiers) | Rapporteur |
| Mr S. RHOUATI | Professeur (Univ.Constantine) | Examinateur |
| Mr A. GAID | Professeur (U.S.T.H.B.,Alger) | Examinateur |
| Mr K. BOUHIDEL | Chargé de cours (Univ.BATNA) | Examinateur |
| Mr M. BOUHLASSA | Chargé de cours (Univ.Constantine) | Examinateur |

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DE CONSTANTINE

Institut de Chimie

pour obtenir le grade de

Magister en Chimie

Option : Chimie analytique et traitement des eaux

par

Mr ZERTAL ABDENNOUR

Détermination du potentiel de formation des composés organo-chlorés de l'eau de la retenue de HAMMAM-GROUZ

Mécanisme d'élimination des précurseurs de trihalométhanes (THM) par le permanganate de potassium

Soutenue le 28 Juin 1994 devant la commission d'examen

| | | |
|------------------|--|------------|
| Mme F. BENAYACHE | Professeur (Univ. Constantine) | Présidente |
| Mr J. DE LAAT | Maître de conférences (Univ. Poitiers) | Rapporteur |
| Mr S. RHOUATI | Professeur (Univ. Constantine) | Examineur |
| Mr A. GAID | Professeur (U.S. T.H.B., Alger) | Examineur |
| Mr K. BOUHIDEL | Chargé de cours (Univ. BATNA) | Examineur |
| Mr M. BOUHLASSA | Chargé de cours (Univ. Constantine) | Examineur |

Une partie de ce travail a été réalisée au laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances de l'U.E.R. Sciences fondamentales et Appliquées de l'Université de Poitiers dans le cadre d'une coopération entre les universités de Constantine et de Poitiers.

Que Monsieur le professeur M.DORE, Directeur de ce laboratoire, veuille bien accepter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son service.

Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur J.DE LAAT, Maître de conférence à l'Université de Poitiers, qui a accepté l'encadrement de cette thèse. Il a su m'orienter avec rigueur dans la réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier Mme F.BENAYACHE, professeur à l'Institut de chimie de l'université de Constantine, qui a accepté de formuler son jugement sur ce travail et qui me fait l'honneur de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur S.RHOUATI, professeur dans le même institut, et à Monsieur A.GAID, professeur à l'U.S.T.H.B.(Alger), qui ont bien voulu examiner ce travail.

Je suis très honoré de la présence à ce jury de Monsieur K.BOURIDEL, chargé de cours à l'université de Batna et de Monsieur M.BOUHLASSA chargé de cours à l'Institut de chimie industrielle de l'université de Constantine.

Je ne saurais oublier Monsieur R.SEGHIRI pour sa collaboration et son aide amicale, ainsi que tous ceux qui m'ont apporté, de proche ou de loin, leurs connaissances et leur amitié tout au long de ces années.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--------------------|---|
| INTRODUCTION | 1 |
|--------------------|---|

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|---|----|
| I.1 - LA PRODUCTION D'EAU POTABLE | 4 |
| I.1.1- Composition des eaux naturelles | 4 |
| I.1.1.1- Composés minéraux | 4 |
| I.1.1.2- Composés organiques | 7 |
| a)- Les Substances humiques | 8 |
| - Origine | 8 |
| - Méthode d'extraction | 8 |
| - Caractéristiques chimiques | 9 |
| - Analyse élémentaire | 10 |
| - Caractéristiques spectrales | 10 |
| - Masses moléculaires | 11 |
| - Structure des substances humiques | 12 |
| - Rôle des substances humiques dans le traitement des eaux | 13 |
| b)- Micropolluants azotés | 13 |
| c)- Micropolluants organiques | 14 |
| - Les pesticides | 15 |
| - Les carbohydrates | 15 |
| I.1.1.3- Matières en suspension et matières colloïdales | 15 |
| I.1.2- Filière de traitement des eaux potables à partir d'eau de surface | 16 |
| . Une Fréoxydation | 16 |
| . Une Coagulation-floculation | 17 |
| . Injection du charbon actif en poudre | 17 |
| . Une Decantation | 17 |
| . Une Filtration sur sable | 18 |
| . Une Interoxydation | 18 |
| . Une Filtration sur charbon actif en grain | 18 |
| . Une Desinfection finale | 18 |

| | |
|---|----|
| I.2- LE CHLORE ET LA PRODUCTION D'EAU POTABLE | 20 |
| I.2.1- Chimie et réactivité du chlore en milieu aqueux | 20 |
| I.2.1.1- Equilibres | 20 |
| I.2.1.2- Action de chlore sur les composés minéraux | 21 |
| a)- L'azote ammoniacal | 21 |
| b)- Les ions Bromures | 23 |
| c)- Oxydation d'autres micropolluants | 24 |
| .Fer et manganèse | 24 |
| .Nitrites | 24 |
| .Sulfures et sulfites | 25 |
| I.2.1.3- Action du chlore sur la matière organique | 25 |
| a)- Cétones | 25 |
| b)- Composés aromatiques | 27 |
| c)- Action du chlore sur les Composés azotés | 31 |
| d)- Autres composés aliphatiques, alcools, acides, | 31 |
| .Mécanisme de formation du chloroforme | 31 |
| .Formation des produits organohalogénés lors de la chloration des eaux de surface | 32 |
| .Formation des trihalométhanes | 33 |
| I.2.2- LE CHLORE ET LA PRODUCTION D'EAU POTABLE | 33 |
| I.2.2.1- Réaction des substances humiques vis-à-vis du chlore | 33 |
| a)- Consommation en chlore | 34 |
| b)- Produits de réaction | 34 |
| I.2.2.2- Toxicité des composés organohalogénés | 35 |
| I.2.2.3- Alternatives possibles de la chloration en vue de la réduction des teneurs en trihalométhanes | 36 |
| I.3- LA PREOXYDATION PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM | 37 |
| I.3.1- LE PERMANGANATE DE POTASSIUM ET LA PRODUCTION D'EAU POTABLE | 37 |
| I.3.1.1- propriétés physiques du $KMnO_4$ | 37 |
| I.3.1.2- Analyses du $KMnO_4$ | 38 |
| a)- Méthode titrimétrique | 38 |
| b)- Méthode spectrophotométrique | 39 |
| c)- Méthode ampérométrique | 39 |
| I.3.2- Réactivité du $KMnO_4$ | 39 |
| I.3.2.1- Potentiels normaux d'oxydo-réduction | 39 |
| I.3.2.2- Action du $KMnO_4$ sur les composés minéraux | 41 |
| I.3.2.3- Action du $KMnO_4$ sur les composé organiques | 42 |
| a)- Les composés aliphatiques | 42 |
| b)- Les composés oxygénés | 43 |
| c)- Les composés azotés | 43 |
| d)- Les composés aromatiques | 44 |

| | | |
|----------|--|----|
| I.3.3- | ACTION DU $KMnO_4$ SUR LES SUBSTANCES HUMIQUES | 46 |
| I.3.3.1- | L'oxydation permanganique | 46 |
| a)- | Consommation en $KMnO_4$ | 47 |
| b)- | Evolution de la matière organique | 47 |
| c)- | Demande en chlore | 47 |
| d)- | Formation de THM | 48 |
| I.3.3.2- | Adsorption et ou oxydation des substances humiques sur MnO_2 | 48 |
| a)- | Influence du calcium sur l'adsorption par MnO_2 | 49 |

CHAPITRE II

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

| | | |
|-----------|--|----|
| II.1- | INTRODUCTION | 50 |
| II.2- | PRESENTATION DE L'USINE DE QUED-ATHMANIA | 50 |
| II.3- | CHLORATION ET PREOXYDATION-CHLORATION DE L'EAU DE SURFACE DE HAMMAM-GROUZ | 53 |
| II.3.1- | Méthodes expérimentales | 53 |
| II.3.1.1- | Réactifs | 53 |
| II.3.1.2- | Mise en oeuvre de la chloration | 54 |
| II.3.1.3- | Mise en oeuvre de la préoxydation par $KMnO_4$ | 55 |
| II.3.1.4- | Mise en oeuvre de l'adsorption sur MnO_2 | 55 |
| II.3.2- | Méthodes analytiques | 55 |
| II.3.2.1- | Dosage du chlore résiduel | 55 |
| II.3.2.2- | Dosage du permanganate de potassium résiduel | 57 |
| II.3.2.3- | Détermination de l'oxydabilité au permanganate de potassium | 58 |
| II.4- | METHODES EXPERIMENTALES D'EXTRACTION ET DE CARACTERISATION DES SUBSTANCES HUMIQUES | 59 |
| II.4.1- | Méthode d'extraction | 59 |
| II.4.2- | Téchniques analytiques | 63 |
| II.4.2.1- | Analyse élémentaire | 63 |
| II.4.2.2- | Spectrophotométrie UV-visible | 63 |
| II.4.2.3- | Spectrométrie infrarouge | 63 |
| II.4.2.4- | Dosage des groupements fonctionnels | 67 |
| II.5- | OXYDATION DES SOLUTIONS D'ACIDES FULVIQUES | 63 |
| II.5.1- | Dosage des trihalométhanes | 64 |
| II.5.3- | Dosage du carbone organique total | 65 |

CHAPITRE III
CHLORATION ET PREOXYDATION-CHLORATION
DES SUBSTANCES HUMIQUES AQUATIQUES
EXTRAITES D'EAU DE SURFACE DE HAMMAM-GROUZ

| | |
|---|----|
| III.1- INTRODUCTION | 66 |
| III.2- EXTRACTION ET CARACTERISATION DES SUBSTANCES HUMIQUES EXTRAITES (RESULTATS ET DISCUSSION) | 67 |
| III.2.1- Analyse élémentaire des substances humiques | 70 |
| III.2.2- Spectrophotométrie UV-visible | 71 |
| III.2.3- Spectrométrie infrarouge | 72 |
| III.2.4- Dosage des fonctions carboxyles et OH-phénoliques | 73 |
| III.3- CHLORATION DES ACIDES FULVIQUES ET FORMATION DES COMPOSES ORGANOHALOGENES | 75 |
| III.3.1- Le temps | 75 |
| III.3.2- Le taux de chlore appliqué | 78 |
| III.3.3- Influence de l'azote ammoniacal | 79 |
| III.3.4- Influence des ions bromures | 81 |
| III.4- PREOXYDATION DES ACIDES FULVIQUES PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM | 83 |
| III.4.1- ADSORPTION DE L'ACIDE FULVIQUE SUR LE BIOXYDE DE MANGANESE | 87 |
| III.4.1.1- Absence du calcium | 88 |
| III.4.2.2- Présence du calcium | 89 |
| III.5- CONCLUSION | 91 |

CHAPITRE IV
 CHLORATION ET PREOXYDATION-CHLORATION DE L'EAU
 DE SURFACE DE HAMMAM-GROUZ

| | |
|---|---------|
| IV.1- INTRODUCTION | 94 |
| IV.2- CHLORATION DE L'EAU BRUTE | 94 |
| IV.2.1- Caractéristiques de l'eau brute | 94 |
| IV.2.2- Demande en chlore de l'eau brute (Break-point) | 96 |
| IV.2.3- Consommation en chlore de l'eau brute | 101 |
| IV.3- CONSOMMATION EN PERMANGANATE DE POTASSIUM DE L'EAU BRUTE | 103 |
| IV.3.1- Reproductibilité des résultats | 103 |
| IV.3.2- Facteurs influençant la consommation en $KMnO_4$ de l'eau brute | 104 |
| IV.3.2.1- Temps | 104 |
| IV.3.2.2- pH | 105 |
| IV.3.2.3- Dose de $KMnO_4$ | 106 |
| IV.3.2.4- Température | 107 |
| IV.3.2.5- variations saisonnières | 108 |
| IV.4- PREOXYDATION ($KMnO_4$, MnO_2)-CHLORATION | 109 |
| IV.4.1- Permanganation-Chloration | 109 |
| IV.4.2- Adsorption (sur MnO_2)-Chloration | 112 |
| IV.5- DISCUSSION | 115 |
| IV.5.1- chloration d'eau de surface | 115 |
| IV.5.2- influence de la préoxydation au $KMnO_4$ sur l'élimination de la matière organique | 117 |
| IV.5.2.1- Consommation en $KMnO_4$ de l'eau de surface | 117 |
| IV.5.2.2- préoxydation-chloration | 118 |
| IV.5.3- Rôle du MnO_2 dans l'élimination des matières organiques et la réduction du potentiel de formation de trihalométhanés | 122 |
| IV.6- CONCLUSION | 124 |
| CONCLUSION GENERALE | 126 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 131 |

INTRODUCTION

L'utilisation du chlore dans les installations de production d'eau potable s'est largement répandue depuis plus d'un siècle. La chloration qui peut être pratiquée à différents niveaux de la chaîne de traitement permet d'empêcher la prolifération d'algues et de bactéries dans les ouvrages, d'oxyder la matière organique et minérale et permet surtout d'assurer la désinfection des eaux par le maintien d'un résiduel en chlore libre dans les réseaux de distribution.

L'universelle utilisation de ce réactif a cependant connu une ombre en 1974, lors de la mise en évidence de trihalométhanes dans les eaux potables de plusieurs villes américaines. Depuis cette époque, de nombreux chercheurs ont identifié et quantifié dans les eaux potables d'autres composés organochlorés. La plupart de ces composés présentent des propriétés mutagènes.

L'augmentation de la consommation d'eau potable a par ailleurs conduit à l'utilisation d'eau d'origine variée et le renforcement des traitements appliqués pour certaines d'entre elles a fait apparaître des concentrations de plus en plus élevées en composés organochlorés.

Parmi les composés organiques susceptibles de réagir avec le chlore ou avec d'autres réactifs oxydants, les composés macromoléculaires dissous dans les eaux, représentés principalement par les substances humiques, ont fait l'objet de nombreuses études au laboratoire. La principale difficulté dans l'étude de l'oxydation de ces composés est que leur structure est encore 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 classiques d'une façon similaire à celle observée avec des composés aromatiques simples dont les réactions sont mieux connues.

Afin de diminuer la formation des THM, le remplacement du chlore par d'autres oxydants (ClO_2 , O_3 , KMnO_4), dans l'étape de préoxydation est réalisée ou envisagée dans un certain nombre de cas. Parmi ces oxydants, le permanganate de potassium constitue un agent oxydant intéressant.

Du fait de son pouvoir oxydant, il réagit avec la matière organique contenue dans l'eau (tels que les substances humiques et les phénols). Par ailleurs il est capable d'oxyder le fer, le manganèse, les sulfures et les cyanures. En revanche, il n'oxyde pas les composés ammoniacaux.

Le réducteur conjugué du KMnO_4 étant le bioxyde de manganèse (MnO_2), les oxydations effectuées en milieu neutre, basique et faiblement acide peuvent donner lieu à des complications dues aux réactions en milieu hétérogène pouvant se produire à la surface du précipité de MnO_2 .

Si les interactions entre le KMnO_4 et les espèces minérales et les composés organiques simples sont assez bien connues il n'en est pas de même des réactions avec les composés organiques complexes. C'est cet aspect que nous allons étudier.

Après une première partie (chapitre I) qui traitera de la chimie du chlore, du permanganate de potassium, de leur utilisation en traitement des eaux et qui fera le point sur l'état des connaissances relatives à leur réactivité vis-à-vis des grandes classes des composés organiques, la suite de ce mémoire sera divisé en trois chapitres :

- le chapitre II est consacré à la description des méthodes expérimentales et les techniques analytiques utilisées dans le cadre de cette étude.

- le chapitre III a pour objet la détermination du potentiel de formation du chloroforme à partir des substances humiques de l'eau de la retenue de HAMMAM-GRÖUZ et l'étude du mécanisme de la

diminution de la concentration en précurseurs de THM par une préoxydation par le permanganate de potassium. Nous déterminerons les participations respectives de l'oxydation et de l'adsorption sur le précipité de bioxyde de manganèse.

- le dernier chapitre (chapitre IV) a trait aux expériences effectuées sur l'eau brute de la retenue de HAMMAM-GROUZ. Dans ce cadre nous avons étudié principalement l'incidence de la préoxydation par le KMnO_4 et par le MnO_2 sur la réduction des précurseurs de trihalométhanes en post-chloration.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 - LA PRODUCTION D'EAU POTABLE

En raison de l'augmentation de la consommation d'eau, on fait de plus en plus appel aux eaux de surface pour la production d'eau potable. Ces eaux sont caractérisées essentiellement par la présence de matières organiques et minérales dissoutes ou en suspension, d'algues, de planctons et de micro-organismes. Les usines de traitement vont être donc constituées d'un ensemble de modules plus ou moins complexes suivant les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux.

I.1.1- COMPOSITION DES EAUX NATURELLES

I.1.1.1- Composés minéraux

Les sels minéraux représentent la partie la plus importante des composés en solution dans les eaux naturelles. La composition des eaux en électrolytes minéraux est extrêmement variée et dépend essentiellement de la nature chimique des terrains traversés.

Cependant, quel que soit le type d'eau, les éléments minéraux sont souvent classés en deux groupes : les éléments fondamentaux et les éléments caractéristiques.

a) - Au nombre de 6, les éléments fondamentaux sont toujours présents dans les eaux naturelles même si, pour certains, leur concentration est très faible. Ils résultent de :

-l'ionisation de l'eau H_3O^+ , OH^-

-la dissolution de l'anhydride carbonique et des équilibres qui en découlent : H_2CO_3 (CO_2), HCO_3^- et CO_3^{2-}

-la présence de calcium Ca^{2+} .

b) -A coté de ces éléments fondamentaux que l'on rencontre systématiquement dans les eaux naturelles, d'autres éléments peuvent être présents. Ils sont caractéristiques de la nature des eaux. La

liste de ces éléments caractéristiques n'est pas limitative et on y trouve tous les ions minéraux : Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , Br^- , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , etc. Chacun de ces éléments donne à l'eau un caractère particulier et on parle d'eau magnésienne, d'eau ferrogineuse, etc (DORE, 1989).

Le tableau I.1 rapporte les valeurs des concentrations maximales admissibles (CMA), des niveaux guides (NG) et des normes impératives (NI) des différents facteurs physico-chimiques pris en considération dans les directives de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et de la Communauté Européenne pour les eaux de consommation et les eaux de surface destinées à la production d'eau potable. Parmi les constituants des eaux de surface, les ions bromure et ammonium doivent être plus particulièrement considérés compte tenu de leur grande réactivité vis-à-vis du chlore.

-Dans les eaux naturelles, potables et résiduaires, l'azote comprend à la fois les formes particulaires et les formes solubles. Les premières sont très largement représentées par de l'azote organique alors que les secondes sont plutôt minérales : NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- selon le niveau d'oxydation. L'azote organique soluble peut aussi exister, mais souvent à de très faibles teneurs (LE CLOIREC, 1981).

Cependant l'azote ammoniacal NH_4^+ , rencontré dans les eaux de surface, est source de nuisances (eutrophisation, développement bactérien, difficulté de potabilisation), son élimination s'avère donc nécessaire. Selon les directives de la CE de septembre 1980, la teneur maximale d'une eau potable a été fixée à 0,5 mg/l en NH_4^+ .

Il est intéressant de noter que dans ce domaine (réglementation relative à l'eau) l'ALGERIE suit les normes préconisées par l'OMS.

-Les ions bromures sont présents dans les eaux à des taux très variables. HAAG et HOIGNE (1984) signalent des teneurs de 0,03 à 2,2 mg/l dans les eaux souterraines, de 0,004 à 0,080 mg/l dans cinq rivières principales aux USA et de 0,06 à 0,8 mg/l dans le cours inférieur du Rhin. Dans les régions côtières, en raison des infiltrations d'eau de mer, la teneur peut être très importante compte tenu de la grande teneur de Br^- dans l'eau de mer (65 mg/l).

Tableau I.1 : Directives de la CE et de l'OMS pour certains paramètres physico-chimiques des eaux

(1) : AFNOR, 1987

(2) : CORTRUVO et VOGT, 1990

| Paramètres | Expressions des résultats (unités) | eaux de surface | | eaux de consommation | | |
|----------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----|----------------------|------------|-----------------------|
| | | CEE (1) | | CEE (2) | | OMS (2) |
| | | NG | NI | NG | CMA | valeur guide |
| Température | °C | 22 | 25 | 12 | 25 | |
| H ⁺ | pH | 5.5-9 | | 6.5 8.5 | | 6,5 à 8,5 |
| Conductivité | µS/cm à 20°C | 1000 | | 400 | | |
| Chlorures | Cl ⁻ mg/l | 200 | | 25 | | 250 |
| Sulphates | SO ₄ ⁻ mg/l | 150 | 250 | 25 | 500 | 400 |
| Silice | SiO ₂ mg/l | | | | | |
| Calcium | Ca ⁺⁺ mg/l | | | 100 | | |
| Magnésium | Mg ⁺⁺ mg/l | | | 30 | 50 | |
| Sodium | Na ⁺ mg/l | | | 20 | 150 175 | 200 |
| Potassium | K ⁺ mg/l | | | 10 | 12 | |
| Aluminium | Al ³⁺ mg/l | | | 0.05 | 0.2 | 0,2 |
| Dureté totale | (Ca ⁺⁺) mg/l | | | | | 500 CaCO ₃ |
| Oxygène dissous | % saturation | > 70 | | | | |
| Nitrates | NO ₃ ⁻ mg/l | | 50 | 25 | 50 | 10 |
| Nitrites | NO ₂ ⁻ mg/l | | | | 0.1 | |
| Ammonium | NH ₄ ⁺ mg/l | 2 | 4 | 0.05 | 0.5 | |
| Azote Kjeldahl | N mg/l | 3 | | | 1 | |
| Oxydabilité (KMnO ₄) | O ₂ mg/l | | | 2 | 5 | |
| Carbone organique total (COT) | C mg/l | | | | | |
| Fer | Fe µg/l | 1000 | | 50 | | |
| Manganèse | Mn µg/l | 1000 | | 20 | 50 | 0,3 |
| phosphore | P ₂ O ₅ µg/l | 700 | | 400 | 5000 | |

1.1.1.2- Composés organiques

Quelle que soit sa nature, eau de rivière, de nappe ou de surface l'eau contient, en plus de la matière minérale, de la matière organique. Dans les eaux de rivières, la teneur en matière organique mesurée par l'analyse du carbone organique dissous (COD) peut atteindre 20 mg/l. Quant aux eaux de surface, elles sont caractérisées par des teneurs plus faibles de 1 à 10 mg/l selon la saison et la quantité de matière humique qu'elles contiennent (SUBRA *et al.*, 1989).

Le tableau I.2 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 I.2 : Grandes classes de composés organiques rencontrés dans les eaux naturelles; d'après THURMAN (1985)

| Composés | Concentrations | % COD |
|------------------------------------|----------------|---------|
| SUBSTANCES HUMIQUES | 2 - 10 mg/l | 40 - 60 |
| ACIDES CARBOXYLIQUES | 100 - 600 µg/l | 5 - 8 |
| .Acides gras volatils | 10 - 600 µg/l | |
| .Acides gras non volatils | 100 µg/l | |
| .Acides aromatiques | µg/l | |
| ACIDES AMINES | 300 µg/l | 2 - 3 |
| .Acides aminés libres | 50 - 200 µg/l | |
| .Acides aminés combinés | 10 - 300 µg/l | |
| HYDRATES DE CARBONE | 500 µg/l | 5 - 10 |
| .Monosaccharides | | 1 |
| .Oligosaccharides | | 1 |
| .Polysaccharides | | 5 |
| .Saccharides combinés | | 2 |
| HYDROCARBURES | 1 - 10 µg/l | 1 |
| COMPOSES A L'ETAT DE TRACES | | |
| .Aldéhydes | ng/l - µg/l | |
| .Stéroïdes | 0,1 - 10 µg/l | |
| .Bases organiques | ng/l | |
| .Composés organiques soufrés | ng/l | |
| .Alcools, cétones, éthers | µg/l | |
| .Chlorophylles et autres pigments | < µg/l | |

a)- Les substances humiques

L'origine de la matière organique présente dans les eaux de surface est naturelle et ou synthétique. La fraction d'origine naturelle est constituée pour un tiers de molécules simples relativement bien analysables, contrairement aux deux tiers restants (40 à 60 % COD) qui constituent les substances humiques (THURMAN, 1985).

-Origine

Les substances humiques, composés macromoléculaires naturels, résultent essentiellement de la polymérisation des composés organiques, lors des processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de la matière végétale et des débris animaux qui se déroulent dans les milieux terrestres et aquatiques, suivant des mécanismes lents et complexes non encore élucidés (THURMAN, 1985).

-Méthodes d'extraction

Dans les eaux de surface l'analyse directe de la matière organique et en particulier la matière humique, présente à des niveaux de concentration très faibles dans une matrice complexe, est généralement impossible sans une étape de préconcentration.

Ainsi de nombreux procédés d'extraction, comme l'osmose inverse (ODEGAARD et KOOTATEP, 1982), la précipitation, l'extraction par différents solvants (VARTAINEN *et al.*, 1987), l'ultrafiltration, la chromatographie d'exclusion sur gel, la rétention sur le charbon actif, les résines échangeuses d'ions (HONGVE, 1989) et les résines macroporeuses adsorbantes de type XAD (THURMAN et MALCOLM, 1981; CARE *et al.*, 1982; DAIGNAULT *et al.*, 1988; BAUMAN et STENSTROM, 1990; LE CLOIREC *et al.*, 1990), ont été utilisés pour extraire les substances humiques. Parmi ces différents procédés l'utilisation des résines XAD semble le procédé le plus intéressant. Il consiste en l'adsorption de la partie hydrophobe des substances humiques, par des liaisons de faible énergie, sur les résines XAD à pH acide. La désorption s'effectue à pH basique.

Les résines Amberlite XAD sont des billes dures et insolubles de

polymères poreux ayant une grande surface spécifique. Le tableau I.3 donne quelques caractéristiques essentielles de ces résines.

Tableau I.3 : Caractéristiques essentielles des résines polymères Amberlites XAD (TOUZART et MATIGNON, 1989)

| Nom | porosité (% volume) | densité humide vraie % | surface spécif. (m ² /g) | φ moyen des pores (Å) | densité du squelette (g/cm ³) | granulométrie (mesh) |
|-------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---|----------------------|
| Non polaire | Polymère styrène divinylbenzène | | | | | |
| XAD-1 (*) | / | / | 100 | 200 | 1,06 | / |
| XAD-2 | 42 | 1,02 | 330 | 90 | 1,07 | 20 à 50 |
| XAD-4 | 51 | 1,02 | 750 | 50 | 1,08 | 20 à 50 |
| Polaire | Polymère ester acrylique | | | | | |
| XAD-7 | 55 | 1,05 | 450 | 80 | 1,24 | 20 à 50 |
| XAD-8 | 52 | 1,09 | 140 | 250 | 1,23 | 20 à 50 |

* : SUBRA *et al.*, 1989.

La résine XAD-8 apparaît comme un matériau avantageux pour l'extraction des polyélectrolytes particulièrement les substances humiques. Elle est aussi préférable aux autres résines XAD qui peuvent entraîner des phénomènes d'adsorption irréversible. L'une des méthodes d'extraction souvent rencontrée dans la bibliographie et utilisée dans plusieurs laboratoires, est celle établie par THURMAN et MALCOLM (1981). Elle sera utilisée dans le cadre de ce travail et détaillée ultérieurement (Chapitre II).

-Caractéristiques chimiques

Suivant leur solubilité dans les eaux, les substances humiques sont fractionnées en quatre parties :

- les humines : insolubles dans l'eau et ne peuvent donc pas être présentes sous forme dissoute dans les eaux naturelles,
- les acides humatémélaniques : solubles en milieu alcoolique et basique mais précipitent en milieu acide (pH = 1, COD = 500 mg.l⁻¹),
- les acides humiques : solubles uniquement en milieu basique,
- les acides fulviques : solubles dans l'eau.

Les deux dernières fractions sont les plus abondantes dans les eaux de surface. D'autre part les acides fulviques, plus solubles que les acides humiques, représentent toujours la fraction la plus importante (80 à 85 %) (THURMAN, 1985; LEGUBE *et al.*, 1990).

-Analyse élémentaire

La composition élémentaire moyenne des substances humiques extraites d'eaux de surface est la suivante : C = 45 à 55 % , H = 4 à 6 % , N= 0,5 à 2 % , O = 30 à 50 % , S < 1 % (tableau I.4). Elle est fonction du milieu aquatique mais aussi des saisons (VISSER, 1983a).

Tableau I.4 : Analyses élémentaires de quelques acides fulviques (AF) et humiques (AH) extraits d'eaux de surface

| Source d'eau | % | C | H | O | N | S | Res | Référence |
|-------------------------|---------|-------|------|-------|------|------|------|----------------------------------|
| Lac Brunnenseemoor | 1 AF | 48,38 | 4,41 | 44,69 | 1,27 | 0,25 | 1,00 | ABBT-BRAUN <i>et al.</i> 1989 |
| Blake Lake | 2 AF | 55,01 | 4,58 | 38,43 | 1,16 | 0,57 | 0,47 | RECKHOW <i>et al.</i> 1990 |
| | AH | 55,63 | 4,13 | 35,43 | 1,97 | 0,58 | 5,54 | |
| Missouri River | 2 AF | 54,55 | 5,17 | 36,94 | 1,39 | 1,64 | 0,26 | RECKHOW <i>et al.</i> 1990 |
| | AH | 52,46 | 5,57 | 39,75 | 2,46 | 2,22 | 4,18 | |
| barrage Moulin papon | 3 AF | 48,90 | 5,0 | 40,0 | 1,3 | / | <0,1 | CROUE, 1987 |
| | AH | 37,80 | 5,5 | 38,1 | 3,2 | / | 12,0 | |
| Lac Les Landes | 3 AF | 53,40 | 5,3 | 30,0 | 1,1 | / | | CROUE, 1987 |
| | AH | 46,60 | 4,0 | | 1,75 | / | 10 | |
| Mare Pinail | 3 AF | 54,60 | 4,8 | 37,7 | 0,8 | / | <0,5 | CROUE, 1987 |
| | AH | 52,50 | 5,3 | 33,1 | 1,8 | / | 6,3 | |

1 : ALLEMAGNE, 2 : USA, 3 : FRANCE

(% : massique)

-Caractéristiques spectrales

Les analyses spectrales (RMN¹³C, RMN H, IR) et titrimétriques des substances humiques indiquent la présence des groupements carboxyles, carbonyles et hydroxyles (alcools et composés phénoliques) (NORWOODE *et al.*, 1987; EPHRAIM *et al.*, 1989; ABBT-BRAUN *et al.*, 1989). En outre ces composés incluent dans leur structure des sites aliphatiques et aromatiques. La partie aromatique, toujours minoritaire (30 à 35 %) (RECKHOW *et al.*, 1990),

est reconnue comme étant la cause de leur forte réactivité avec les différents oxydants (Cl_2 , O_3 , KMnO_4 ...).

Il faut noter par ailleurs, que ces substances absorbent à la fois dans le visible et l'ultraviolet sans présenter de bandes caractéristiques d'absorption (THURMAN, 1985). De plus les acides humiques présentent une absorption supérieure dans le visible et l'UV que les acides fulviques de même origine (CROUE, 1987; RECKHOW *et al.*, 1990).

Quelques caractéristiques spectrales, obtenus par RECKHOW *et al.*, 1990 sur cinq substances humiques aquatiques, sont présentées dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Caractéristiques spectrales de quelques substances humiques aquatiques. D'après RECKHOW *et al.*, 1990

| Source | * | RMN ^{13}C , RX | | Taille molaire (Å°) | grp ^{nt} acides méq/g | | D.O (254nm) /mg.C |
|----------------|---|--------------------------|---------|---------------------|--------------------------------|--------|-------------------|
| | | % arom | % aliph | | Carbox | phenol | |
| Black Lake | F | 17 | 83 | 6,1 | 5,7 | 1,5 | 0,0412 |
| | H | 35 | 65 | 11,2 | 4,4 | 1,6 | 0,0736 |
| Cool Creek | F | 19 | 81 | 7,3 | 5,1 | 2,1 | 0,0428 |
| | H | 31 | 69 | 10,3 | 5,0 | 2,6 | 0,0540 |
| Ogeechee River | F | 19 | 81 | 9,2 | 5,8 | 1,8 | 0,0370 |
| | H | 31 | 69 | 12,3 | 4,0 | 2,0 | 0,0486 |
| Ohio River | F | 14 | 86 | 5,5 | 5,0 | 1,0 | 0,0286 |
| | H | 34 | 66 | 9,0 | 3,8 | 1,5 | 0,0544 |
| Missouri River | F | 14 | 86 | 7,3 | 5,7 | 0,8 | 0,0300 |
| | H | 34 | 70 | 9,2 | 2,8 | 5,4 | 0,0594 |

(*): F: acides fulviques H: acides Humiques

-Masses moléculaires

Les résultats indiqués dans la bibliographie sur les masses moléculaires apparentes des substances humiques, déduites des procédés d'ultrafiltration, de perméation sur gel et de diffraction des rayons X aux petits angles, montrent une grande dispersion des valeurs (500 à 300 000 Daltons) (OLIVER et VISSER, 1980). Toutefois la masse moléculaire des acides fulviques (500 à 2000 D) est

généralement plus faible que celle des acides humiques (2000 à 5000 D) (THURMAN et MALCOLM, 1983). Il est à noter que ces résultats sont fonction de l'origine des substances humiques étudiées ainsi que de la fiabilité des techniques analytiques employées (AIKEN, 1984; BECKETT, 1987).

-Structures des substances humiques

En se basant sur les caractéristiques chimiques et spectrales ainsi que sur les produits de dégradation de ces substances (oxydation chimique, pyrolyse), plusieurs modèles ont été proposés pour représenter ces molécules polymérisées. Parmi ces modèles, ceux de SCHNITZER et KHAN (1972) et de CHRISTMAN et GHASSIMI (1976) (figures I.1 et I.2) sont les plus souvent cités dans la littérature. Ils ne

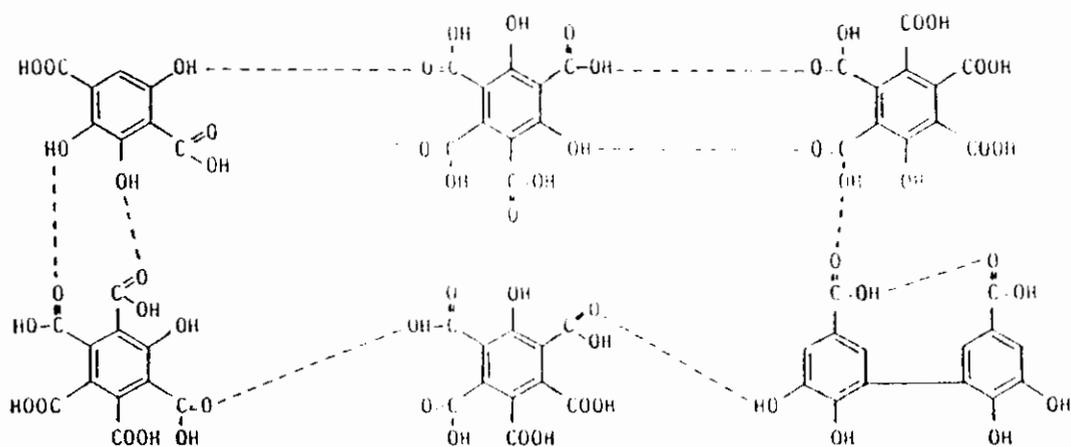


Figure I.1 : Modèle structural d'acide fulvique d'après SCHNITZER et KHAN (1972)

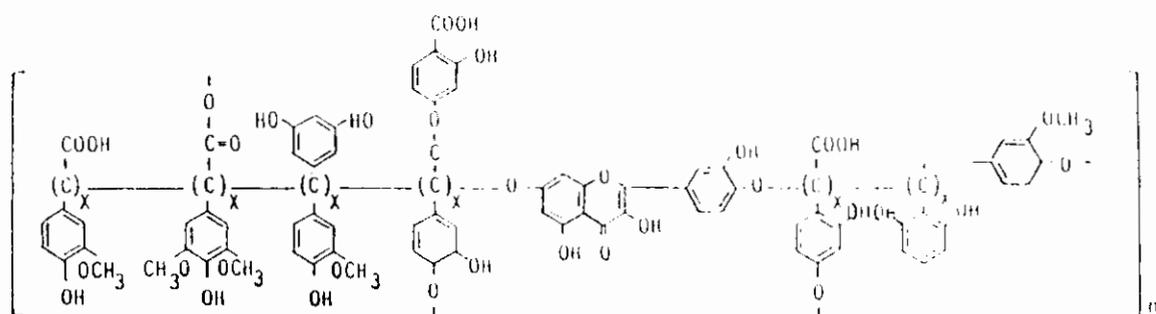


Figure I.2 : Modèle structural d'acide humique d'après CHRISTMAN et GHASSIMI (1976)

représentent cependant que la partie aromatique de ces substances.

Plus récemment, NDRWOOD *et al.* 1987, en analysant les spectres RMN¹³C d'un acide fulvique d'origine aquatique, obtiennent la répartition suivante pour le carbone organique :

- carbone aliphatique saturé (non porteur de groupements oxygénés ou azotés) : 29 % ;
- carbone aliphatique porteur de groupements oxygénés (alcools, carbohydrates, éthers, groupements méthoxyles...) : 22 % ;
- carbone insaturé (éthylénique, aromatique) : 21 % ;
- carbone porteur de groupements carbonyles (aldéhydes, cétones, carboxyles...) : 24 % .

Ces résultats confirment le caractère majoritaire des sites aliphatiques des acides fulviques d'origine aquatique (51 % du carbone organique).

-Rôle des substances humiques dans le traitement des eaux

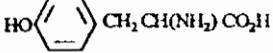
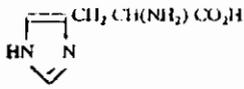
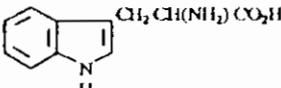
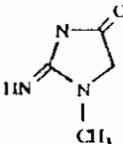
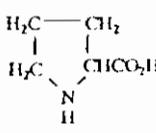
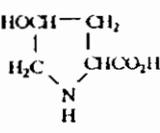
Compte tenu de leurs propriétés chimiques ces substances peuvent engendrer plusieurs problèmes dans le domaine du traitement des eaux (SUBRA *et al.*, 1989; RECKHOW, 1984; CROUE, 1987; ROOK, 1974; BELLAR *et al.*, 1974). Parmi ces problèmes nous pouvons citer :

- la coloration des eaux;
- le transport des micropolluants organiques (pesticides, phtalates, hydrocarbures) et complexation des métaux qui peuvent être ensuite libérés dans l'eau au cours des traitements de potabilisation;
- la formation de composés organohalogénés indésirables (lourds et volatils) lors de la chloration des eaux.

b)- Micropolluants azotés

La micropollution azotée des eaux naturelles englobe plusieurs familles : amines, acides aminés libres ou combinés, dérivés nitrés et nitrosés etc. Le tableau I.6 regroupe les composés azotés les plus répandus dans les eaux naturelles (JADAS-HECART, 1989).

Tableau 1.6 : Principaux composés azotés rencontrés dans les eaux naturelles

| Acides aminés neutres (un groupement aminé et un groupement carboxylique) | | Acides aminés acides (un groupement aminé et deux groupements carboxyliques) | |
|--|---|--|--|
| NOM USUEL | FORMULE | NOM USUEL | FORMULE |
| 1. Glycine (GLY) | $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | 17. Acide aspartique (ASP) | $\text{CO}_2\text{H} \text{CH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ |
| 2. Alanine (ALA) | $\text{CH}_3 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | 18. Asparagine (ASN) | $\text{CONH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ |
| 3. Valine (VAL) | $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | 19. Acide glutamique (GLU) | $\text{HO}_2\text{C} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ |
| 4. Leucine (LEU) | $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \text{CH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | 20. Glutamine (GLN) | $\text{CONH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ |
| 5. Isoleucine (ILE) | $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | Acides aminés basiques (deux groupements aminés et un groupement carboxylique) | |
| 6. Norleucine (NOR) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | NOM USUEL | FORMULE |
| 7. Phénylalanine (PHE) | $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | 21. Ornithine (ORN) | $\text{NH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ |
| 8. Tyrosine (TYR) |  | 22. Arginine (ARG) | NH_2 $\text{NH} = \text{C} \text{NH} (\text{CH}_2)_3 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ |
| 9. Sérine (SER) | $\text{HOCH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | 23. Lysine (LYS) | $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ |
| 10. Cystéine (CYSTE) | $\text{HSCCH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | 24. Histidine (HIS) |  |
| 11. Cystine (CYST) | $[-\text{SCH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}]_2$ | Autres composés azotés | |
| 12. Thréonine (THR) | $\text{CH}_3 \text{CHOH} \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | NOM USUEL | FORMULE |
| 13. Méthionine (MET) | $\text{CH}_3\text{SCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2\text{H}$ | Uree | $\text{NH}_2(\text{CO})\text{NH}_2$ |
| 14. Tryptophane (TRP) |  | Créatine |  |
| 15. Proline (PRO) |  | | |
| 16. Hydroxyproline (HPRO) |  | | |

c)-Micropolluants organiques

Les eaux naturelles contiennent aussi des substances organiques résultant de l'activité humaine à l'échelle domestique, agricole et industrielle comme les tensioactifs, les hydrocarbures, les pesticides, etc. Ces substances proviennent surtout des effluents domestiques et industriels rejetés soit directement dans les eaux usées et dans les rivières, soit indirectement par ruissellement jusqu'aux eaux souterraines (DORE, 1989).

-Les pesticides

Dans le domaine de la pollution par les pesticides, la source de pollution la plus importante est probablement d'origine agricole et résulte de l'intensification des cultures par les fertilisants et de leur protection par les pesticides.

Cette pollution est véhiculée, soit par les eaux de ruissellement, soit par les eaux d'infiltration et concerne donc les eaux superficielles et les eaux souterraines.

Les pesticides constituent une famille de composés, essentiellement de synthèse organique, extrêmement riche et parmi les herbicides totaux et sélectifs, les fongicides, les insecticides et les rodenticides, on trouve une très grande variété de composés chimiques à fonctions simples et complexes qu'il serait fastidieux d'énumérer.

-Les carbohydrates

La maille élémentaire de ces composés est constituée par les monosaccharides qui sont en fait des polyalcools à 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone comportant aussi des groupements carbonyles (cétones ou aldéhydes), lesquels le plus souvent n'existent pas à l'état libre mais sont combinés à un des groupements alcools de la même molécule sous forme d'hémiacétal.

I.1.1.3- Matières en suspension et matières colloïdales

Ces particules peuvent être constituées par :

- des sels insolubles : silicates, sulfures, oxydes, hydroxydes...
- des matières organiques ou des argiles dans lesquelles les métaux sont "fixés" par adsorption, échange d'ion ou complexation.

Les matières en suspension rencontrées dans les eaux (essentiellement superficielles) sont très diverses tant par leur nature que par leur dimension. Elles sont constituées par du quartz, des argiles, des sels minéraux insolubles et des particules organiques composées de micro-organismes et de produits de dégradation animaux ou végétaux.

Les états dispersés que l'on peut diviser en suspension et état colloïdal se distinguent de l'état dissous, notamment par les dimensions particulières. La figure I.3 donne, en première approximation, une échelle de dimensions particulières et les états correspondants :

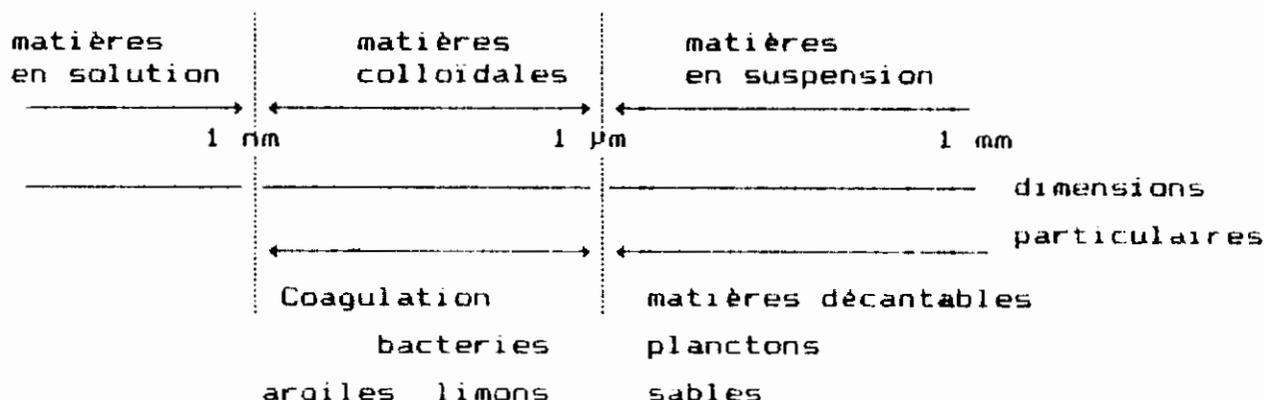


Figure I.3
Etats dispersés - Etats dissous

I.1.2- FILIERE DE PRODUCTION D'EAU POTABLE A PARTIR D'EAUX DE SURFACE

Pour une eau de surface de qualité médiocre, la grande majorité des installations de potabilisation de part le monde met en oeuvre une filière comprenant principalement (de l'amont vers l'aval) :

-Une préoxydation

La préoxydation chimique est généralement assurée par injection du chlore gazeux ou ses dérivés (hypochlorite), du bioxyde de chlore ou d'ozone et rarement par le permanganate de potassium. Les objectifs recherchés sont les suivants :

- * l'oxydation de composés minéraux (Fe^{2+} , Mn^{2+} ...),
- * l'élimination des goûts et odeurs et l'amélioration des qualités organoléptiques,
- * l'oxydation de NH_4^+ (par chloration),
- * l'inhibition de la croissance alguale dans les ouvrages de

clarification,

- * l'amélioration de la coagulation-floculation (avec l'ozone),
- * la réduction du potentiel de formation des trihalométhanes avec les oxydants autres que le chlore (DORE, 1989).

-Une coagulation-floculation

Pour permettre la séparation d'une suspension colloïdale par sédimentation gravitaire, il est nécessaire de rassembler les colloïdes pour constituer des particules nettement plus grosses en neutralisant, par addition des cations $\text{Fe}^{\text{III}+}$ ou $\text{Al}^{\text{III}+}$, les charges négatives présentes à la surface des colloïdes (particules argileuses) afin de diminuer les forces de répulsion.

L'agglomération des particules "déchargées" conduit à la formation de floes dont la taille, le poids et la cohésion dépendent des conditions de brassage (brassage rapide pour l'étape de coagulation suivie d'un brassage lent et homogène pour la floculation) et du pH (précipitation optimale des hydroxydes de fer ou d'aluminium).

Les principaux réactifs utilisés sont le chlorure ferrique (FeCl_3) et le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$).

-Injection du charbon actif en poudre (CAP)

Le CAP est généralement injecté avec les réactifs de coagulation et de floculation dans des filières de traitement relativement simples, en vue d'améliorer les qualités organoleptiques des eaux. La flexibilité du traitement et la facilité de mise en oeuvre d'un traitement permettent de lutter contre des pointes de pollutions temporaires (en matières organiques, en composés sapides...) ou accidentelles sur l'eau brute. L'efficacité du CAP dépend des conditions de mise en oeuvre : dose, mélange, point d'introduction, temps de contact et type de décanteur (DEGREMONT, 1989; DE LAAT, 1988).

-Une décantation

La décantation est un procédé de séparation purement physique dont le but est d'éliminer les floes, formés dans l'étape précédente, par

simple gravité. Cette étape permet d'éliminer les matières en suspension et les colloïdes ainsi qu'une grande fraction de la matière organique naturelle (substances humiques) qui a été retenue par les floccs (adsorption, complexation...).

-Une filtration sur sable

L'eau provenant des décanteurs est amenée sur des filtres en sable afin de retenir les matières en suspension qui n'auraient pas été arrêtées par la décantation et d'obtenir une eau limpide.

-Une interoxydation (oxydation intermédiaire)

L'oxydation intermédiaire a essentiellement pour but d'augmenter la biodégradabilité avant filtration sur charbon actif en grain et de dégrader les micropolluants organiques éventuellement présents dans l'eau brute. Dans cette phase, généralement couplée à une filtration sur charbon actif en grain, l'oxydant utilisé est l'ozone (DORE, 1989).

-Une filtration sur charbon actif en grain (CAG)

La filtration sur CAG permet :

- de diminuer la teneur en matière organique (COT) et en particulier la teneur en matière organique biodégradable (CODB) responsable de la reviviscence bactérienne dans les réseaux de distribution,
- d'éliminer par adsorption, les micropolluants organiques présents à ce stade de traitement (pesticides, solvants chlorés...). La durée de vie, étant fonction de la concentration en micropolluants à l'entrée des filtres, peut être augmentée par couplage O_3 /CAG,
- d'éliminer l'azote ammoniacal par voie biologique lorsque la filière ne comporte pas de préchloration.

-Une désinfection finale

L'objectif de cette étape finale de traitement est l'abattement des germes et l'introduction d'un résiduel d'oxydant capable d'assurer la protection microbiologique de l'eau pendant son transport dans le réseau de distribution. En raison de leur pouvoir remanent dans

l'eau, le chlore et le bioxyde de chlore sont les désinfectants les plus utilisés (HAAS, 1990).

Enfin, les avantages et les inconvénients des principaux oxydants utilisés dans le traitement des eaux sont présentés dans le tableau I.7.

Tableau I.7 : Avantages et inconvénients des principaux oxydants utilisés dans le traitement des eaux (GLAZE, 1990)

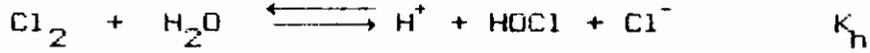
| Oxydant | Avantages | Inconvénients |
|---------------------------|---|--|
| Chlore | <ul style="list-style-type: none"> -Oxydant fort ($E^{\circ} = 1,49 \text{ v}$). -Mise en oeuvre facile. -Bon pouvoir remanent. -Oxydation de NH_4^+. | <ul style="list-style-type: none"> -Formation de composés organo-halogénés (THM, TOX). -Problèmes possibles de goûts et d'odeurs. -Faible traitement (pas efficace vis-à-vis des micropolluants organiques). |
| Chloramines | <ul style="list-style-type: none"> -Pas de formation de THM. -Pouvoir remanent. -Mise en oeuvre facile. | <ul style="list-style-type: none"> -Oxydant faible. -Formation de quelques TOX. -Influence du pH sur l'efficacité. -Problèmes possibles de goûts d'odeurs et de croissance algal. |
| Ozone | <ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant ($E^{\circ}=2,07 \text{ v}$) -Usuellement pas de formation de THM et de TOX. -Amélioration des qualités organoléptiques. -Sous-produits biodégradables -Effet faible du pH. -Amélioration de la coagulation. -Action sur les micropolluant organiques. | <ul style="list-style-type: none"> -Faible remanence dans l'eau. -Préparation sur place. -Coût de traitement. -Sous-produits biodégradables. -Formation de complexes. -Pas d'effet sur NH_4^+. |
| Bioxyde de Chlore | <ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant. -Relativement persistant. -Faible production de TOX et de THM. -Pas d'effet de pH. | <ul style="list-style-type: none"> -Préparation sur place. -Aucune action sur NH_4^+. -Sous-produits: ClO_3^- et ClO_2^-. |
| Permanganate de potassium | <ul style="list-style-type: none"> -Mise en oeuvre facile. -Pas de formation de THM. | <ul style="list-style-type: none"> -Oxydant modérément puissant. -Coloration rose des eaux. -Sous-produits inconnus. -Interférence d'une précipitation (MnO_2). |

I.2 - LE CHLORE ET LA PRODUCTION D'EAU POTABLE

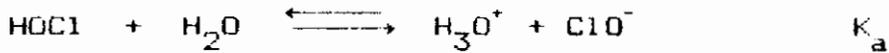
I.2.1- CHIMIE ET REACTIVITE DU CHLORE EN MILIEU AQUEUX

I.2.1.1- Equilibres

Au contact de l'eau le chlore s'hydrolyse presque instantanément



La constante K_h varie de 1,5 à $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ pour des températures comprises entre 0 et 25 °C (CONNICK et CHIA, 1959). L'acide hypochloreux est un acide faible qui est ionisé suivant la réaction:



à T = 25 °C $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

D'autres espèces intermédiaires seraient susceptibles de se former. Ce sont Cl_3^- , Cl_2O , ClO_2^- , ClO_3^- , H_2ClO^+ et Cl^+ (MORRIS, 1978).

Dans les conditions habituelles de chloration des eaux à potabiliser ($\text{Cl}_2 < 10 \text{ mg/l}$ et pH voisin de la neutralité) on se trouve essentiellement en présence de HOCl et ClO^- (figure I.4).

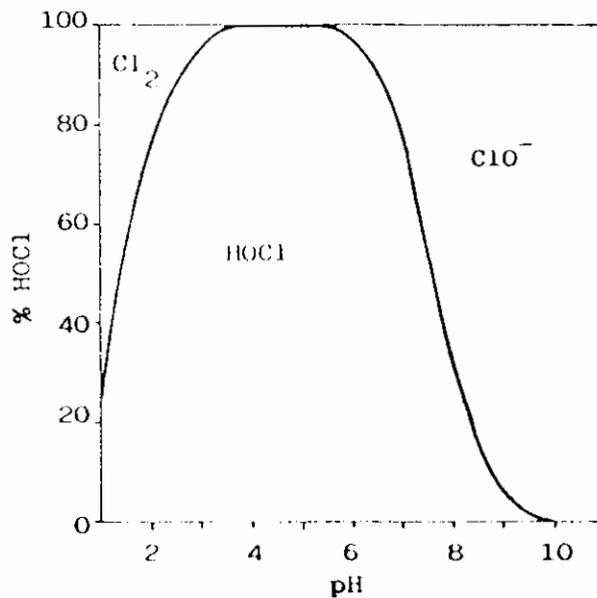


Figure I.4 : Différentes formes du chlore en solution aqueuse à 20 °C (MERLET, 1986)

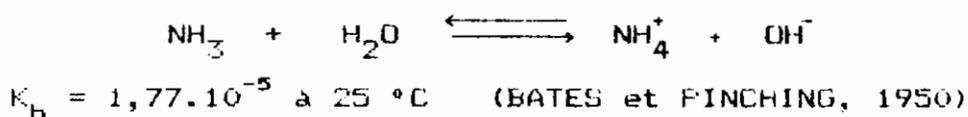
1.2.1.2- Action du chlore sur les composés minéraux

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.

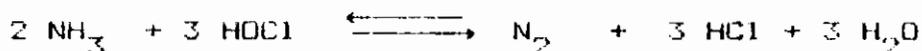
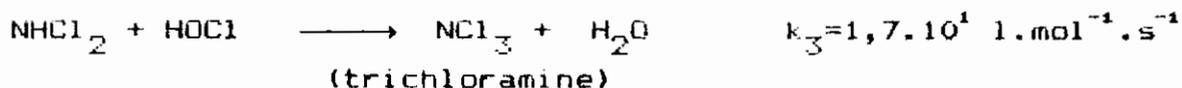
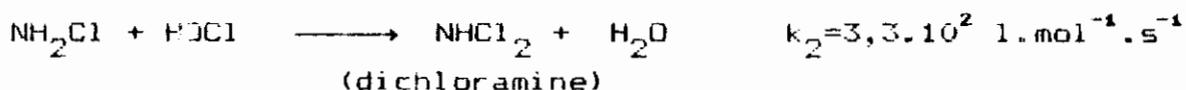
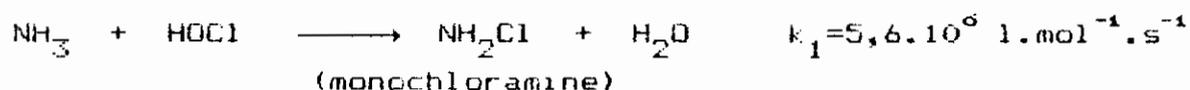
Compte tenu de leur grande réactivité vis-à-vis du chlore, les ions bromure et ammonium doivent être plus particulièrement considérés.

a)- L'azote ammoniacal

En solution aqueuse, les proportions relatives de la forme ionisée (NH_4^+) et moléculaire (NH_3) varient avec le pH :



Lorsque l'on ajoute du chlore à de l'eau contenant des ions ammoniums, il se produit des réactions de substitution suivant le rapport Chlore/azote (WEIL et MORRIS, 1949) :



La dernière équation (réaction globale) nous montre que par action de HOCl sur NH_3 on peut avoir oxydation et passage de NH_3 à N_2 . Pour cela il faut 3 moles de HOCl pour 2 moles de NH_3 . Ainsi l'oxydation complète de l'azote ammoniacal en azote gazeux nécessite un taux de chloration correspondant à un rapport molaire chlore/azote de 1.5 ou à un rapport massique de 7,5. Le point singulier correspondant à cette oxydation complète de l'azote ammoniacal est appelé point de rupture ou «break-point».

La figure 1.5 représente l'évolution de la concentration en chlore

total (chlore libre: Cl_2 , HOCl et ClO^- + chlore combiné: NH_2Cl , NCl_2 , NCl_3) en fonction du taux de chloration à partir d'une solution d'azote ammoniacal ($\text{N}_{\text{NH}_4^+} = 1 \text{ mg/l}$) à un pH donné (7,5 dans ce cas).

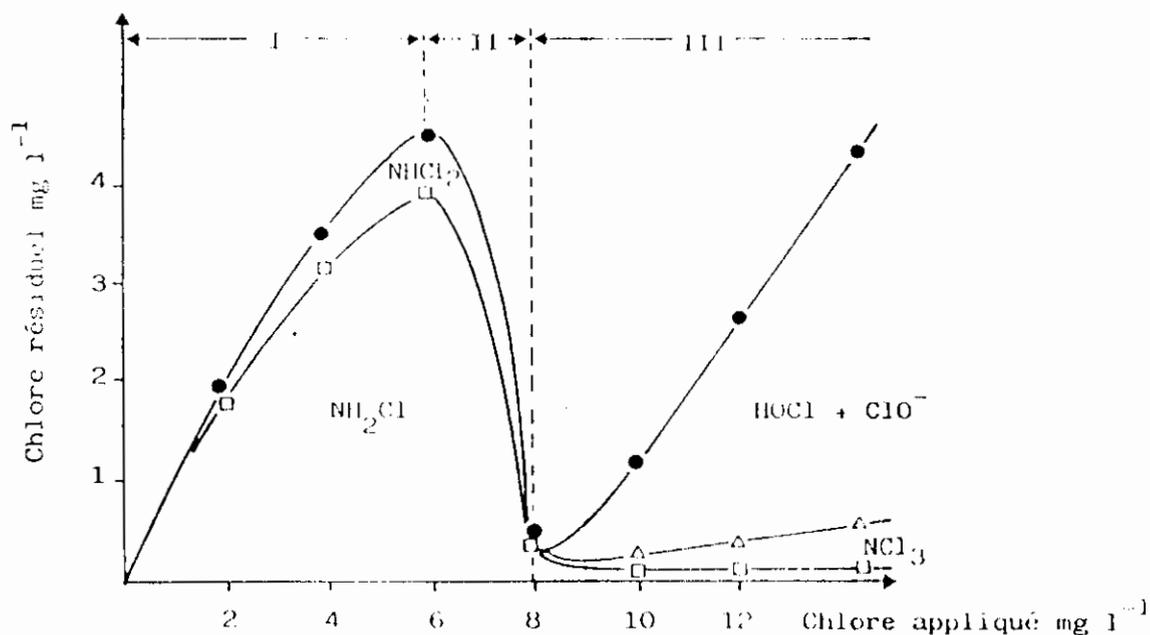


Figure I.5 : Courbe de break-point ($\text{N}_{\text{NH}_4^+} = 1 \text{ mg/l}$)
temps de contact : 2 heures (DE LAAT, 1981)

Cette courbe est connue en traitement des eaux sous le nom de courbe de break-point. Sur cette courbe trois zones peuvent être différenciées :

- la zone I correspondant à la formation des chloramines; seul le chlore combiné est détectable.
- La zone II dans laquelle ces chloramines sont détruites par le chlore.
- La zone III où apparaît un résiduel en chlore libre dans le milieu ($\text{HOCl} + \text{ClO}^-$).

De nombreuses tentatives ont été réalisées pour mieux comprendre le break-point et pour bien expliquer la formation de l'azote gazeux. WEI et MORRIS (1969), les premiers, ont proposé d'autres mécanismes réactionnels mais aussi la formation de nitrates et de l'entité NOH . SAUNIER et SELLECK (1979), plus tard, proposèrent la formation de NH_2OH et NOH comme produits intermédiaires. Plus récemment et après

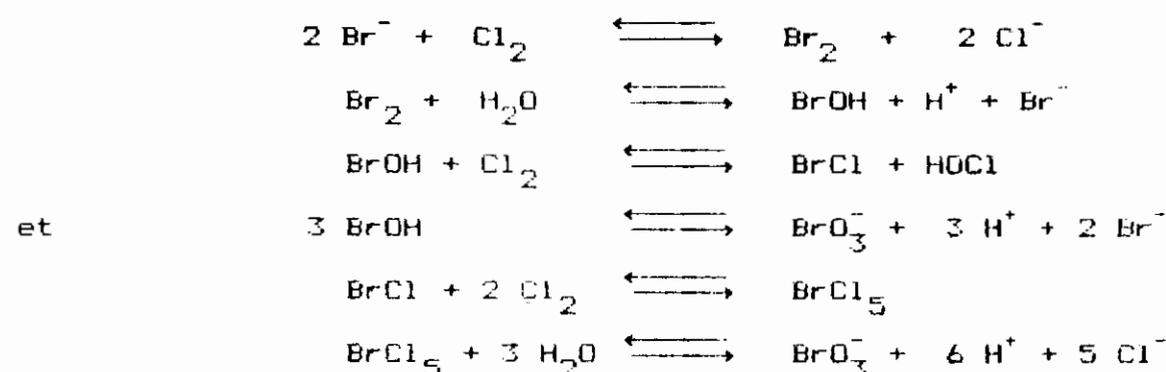
l'amélioration des techniques d'analyse concernant en particulier les entités chlorées : HOCl^+ , ClO^- , NH_2Cl et NCl_3 , ADKI (1989) confirme la conclusion de WEIL et MORRIS.

En milieu neutre, la réaction de formation de la monochloramine est la plus rapide, ce qui explique qu'elle soit majoritaire pour des rapports molaires chlore/azote ammoniacal inférieurs à 1. Les réactions de destruction des chloramines sont par contre plus lentes et un temps de contact d'une dizaine de minutes est nécessaire à la disparition de la mono et de la dichloroamine pour des taux très légèrement supérieurs au break-point à $\text{pH} = 7$. Quant à la trichloramine, elle se forme dans le milieu en très petites quantités et s'hydrolyse très lentement (DE LAAT, 1981).

En réalité, la chloration des eaux de surface contenant de l'azote ammoniacal et des matières réductrices organiques ou minérales peut être un peu plus compliquée, ce qui oblige dans la pratique à utiliser des concentrations un peu supérieures à celle nécessaire pour la stricte désinfection (point critique).

b)- Les ions bromures

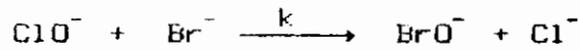
En présence du chlore, les ions bromures sont oxydés en d'autres entités intermédiaires bromées telles que Br_2 , HOBr , BrO^- , BrCl et BrCl_5 qui sont beaucoup plus réactives dans les réactions d'halogénéation que le chlore. Selon SZABO et CSANYI (in ISHIKAWA *et al.*, 1986) la réaction de Br^- avec Cl_2 se fait en deux étapes :



La première étape est favorisée pour un pH entre 6,5 et 7,5 et la deuxième pour un pH un peu plus élevé.

D'autre part l'oxydation des bromures par l'hypochlorite conduit à

la formation d'hypobromite suivant une réaction de deuxième ordre (FARKAS *et al.*, 1949).



à 25 °C

$$k(\text{vitesse}) = 2,95 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les réactions de formation des bromites et des chlorites sont des réactions lentes :



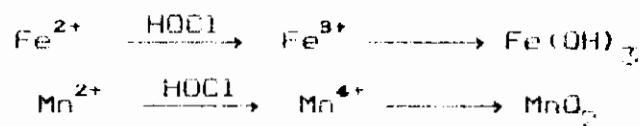
Notons enfin que MERLET (1986) a vérifié, au cours d'une détermination cinétique sur l'oxydation des bromures par l'hypochlorite, l'absence de quantités mesurables de chlorates et de bromates, sauf pour des pH inférieurs à 7 où leur présence était en très faible quantité.

c) - Oxydation d'autres micropolluants minéraux

-Fer et manganèse

Ces éléments se trouvent dans l'eau sous forme réduite Fe^{2+} et Mn^{2+} ou chélatés par les acides humiques.

En présence du chlore on obtient Fe^{3+} et Mn^{4+} qui précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et MnO_2 (MERLET, 1986). Ces composés insolubles dans l'eau pourront être ensuite éliminés :



-Nitrites

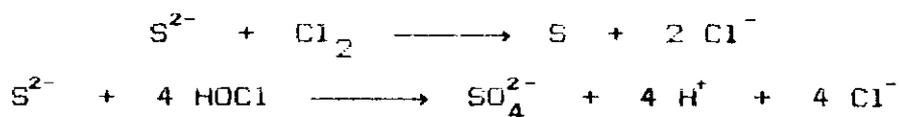
Les nitrites sont oxydés par le chlore suivant la réaction :



Cette réaction est très rapide, même instantanée.

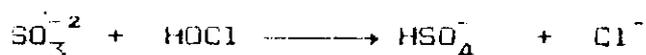
-Sulfures et sulfites

Les sulfures réagissent instantanément avec le chlore pour former du soufre et des sulfates suivant les réactions :



Les deux réactions dépendent du rapport (chlore/sulfure) et d'autres facteurs en particulier le pH, la température et le temps.

L'oxydation des sulfites procéderait de manière similaire :



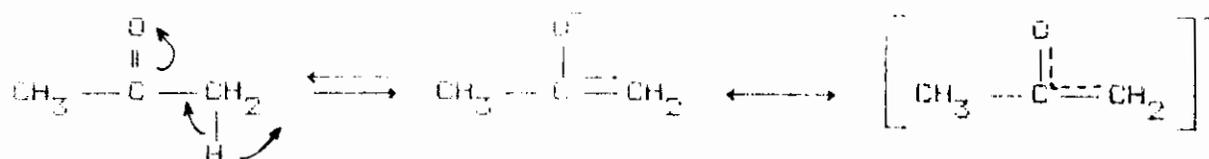
1.2.1.3- Action du chlore sur la matière organique

L'acide hypochloreux est un acide faible qui ne réagit pas de la même façon que les acides forts. Dans cette molécule la liaison oxygène-chlore est polarisée selon $HO^{\delta-}-Cl^{\delta+}$, 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'hydroxylation, de décarboxylation et de polycondensation.

Cependant en solution infiniment diluée, c'est à dire 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 (VOUDRIAS et REINHARD, 1988_a, 1988_b). Mais il semblerait que la réaction des hydrocarbures aliphatiques saturés avec le chlore est très peu probable dans l'eau, de même les réactions d'addition sur les doubles liaisons éthyléniques sont en général trop lentes pour avoir une importance significative.

a)- Cétones

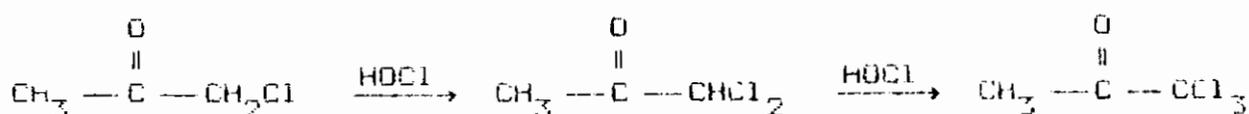
Le mécanisme réactionnel de la chloration de l'acétone (réaction haloforme) a été décrit par BARTLETT et VINCENT (1935). La première étape, qui détermine la vitesse, est l'arrachement d'un proton du carbone en α du groupement carbonyle pour donner l'énolate :



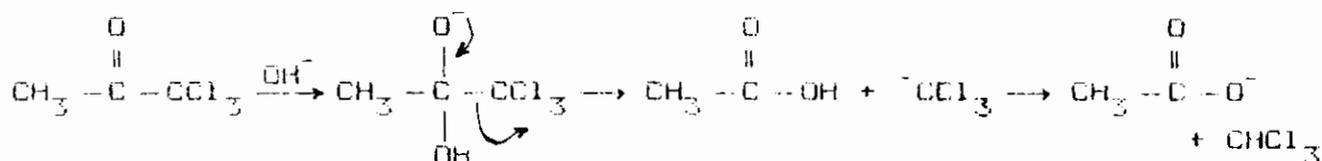
Cet énol subit ensuite une halogénéation rapide :



L'introduction du chlore, avec son effet fortement électro-attracteur, accroît la stabilité et la vitesse de formation de l'énolate. En effet la chloracétone formée est chlorée encore plus rapidement pour donner la trichloroacétone :



celle-ci est finalement hydrolysée :



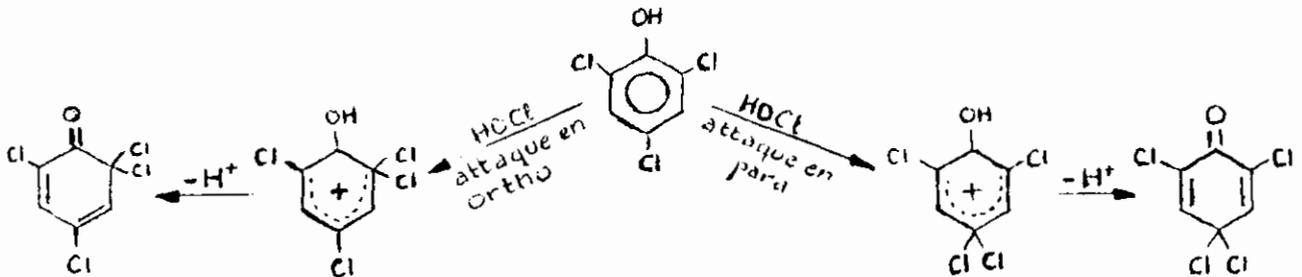
La cinétique de formation du chloroforme est liée à la cinétique de l'étape la plus lente donc la première. La vitesse de réaction sera donc indépendante à la fois de la concentration et de la nature de l'halogène. Par contre à la deuxième étape, la réaction est plus rapide et on peut avoir une compétition entre le chlore et le brome qui est plus nucléophile, ce qui explique la formation de composés chlorobromés.

Par ailleurs, en milieu acide, l'halogénéation des méthylcétone reste dans la plupart du temps au stade de monohalogénéation. D'autre part, les travaux effectués par BOOTH et SANDERS (1950) ont permis de mettre en évidence un certain nombre de précurseurs de la réaction haloforme bien qu'ils ne possèdent pas, avant ou après oxydation, de groupement $\text{CH}_3-\text{CO}-$, ce sont en particulier les dérivés du phénol : le résorcinol, le phloroglucinol, le pyrocatecol le pyrogallol et les quinones.

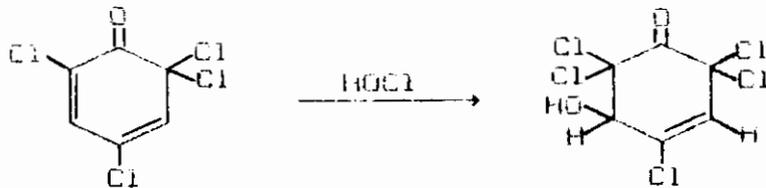
b)- Composés aromatiques

L'action du chlore sur les composés aromatiques en solution aqueuse, en particulier les phénols et leurs produits d'oxydation, a été abondamment étudiée ces dernières années (DE LAAT, 1981; MERLET, 1986; VOUDRIAS et RAINHARD, 1988_a). Ces études ont montré l'influence de la nature du ou des substituants du cycle aromatique sur l'orientation de la substitution et par conséquent sur la nature des produits de réaction, constatation déjà connue en phase organique. Ainsi les composés aromatiques susceptibles d'être chlorés sont essentiellement ceux ayant des groupements activants tels que $-OH$, NH_2 , $-OCH_3$, $-NHCOCH_3$, $-CH_3$. Par contre les aromatiques ne possédant pas ces groupements sont relativement peu ou pas réactifs vis-à-vis du chlore.

DE LA MARE (1974) a expliqué le mécanisme d'action du chlore sur les aromatiques substitués et la formation d'autres composés :



Une réaction d'addition devient possible sur les composés ayant perdu leur caractère aromatique pour conduire à une cyclohexenone :



Les aldéhydes, les acides aromatiques (acide benzoïque, phtalique salicylique, parahydroxybenzoïque, vanilique, phenoxyacétique), les éthers phénoliques ainsi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques réagissent de la même manière pour former des composés de substitution plus ou moins chlorés.

Compte tenu de la complexité et de la variabilité des caractéristiques physico-chimiques des eaux de surface et afin d'apporter une contribution à la connaissance du mécanisme de chloration des matières organiques et en particulier les substances

humiques de nombreuses recherches ont été conduites sur des composés modèles simples (DE LAAT, 1981; RECKHOW, 1984; SATO *et al.*, 1985).

DE LAAT (1981) a réalisé une étude sur la réactivité de quelques classes de composés organiques vis-à-vis du chlore à pH 7 (tampon phosphates $5 \cdot 10^{-9}$ M) sur des solutions de composés organiques ($5 \cdot 10^{-4}$ ou 10^{-4} M), avec des rapports molaires chlore introduit/produit organique égal à 20 et pour des temps de contact de 15 heures à 20°C.

Les résultats obtenus qui sont rassemblés dans les tableaux I.9 et I.10 donnent pour chaque produit :

- la consommation de chlore C en mole de chlore par mole de produit,
- le rendement en chloroforme formé R (R = 100 % quand une mole de produit conduit à la formation d'une mole de chloroforme),
- le pourcentage du chlore consommé se retrouvant dans le chloroforme X. Donc $X = 3R/C$.

L'examen des tableaux I.9 et I.10 montre que le chlore réagit principalement sur les composés aromatiques (C = 5 à 12 moles/mole) ayant des groupements activants tels que -OH, -NH₂, ou -NR₂ (dérivés du phénol et de l'aniline). Les autres composés aromatiques et d'une manière générale les produits aliphatiques ne présentent pas une réactivité importante vis-à-vis du chlore.

Enfin, certaines structures ayant des groupements fonctionnels azotés (amines, amides, acides aminés) peuvent réagir avec le chlore.

En ce qui concerne la formation de chloroforme, trois grandes catégories de composés peuvent être distinguées :

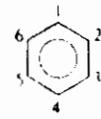
- les composés extrêmement réactifs (R > 30 %), tels les métapolyhydroxybenzènes (résorcinol, phloroglucinol...), métachlorophénols...,
- les composés peu réactifs (R < 10 %); ce sont les dérivés du phénol et de l'aniline et les méthylcétones qui forment essentiellement des dérivés organohalogénés non volatils,
- enfin, les composés très peu réactifs (R < 0,5 %) et ne présentant donc aucun risque de formation de trihalométhanes.

Il faut remarquer que certains phénols monosubstitués possédant un substituant en position méta conduisent souvent à des rendements en chloroforme supérieurs à ceux obtenus pour leur homologues substitués en ortho ou para.

Tableau I.9 : Demande en chlore et production de chloroforme pour des composés aromatiques à pH 7

Benzènes monosubstitués

| | C | R | X |
|---|------|------|-----|
| -OH | 9,8 | 2,5 | 0,8 |
| -NH ₂ | 8,3 | 9,7 | 3,5 |
| -N(C ₂ H ₅) ₂ | 8,3 | 9,4 | 3,4 |
| -NO ₂ | <0,1 | 0,2 | |
| -OCH ₃ | 1 | 0,4 | 1,2 |
| -CH ₂ COOH | <0,1 | <0,1 | |
| -COOH | 0,3 | <0,1 | <1 |
| -CHO | 0,1 | <0,1 | <1 |
| -COCH ₃ | 0,5 | 10 | 60 |
| -OCH ₂ COOH | 0,3 | <0,1 | <1 |
| -CONH ₂ | 2,5 | <0,1 | <1 |
| -CSNH ₂ | 4,0 | <0,1 | <1 |



Aromatiques divers

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | C | R | X |
|-----------------|----|-----------------|----|----|-----------------|----|------|------|------|
| OH | Cl | Cl | | | | | 8 | 35,9 | 13,2 |
| OH | Cl | | Cl | | | | 8,1 | 4,7 | 1,7 |
| OH | | | Cl | | Cl | | 7,6 | 71,7 | 28,1 |
| OH | Cl | | | Cl | | Cl | 6,8 | 3,5 | 1,2 |
| OH | Cl | | Cl | | | Cl | 6,9 | 39,6 | 17,2 |
| OH | | | Cl | Cl | Cl | | 5,2 | 68 | 39,2 |
| OH | OH | OH | | | | | 6,9 | 0,1 | <0,1 |
| OH | OH | | | OH | | | 3,9 | 15,5 | 11,9 |
| OH | | OH | OH | | OH | | 9,1 | 93 | 30,0 |
| OH | | OH | Cl | | | | 6,1 | 98 | 48,2 |
| OH | | OH | Cl | | | Cl | 5 | 96 | 57,0 |
| OH | | CH ₃ | Cl | | CH ₃ | | 4,7 | 0,7 | 0,3 |
| NO ₂ | | NH ₂ | | | | | 8,5 | <0,1 | |
| NO ₂ | | COOH | | | | | <0,1 | <0,1 | |
| COOH | | | Cl | | | | <0,1 | <0,1 | |

Phénols monosubstitués

| | | C | R | X |
|-------------------------------|---|------|------|------|
| -OH | o | 4,1 | 0,4 | 0,3 |
| | m | 7,2 | 93,0 | 38,7 |
| | p | 3,3 | 0,4 | 0,4 |
| -Cl | o | 8,9 | 3,4 | 1,1 |
| | m | 8,8 | 36,0 | 12,3 |
| | p | 8,7 | 4,5 | 1,5 |
| -CH ₃ | o | 7,5 | 4,3 | 1,7 |
| | m | 8,7 | 5,8 | 2,0 |
| | p | 5,5 | 0,8 | 0,4 |
| -NH ₂ | o | 3,9 | 0,6 | 0,5 |
| | m | 7,7 | 9,7 | 3,8 |
| | p | 5,4 | 0,1 | 0,1 |
| -NO ₂ | o | 9,6 | 1,1 | 0,3 |
| | m | 9,2 | 10,4 | 3,4 |
| | p | 7,6 | 1,0 | 0,4 |
| O -C-CH ₃ | o | 9,9 | 10,4 | 3,1 |
| | m | 11,0 | 45,0 | 12,3 |
| | p | 9,8 | 27,0 | 8,3 |
| O -C-OH | o | 6,0 | 3,8 | 1,9 |
| | m | 9,1 | 6,2 | 2,0 |
| | p | 9,4 | 4,3 | 1,4 |
| O -C-H | o | 9,7 | 5,7 | 1,8 |
| | m | 9,8 | 8,5 | 2,6 |
| | p | 8,8 | 4,0 | 1,4 |
| -OCH ₃ | o | 7,7 | 4,6 | 1,8 |
| | m | 8,1 | 3,4 | 1,3 |
| | p | 3,4 | 0,4 | 0,4 |

Polyaromatiques

| | C | R | X |
|--|------|-----|-----|
| | 7,2 | 1,4 | 0,6 |
| | 4,4 | 0,3 | 0,2 |
| | 10,5 | 1,5 | 0,4 |

Tableau I.10 : Demande en chlore et production de chloroforme pour des composés aliphatiques à pH 7

| Acides | | C | R | X |
|-------------|---|------|------|-----|
| Acétique | CH_3COOH | <0,1 | <0,1 | |
| Oxalique | $(\text{COOH})_2$ | 0,3 | <0,1 | |
| Malonique | $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ | 1,8 | <0,1 | |
| Succinique | $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | <0,1 | <0,1 | |
| Malique | $\text{HOOCCHOHCH}_2\text{COOH}$ | 0,75 | <0,1 | |
| Maléique | $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ (<i>cis</i>) | <0,1 | <0,1 | |
| Fumérique | $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ (<i>trans</i>) | <0,1 | <0,1 | |
| Citrique | $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ | 0,8 | 14,5 | 54 |
| Glyoxalique | HOOCCHO | 1,1 | <0,1 | |
| Pyruvique | $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ | 1 | 1,7 | 5,1 |

Acools, cétones, esters

| | C | R | X |
|---------------------|------|------|-----|
| Ethanol | <0,1 | <0,1 | - |
| Acétone | <0,1 | 1,3 | |
| Acétylacétone | 4 | 8,5 | 6,4 |
| Propionaldéhyde | 0,2 | <0,1 | - |
| n-butyraldéhyde | 0,2 | <0,1 | <1 |
| Ethyl acétylacétate | 2 | 0,2 | <1 |

Composés azotés

| | C | R | X | |
|----------------|---|------|------|-----|
| Alanine | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | 2 | <0,1 | <1 |
| Phénylalanine | $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | 2 | <0,1 | <1 |
| Tyrosine | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | 11,4 | 1,3 | 0,3 |
| Méthionine | $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | 5 | <0,1 | <1 |
| Asparagine | $\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | 4,1 | <0,1 | <1 |
| Uree | NH_2CONH_2 | 3,8 | <0,1 | <1 |
| Thiourée | NH_2CSNH_2 | 3,9 | <0,1 | <1 |
| Phénylthiourée | ϕNHCSNH_2 | 12,4 | 2,7 | 0,6 |
| Acétamine | CH_3CONH_2 | 0,5 | <0,1 | <1 |
| Thioacétamide | CH_3CSNH_2 | 4,2 | <0,1 | <1 |

Soulignons aussi, constatation déjà avancée, le fait que le chloroforme ne constitue qu'un produit de réaction possible. En effet même pour les valeurs de X comprises entre 10 et 60 % il y a, en plus de la libération du chloroforme, la formation d'un certain nombre de produits chlorés.

c) - Action du chlore sur les composés organiques azotés

L'action du chlore sur les amines est déjà assez bien connue, avec la formation de chloramines plus ou moins stables (PONCIN et al., 1984). Des réactions similaires, mais moins rapides, sont observées pour les amides et les imides.

Dans le cas des acides aminés (AA) et en milieu proche de la neutralité, l'oxydation par le chlore conduit, soit à la formation d'aldéhydes (rapport molaire Cl_2/AA faible), soit à la formation de nitriles (rapport molaire Cl_2/AA élevé) (ALOUJINI, 1987).

D'autre part les travaux effectués par Le CLOIREC (1981) sur, la serine, la tyrosine, la cystine, l'acide aspartique, la lysine et l'arginine (voir tableau I.3), montrent que le chlore réagit très vite sur certains acides aminés, alors que sur d'autres composés possédant un hétéroatome, un cycle ou un hétérocycle, il pourrait y avoir substitution sur un atome ou même cassure de la molécule (cas du tryptophane).

d) - Autres composés aliphatiques

alcools, aldéhydes, acides ...

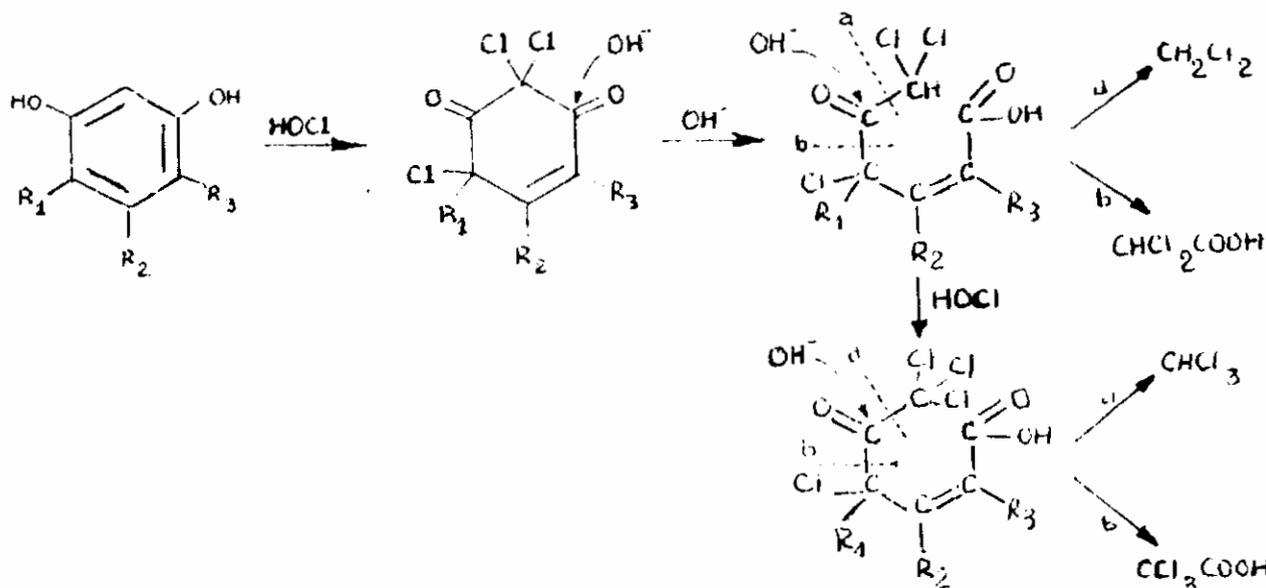
Le chlore présente vis-à-vis des composés oxygénés une réactivité relativement faible. L'oxydation des alcools en acides bien que théoriquement possible (ROBERTS et CASERIO 1968) reste limitée.

Par ailleurs, il faut noter que les structures possédant un groupement méthylène entre deux fonctions carbonyles comme l'acétylacétone présentent une certaine réactivité (DE LAAT, 1981).

-Mécanisme de formation du chloroforme

Bien que le mécanisme de formation du chloroforme à partir des méthylcétone soit connu depuis bien longtemps, celui des autres

molécules, en particulier les aromatiques (structures de base des substances humiques) semble encore mal défini et peu de mécanismes réactionnels ont à ce jour été proposés. Toutefois, nous pouvons présenter le mécanisme proposé par ROOK (in MERLET, 1986) sur la chloration des dérivés metadihydroxybenzéniques souvent cité dans la bibliographie et qui a pu expliquer la formation du chloroforme, mais aussi des acides dichloro et trichloroacétiques.



Dans ce mécanisme, la rupture du cycle est provoquée par l'effet attracteur des atomes de chlore qui induit une charge positive sur le groupement carbonyle voisin, renforçant l'attaque de OH⁻ sur ce carbone.

-Formation des produits organohalogénés lors de la chloration des eaux de surface

Plusieurs chercheurs ont étudié la formation des composés organohalogénés après chloration des eaux naturelles, des substances humiques et des molécules simples (résorcinol ou phloroglucinol par exemple). Ces études ont montré que l'ensemble des composés organohalogénés volatils ne représente qu'une faible fraction des composés organohalogénés formés (5 à 30 %) et que le chlore incorporé au niveau des composés organohalogénés volatils ne représente que 30 à 40 % du chlore organiquement lié. C'est pour cette raison qu'une analyse globale de l'ensemble des produits organohalogénés, caractérisée par un nouveau paramètre appelé TOX

(Total organohalide concentration) et plus spécifiquement le TOCl (chlore organiquement lié), a été élaborée dans plusieurs laboratoires (GLAZE *et al.*, 1977; RECKHOW, 1984; MERLET, 1986).

-Formation des trihalométhanes

C'est en 1974 que ROOK en Europe et BELLAR *et al.* aux USA ont signalé l'apparition de composés organohalogénés volatils principalement les trihalométhanes lors de la chloration des eaux de surface. Les trihalométhanes (THM) formés en majorité sont le chloroforme CHCl_3 , le bromodichlorométhane CHBrCl_2 , le dibromochlorométhane CHBr_2Cl et le bromoforme CHBr_3 .

Les travaux de recherche ont dès lors été intensifiés et approfondis, faisant état de la formation d'autres composés organohalogénés volatils, ainsi que des composés non volatils comme les acides dichloro et trichloroacétique dont l'importance n'est pas moindre (ROOK, 1974; RECKHOW, 1984; RECKHOW et SINGER, 1990).

La formation des composés bromés résulte de l'oxydation, par le chlore, des ions bromures contenus dans l'eau, en acide hypobromeux. Cet acide peut agir sur la matière organique en compétition avec HOCl pour donner les trihalométhanes mixtes et bromés.

Les teneurs de ces différents composés sont très variables et dépendent essentiellement de la nature des eaux et des conditions de chloration (pH, température, temps de contact, taux de chloration...).

Actuellement, il est bien admis que les substances humiques, présentes dans toutes les eaux naturelles, constituent les précurseurs majoritaires des trihalométhanes et d'autres composés organohalogénés (ROOK, 1974; RECKHOW, 1984; CROUE, 1987).

1.2.2- LE CHLORE ET LA PRODUCTION D'EAU POTABLE

1.2.2.1- Réactivité des substances humiques vis-à-vis du chlore

La littérature sur la réactivité de ces substances avec le chlore est très abondante. Cette réactivité, souvent comparable à celle

observée sur certaines eaux de surface riches en matières humiques, se traduit par une forte demande en oxydant, une diminution de la couleur des eaux et la formation de nombreux produits chlorés (estimés par le TOX) et des produits non chlorés.

a)- Consommation en chlore

La consommation en chlore des substances humiques s'effectue généralement en deux étapes : une étape de consommation rapide au cours des premières heures de réaction suivie d'une étape plus lente se prolongeant jusqu'à plusieurs centaines d'heures (RECKHOW, 1984; BROUÉ, 1987; JADAS-HECART, 1989).

b)- Produits de réaction

Les trihalométhanes, principalement le chloroforme, et les acides dichloro et trichloroacétiques sont les principaux sous-produits formés par chloration des substances humiques aquatiques (tableau I.11).

Tableau I.11 : Chloration de quelques substances humiques aquatiques. D'après RECKHOW *et al.*, 1990

(CAH = 10 mg/l : COT=1.9 à 5.5 mg/l, pH=7 tampon phosphate ($\mu=0.028$), $Cl_2=20$ mg/l, T=20 °C, t=72 heures)

| Source | * | Demande en Chlore mg/mg.COT | Composés organochlorés (μ g/mg.COT) | | | |
|----------------|---|--------------------------------|--|----------|------|------|
| | | | TOX | $CHCl_3$ | DCA | TCA |
| Black Lake | F | 1,48 | 208 | 48,6 | 17,8 | 50,2 |
| | H | 2,28 | 288 | 68,2 | 30,0 | 98,6 |
| Coal Creek | F | 1,64 | 232 | 50,8 | 25,0 | 66,6 |
| | H | 2,02 | 268 | 59,6 | 27,4 | 92,8 |
| Ogeechee River | F | 1,52 | 216 | 49,8 | 22,0 | 60,6 |
| | H | 2,12 | 262 | 59,6 | 32,0 | 90,6 |
| Ohio River | F | 1,24 | 161 | 32,6 | 16,6 | 30,6 |
| | H | 2,14 | 232 | 47,2 | 27,2 | 70,6 |
| Missouri River | F | 1,10 | 136 | 30,8 | 11,8 | 23,6 |
| | H | 2,14 | 230 | 49,8 | 24,4 | 62,6 |

(*) F: acides Fulviques

H: acides Humiques

La formation de ces composés organohalogénés est fonction de nombreux paramètres réactionnels (pH, taux de chlore appliqué, température, nature des substances humiques étudiées), des saisons (RECKHOW, 1984; CROUE, 1987; OLIVER et VISSER, 1980) mais aussi de la présence des bromures et de l'azote ammoniacal (MERLET, 1986; CROUE, 1987; AMY *et al.*, 1984; SYMONS *et al.*, 1987; ISHIKAWA *et al.*, 1986).

1.2.2.2- Toxicité des composés organohalogénés

Devant les besoins humains en eau potable qui ne cessent de croître et les réserves d'eau naturelle qui ne cessent de diminuer on fait de plus en plus appel aux eaux de surface. Cependant l'objectif principal est de produire non seulement de l'eau, mais de la rendre potable, non nuisible à la santé humaine.

Les traiteurs d'eaux se sont trouvés ainsi face à une législation de plus en plus stricte, ce qui a conduit au renforcement des traitements appliqués et par conséquent à l'apparition des concentrations de plus en plus élevées en composés organohalogénés, dont certains peuvent traverser les filières de production d'eau potable et se retrouver ainsi dans les eaux de distribution (SUBRA *et al.*, 1989).

Actuellement il est bien évident que le problème qui se pose est avant tout celui d'une éventuelle toxicité à long terme (effet mutagène, cancérigène), plutôt qu'une toxicité aiguë.

Les études épidémiologiques (tests de mutagenèse de AMES) effectuées dans ce domaine ont montré que les composés organohalogénés présentent des propriétés mutagènes élevées et qu'une relation existe entre les eaux de consommation chlorées et la mortalité par cancer (MEIER et BULL, 1985; KRONBERG *et al.*, 1986; LIIMATAINEN et GRUMMT, 1988; MORLAY, 1991).

En ce qui concerne les trihalométhanes, les résultats mettent en évidence les propriétés mutagènes de CHBrCl_2 et CHClBr_2 ainsi que le pouvoir cancérigène du chloroforme sur quelques mammifères (TATE et FOX ARNOLD, 1990). Toutefois, cette toxicité est connue pour des doses relativement élevées et la détermination du risque sanitaire

pour des concentrations telles que celles rencontrées dans les eaux potables est difficile. La crainte donc principale est celle d'effets différés.

Notons enfin que si les risques toxicologiques de tels produits sont encore mal définis, il n'en est rien pour le chloro-3-(dichlorométhyl)-4hydroxy-5(5H)furanone-2 ou "MX" et son isomère "E-MX" supposés être les produits les plus mutagènes identifiés jusqu'à maintenant. D'après KRONBERG et VAIRTRAINEN (1988) le "MX" représente le tiers de l'effet mutagène des composés organohalogénés. Compte tenu du risque potentiel causé par la présence de ces composés dans les eaux de distribution sur la santé humaine, un certain nombre de pays ont été amenés à élaborer des réglementations concernant les concentrations limites admissibles (CLA) de certains composés organiques en particulier les trihalométhanés (THM) (tableau I.12).

Tableau I.12 : Concentrations limites admissibles en THM (CLA)

| Pays | ALGERIE | USA | CANADA | ALLEMAGNE | FRANCE |
|------------|---------|-------|--------|-----------|--------|
| CLA (µg/l) | ? | 100 * | 350 * | 25 * | 30 * |

* MERLET, 1986.

I.2.2.3- Alternatives possibles de la chloration en vue de la réduction des teneurs en trihalométhanés

Depuis la mise en évidence de la formation des composés organohalogénés lors de la chloration, avec leurs conséquences éventuelles sur la santé humaine, de nombreux chercheurs ont étudié les possibilités de remplacement du chlore par différents oxydants chimiques (bioxyde de chlore, ozone, permanganate de potassium...) tant au niveau des procédés d'oxydation chimique qu'au niveau de la désinfection.

Il ne sera question dans ce qui suit que des possibilités d'utilisation du permanganate de potassium dans le domaine du traitement des eaux.

1.3 - LA PREOXYDATION PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

A l'image de la plupart des éléments de transition, le manganèse (Z = 25) est capable de former différents types de molécules, en particulier par combinaison avec l'oxygène (tableau 1.13). Les oxydes correspondants aux degrés d'oxydation +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. Ils font l'objet de cette étude.

Tableau 1.13 : Les principaux composés oxygénés du manganèse

| Degré d'oxydation | composé | phase | nom |
|-------------------|-------------------|---------|--------------------------|
| 0 | Mn | solide | manganèse |
| 3 | Mn_2O_3 | " | sesquioxyde de manganèse |
| 4 | MnO_2 | " | bioxyde de manganèse |
| 4 | Mn_3O_4 | " | oxyde salin |
| 2 | $Mn(OH)_2$ | " | hydroxyde de manganèse |
| 2 | $Mn^{2+}, MnOH^+$ | soluble | ion manganoux |
| 2 | $HMnO_2^-$ | " | ion manganite |
| 3 | Mn^{3+} | " | ion manganique |
| 7 | MnO_4^- | " | ion permanganate |
| 6 | MnO_4^{2-} | " | ion manganate |
| 5 | MnO_4^{3-} | " | ion hypomanganate |

1.3.1- LE PERMANGANATE DE POTASSIUM ET LA PRODUCTION D'EAU POTABLE

1.3.1.1- Propriétés physiques du $KMnO_4$

Le permanganate de potassium est le sel le plus utilisé. Ses propriétés fondamentales sont regroupées dans le tableau 1.14.

En solution aqueuse de $KMnO_4$, un litre d'eau peut dissoudre 28 à 90 g de $KMnO_4$ pour des températures comprises entre 0 et 30 °C.

La teinte de l'ion MnO_4^- , violette ou rose suivant la dilution, reste visible même à très faible concentration.

Bien qu'il se conserve indéfiniment quand il est stocké à sec et au

froid, le permanganate de potassium peut subir une décoloration en présence de la lumière, de MnO_2 et d'autres impuretés (HACKSPILL, 1968; DORE, 1989).

Tableau 1.14 : Propriétés physiques fondamentales
du KMnO_4 (HANDBOOK OF CHEMISTRY, 1981)

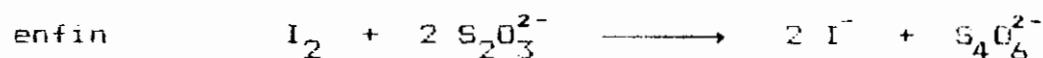
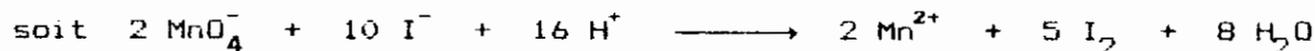
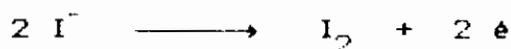
| | |
|--------------------------|--------------|
| Masse molaire | 158,03 |
| Point de fusion | < 240 °C |
| Densité | 2,703 |
| Système cristallin | romboédrique |
| Solubilité (g/l) à 20 °C | 65 |

I.3.1.2- ANALYSE DU KMnO_4

Dans ce domaine de nombreuses méthodes analytiques sont décrites dans la littérature. Il s'agit de méthodes spectrophotométriques, titrimétriques et ampérométriques (STANDARD METHODS, 1985; RODIER, 1984; COLTHURST et SINGER, 1982; SINGER *et al.*, 1980).

a)- Méthode titrimétrique

Elle fait intervenir les propriétés chimiques de l'ion MnO_4^- en solution aqueuse et consiste à titrer par le thiosulfate l'iode libéré par action de MnO_4^- sur les iodures à pH acide :



L'inconvénient de cette technique est l'interférence due à l'oxydation des iodures par 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 (HACKSPILL, 1968).

b)- Méthode spectrophotométrique

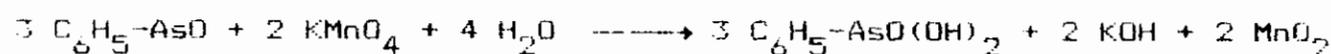
Dans cette méthode, la couleur caractéristique de MnO_4^- est mise à profit. Le maximum d'absorption correspond à une longueur d'onde de 526,5 nm (avec $\epsilon = 2370 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (WALTON *et al.*, 1991).

Dépendant, 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. Toutefois, à 526,5 nm l'absorption de MnO_4^{2-} est faible ($\epsilon = 38 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Notons enfin que l'analyse par cette technique est impossible en présence de MnO_2 (STANDARD METHODS, 1985).

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 phénylarsène (FAO), selon la réaction suivante :



Cette technique est utilisable pour le dosage du permanganate résiduel et la demande en KMnO_4 d'une eau (STANDARD METHODS, 1985; SINGER *et al.*, 1980; COLTHURST *et al.*, 1982).

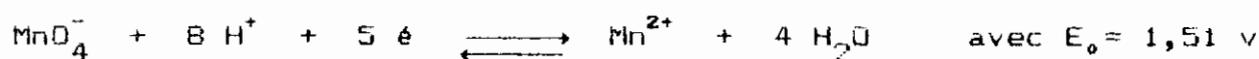
1.3.2- REACTIVITE DU KMnO_4

1.3.2.1- Potentiels normaux d'oxydo-réduction

Les valeurs des potentiels normaux des principaux couples rédox du manganèse, consignées dans le tableau I.15, mettent en évidence la variation considérable, avec le pH du milieu, de la réactivité du KMnO_4 .

En effet, non seulement le potentiel rédox pour un même couple, donc le pouvoir oxydant, varie avec le pH ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ par exemple) mais aussi avec la nature des couples redox (exemple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: en milieu acide et en milieu basique).

En milieu fortement acide le degré d'oxydation de Mn passe de 7 à 2

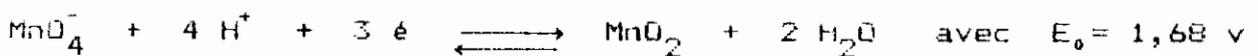


**Tableau 1.15 : Les potentiels normaux
des principaux couples rédox du manganèse (DORE, 1989)**

| Réactions | Potentiels (Volts) |
|--|--------------------|
| $Mn^{2+} + 2e \longrightarrow Mn$ | - 1,03 |
| $Mn^{3+} + e \longrightarrow Mn^{2+}$ | 1,51 |
| $MnO_2 + 4 H^+ + 2 e \longrightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O$ | 1,21 |
| $Mn(OH)_2 \longrightarrow Mn^{2+} + 2 OH^-$ | - 1,47 |
| $Mn(OH)_3 + e \longrightarrow Mn(OH)_2 + OH^-$ | - 0,40 |
| $Mn_3O_4 + 5 H^+ + 2 e \longrightarrow 3MnOH^+ + H_2O$ | 0,881 |
| $Mn_3O_4 + 2 H_2O + 2 e \longrightarrow 3HMnO_2^- + H^+$ | - 1,226 |
| $Mn_3O_4 + 8 H^+ + 2 e \longrightarrow 3Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,824 |
| $Mn_2O_3 + 6 H^+ + 2 e \longrightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O$ | 1,496 |
| $MnO_4^- + e \longrightarrow MnO_4^{2-}$ | 0,56 |
| $MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e \longrightarrow MnO_2 + 2 H_2O$ | 1,68 |
| $MnO_4^- + 2 H_2O + 3 e \longrightarrow MnO_2 + 4 OH^-$ | 0,59 |
| $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e \longrightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$ | 1,51 |

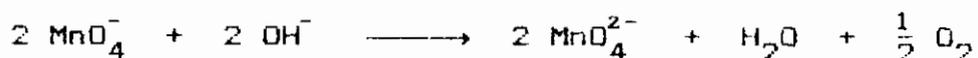
La libération du manganèse soluble en milieu très acide fait que cette réaction soit inadaptée aux procédés d'oxydation dans le domaine du traitement des eaux.

En milieu basique, neutre et faiblement acide il passe de 7 à 4 :



Il est à noter que le fait que le potentiel d'oxydo-réduction diminue quand le pH augmente ne présage en rien des vitesses des réactions. En effet beaucoup de réactions d'oxydation sont plus rapides en milieu basique qu'en milieu neutre ou acide (DORE, 1989).

En milieu très alcalin (pH > 12), le permanganate évolue spontanément avec départ d'oxygène en donnant des solutions vertes de manganates (HACKSPILL, 1968).



D'autre part, les oxydations effectuées en milieu neutre, basique et faiblement acide peuvent donner lieu à des complications dues aux réactions en milieu hétérogène pouvant se produire à la surface du précipité de MnO_2 .

En dehors de ses usages en analyse volumétrique, le permanganate sert surtout d'oxydant en chimie organique. Cependant, très peu d'études ont été réalisées sur l'oxydation des composés organiques en milieu aqueux très dilué et dans des conditions de pH voisines de la neutralité.

Par ailleurs, il est bien connu que les réactions d'oxydation sont dues à l'arrachement d'électrons de la molécule oxydable par un réactif (oxydant) avide d'électrons (MATHIEU et PANICO, 1972; ALLINGER *et al.*, 1971).

La réaction peut procéder, par arrachement d'un doublet et suit ainsi un mécanisme ionique. Elle peut aussi procéder par arrachement d'un électron et suit alors un mécanisme radicalaire.

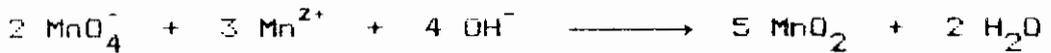
Les points sensibles à l'oxydation, de forte densité électronique, sont les mêmes que ceux qui sont sensibles aux attaques électrophiles ou radicalaires. Ce sont :

- les doublets n des hétéroatomes;
- les doublets π des doubles liaisons éthyléniques;
- les doublets σ des liaisons carbone-hydrogène (départ d'ion hydruure).

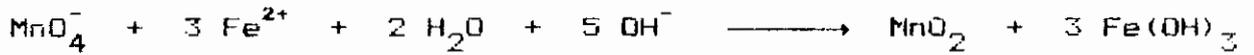
Enfin, l'oxydation peut intéresser, soit un atome de carbone, soit un hétéroatome.

1.3.2.2- Action du $KMnO_4$ sur les composés minéraux

L'une des principales fonctions du permanganate en traitement des eaux de surface est l'oxydation du fer et du manganèse. Nous avons vu que ces deux éléments sont souvent présents dans les eaux de surface sous forme dissoute ou chélatés par les substances humiques. Le manganèse (dissous) même à faible concentration, confère à l'eau une coloration noire intense. Le permanganate assure sa décomplexation et son oxydation :

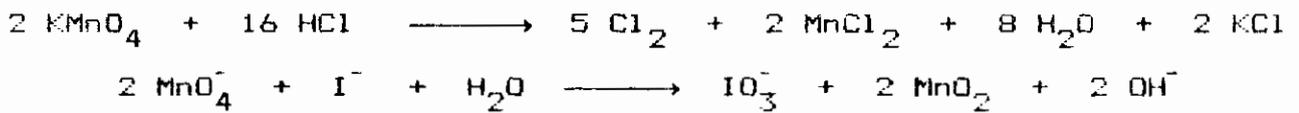


Si le fer ferreux est présent dans l'eau en faible quantité, surtout sous forme complexée, le permanganate est alors utilisé pour décomplexer et oxyder les ions ferreux :



En réalité, le mécanisme d'oxydation est un peu plus compliqué et les ions ferriques précipitent sous différentes formes de type $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_y]^{n+}$. Il faut noter que les complexes polymérisés du fer ferrique et le 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 des réactions (DORE, 1989).

En ce qui concerne les halogénures, en milieu acide ils sont tous assez rapidement oxydés. Toutefois 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

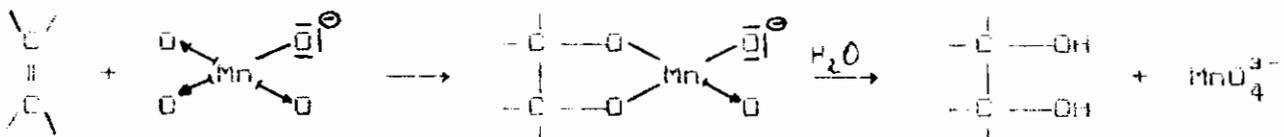


Notons enfin que d'autres composés minéraux peuvent aussi être oxydables par le permanganate comme les cyanures et les sulfures (HACKSPILL, 1968).

1.3.2.3- Action du KMnO_4 sur les composés organiques

a)- Les composés aliphatiques

- Les oléfines : Les oléfines sont attaquées par de nombreux oxydants, parmi lesquels le permanganate constitue un exemple classique.



Le manganèse passe de l'état Mn^{+7} à Mn^{+5} .

Cependant, le $KMnO_4$ réagit encore 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).

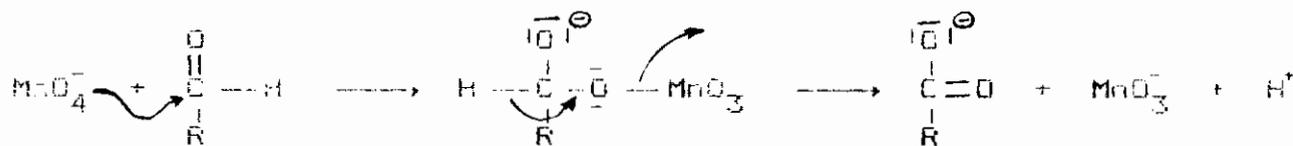
b)- Composés oxygénés

L'oxydation permanganique des alcools en milieu alcalin correspond à un transfert rapide d'ion hydrure après l'abstraction d'un hydrogène à l'alcoolate.

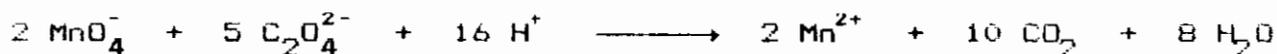


Les produits d'oxydation sont donc des aldéhydes pour les alcools primaires et des cétones pour des alcools secondaires.

Dans l'oxydation des composés carbonylés, la réaction peut procéder par l'intermédiaire d'un ester-hémiacétal suivie par un clivage de la liaison oxygène-manganèse et départ du proton. Le produit obtenu est un acide carboxylique (MATHIEU et PANICO, 1972; ALLINGER *et al.*, 1971; WALTON *et al.*, 1991).



En ce qui concerne les acides carboxyliques, un exemple fréquent est donné par la réaction d'oxydation de l'acide oxalique. Elle est rapide en milieu acide et constitue une méthode de dosage du permanganate.

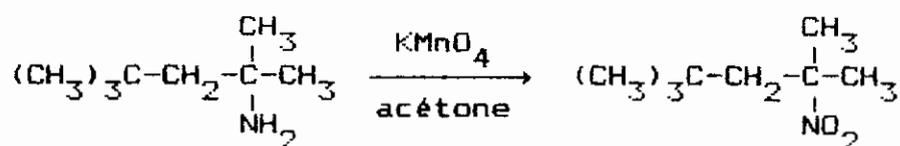


c)- Composés azotés

Toutes les amines sont facilement oxydées. Le mode de réaction est variable et dépend de la structure de l'amine, aussi bien que de l'agent oxydant (ROBERTS et CASERIO, 1968).

Dans le cas du $KMnO_4$ les produits de réaction résultent d'une

coupure de la liaison carbone-azote. Ainsi la diéthylamine est oxydée en un mélange de produits comportant de l'acide acétique et de l'ammoniaque. Cependant, en présence d'autres réactifs le permanganate peut oxyder le groupement amino d'une amine primaire en groupement nitro (MATHIEU et PANICO, 1972).

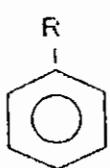
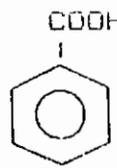
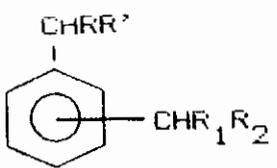
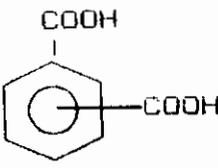


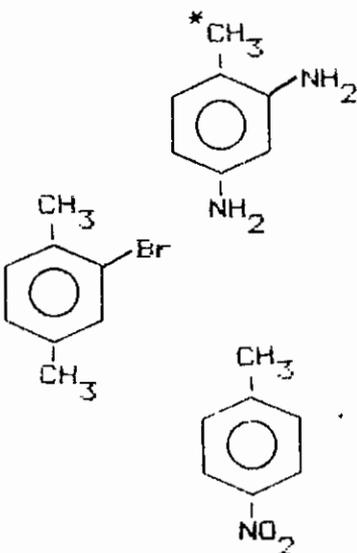
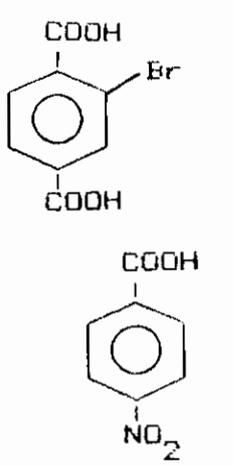
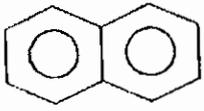
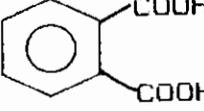
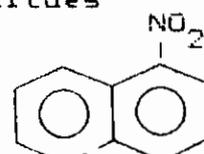
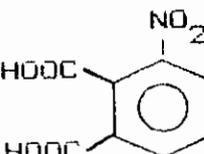
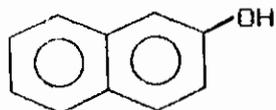
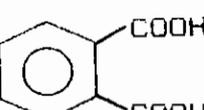
Il faut noter que, d'une façon générale, les formes protonées sont moins réactives que les amines libres et ceci est également valable pour les amino-acides (DORE, 1989).

d)- Les composés aromatiques

Dans ce domaine, les résultats de la littérature sont présentés dans le tableau I.16.

Tableau I.16 : Produits d'oxydation permanganique de quelques composés aromatiques (ALLINGER *et al.*, 1971)

| composés aromatiques | produits d'oxydation | Remarques |
|--|--|---|
| Alkylbenzènes et phénols  $R = -\text{CH}_3, -\text{CHR}_2, -\text{CH}_2\text{OH}, -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ |  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ | -Dans le cas du toluène et de l'éthylbenzène, l'oxydation passe par l'intermédiaire d'un radical benzélique. |
| Dialkylbenzènes  |  | -De la même façon que les alkyl benzènes les dialkylbenzènes sont oxydés en acides carboxyliques correspondants: ac.phtalique, isophtalique et teriphtalique. |

| | | |
|---|--|--|
| <p>Aromatiques polysubstitués</p>  | <p>* CH_3COOH, CO_2 + autres produits</p>  | <p>-Les groupements désactivants vis-à-vis de la substitution aromatique, désactivent également le cycle lors de l'oxydation par KMnO_4.</p> <p>Les produits sont oxydés en ac. carboxyliques avec de bons rendements (MATSUBARA et NAKAYAMA, 1992).</p> |
| <p>Naphtalènes</p>  |  | |
| <p>Naphtalènes substitués</p>  |  | <p>-Les naphtalènes substitués subissent l'oxydation sur le cycle le plus activé.</p> |
|  |  | |

Le fort pouvoir oxydant du KMnO_4 permet une oxydation relativement rapide des matières organiques présentes dans les eaux. Ainsi l'oxydation de composés phénoliques entraîne la disparition de l'aromaticité et la formation d'un certain nombre de produits aliphatiques saturés et insaturés. L'étude effectuée par LEGUË

l'identification des produits d'oxydation et les mécanismes réactionnels.

Cependant, depuis une dizaine d'années, quelques travaux ont été réalisés sur l'oxydation permanganique des substances humiques (précurseurs de THM) ainsi que sur des eaux naturelles (SINGER *et al.*, 1980; COLTHURST et SINGER, 1982). Les principaux résultats obtenus peuvent être resumés de la façon suivante :

a)- Consommation en KMnO_4

A pH voisin de la neutralité, la consommation est considérable pour les valeurs élevées du COT (tableau I.17). En milieu alcalin cette consommation devient encore plus importante.

tableau I.17 : Consommation en KMnO_4 d'une eau de surface et d'un acide humique "Aldrich"

| | KMnO_4^* ap (mg/l) | pH | temps (min) | COT mg/l | KMnO_4^* co (mg/l) | T (°C) | Référence |
|---------------------|--------------------------------|-----|----------------|-------------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Eau de surface | 10 | 6,5 | 120 | 8,9 | 6,7 | 20 | SINGER <i>et al.</i> (1980) |
| Ac. humique Aldrich | 8 | 7,0 | 120 | 8,5 | 8 | 20 | COLTHURST et SINGER (1982) |

* ap : appliqué * co : consommé

Par ailleurs, au début de la réaction le KMnO_4 semble être plus réactif avec l'acide humique qu'avec l'acide fulvique.

b)- Evolution de la matière organique (COT, UV)

L'abattement du COT est négligeable sauf pour les rapports KMnO_4/COT élevés.

D'autre part, si on se réfère aux travaux de XIONG (1990), on peut prévoir une légère diminution des valeurs d'absorption (DO à 254nm).

c)- Demande en chlore

Une préoxydation de la matière organique par KMnO_4 semble être sans effet sur les consommations en chlore. Ceci suggère que le KMnO_4

réagit sur les impuretés présentes dans les eaux, sur des sites autres que ceux réactifs au chlore, ou bien encore quand le KMnO_4 oxyde certains composés organiques, et diminue ainsi leur demande en chlore, il oxyde partiellement d'autres produits pour les rendre plus réactifs vis-à-vis du chlore.

Par ailleurs, une diminution de la demande en chlore est obtenue pour les solutions contenant une forte teneur en carbone organique.

d)- Formation de THM

Compte tenu de la préoxydation, le potentiel de formation de THM (plus exactement de CHCl_3) est réduit au fur et à mesure que le KMnO_4 est consommé. Ainsi après 7 jours de chloration, le potentiel de formation de THM est réduit de 30 % pour une dose en KMnO_4 , en préoxydation, de 10 mg/l durant 2 heures de contact (COLTHURST et SINGER, 1982).

Enfin, compte tenu de tous ces résultats, l'élimination des précurseurs de THM par le KMnO_4 semble loin d'être totale.

I.3.3.2- Adsorption et ou oxydation des substances humiques sur MnO_2

Bien que les réactions d'oxydation par KMnO_4 soient utilisées depuis longtemps, les mécanismes réactionnels semblent encore mal définis. En effet, en milieu neutre, basique et faiblement acide et parallèlement à l'action directe de KMnO_4 , il y a toujours l'interférence des particules de MnO_2 en suspension.

En dehors de ses usages dans l'adsorption des métaux légers comme le Co, Zn, Ca, Na, Cu, les métaux lourds comme le radium ainsi que l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{IV} , le bioxyde de manganèse a également été utilisé en chimie organique.

Recentment, un certain nombre de travaux se sont intéressés à l'approche du mécanisme des réaction d'oxydation et d'adsorption des molécules aromatiques simples sur ces particules en solution aqueuse, à savoir l'oxydation, des phénols substitués (STONE, 1987), de l'aniline et autres amines primaires aromatiques (LAHA et LUTHY, 1990) ainsi que l'oxydation des chlorophénols adsorbés sur la

surface de MnO_2 (ULRICH et STONE, 1989).

En ce qui concerne les molécules aromatiques complexes, une étude a été entreprise sur l'adsorption des substances humiques sur les particules de MnO_2 en solution aqueuse et à pH neutre (COLTHURST et SINGER, 1982). Les résultats obtenus mettent en évidence l'incapacité de la suspension à adsorber ces macromolécules et par conséquent aucun changement significatif n'a été observé sur l'évolution de la matière organique mesurée par le COT, la demande en chlore à long terme et l'abattement du potentiel de formation de THM.

Ceci est dû à un phénomène purement physique entre adsorbant et adsorbat. Sachant que le point isoélectrique de MnO_2 est d'environ 2,8 (STUMM and MORGAN, 1987) la surface des particules a une charge négative à pH 7. Or à ce pH, les substances humiques sont également chargées négativement, d'où l'établissement d'une forte répulsion électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbat. En milieu neutre l'adsorption est donc défavorisée.

a) - Influence du calcium sur l'adsorption par MnO_2

De nombreuses recherches ont montré que les cations divalents, tel que le calcium, peuvent faciliter l'adsorption des anions sur les surfaces chargées négativement (STUMM and MORGAN, 1987; COLTHURST et SINGER, 1982).

En effet COLTHURST et SINGER (1982) ont montré que la présence du calcium influe énormément sur les données précédentes. Ainsi, en présence de 40 mg/l de Ca^{2+} et pour une dose en MnO_2 (en Mn) de 25,7 mg/l, le potentiel de formation de THM de l'acide humique "Aldrich" a été réduit de 65 %. Dans les mêmes conditions, l'acide fulvique présente un abattement maximum de 41 %.

Il est à noter que le calcium seul n'a aucun effet sur le potentiel de formation de THM à partir des substances humiques.

CHAPITRE II

PROTOCOLE EXPERIMENTALE

II.1 - INTRODUCTION

Ce travail porte principalement sur l'eau brute du barrage de HAMMAM-GROUZ localisé à une quarantaine de km à l'ouest de Constantine, dans une cuvette naturelle, en amont du village de Qued-Athmania, ayant une capacité de 45 millions m³ et un volume mort de 13 millions m³.

II.2 - PRESENTATION DE L'USINE DE QUED-ATHMANIA

Cette usine est située à 17 m au dessous du barrage qui l'alimente. Mise en service en Septembre 1988, elle permet l'approvisionnement en eau potable d'une partie de la ville de Constantine en raison de 17300 à 26000 m³/j.

En ce qui concerne les caractéristiques physico-chimiques essentielles de l'eau brute et de l'eau traitée ainsi que les performances des procédés appliqués à l'usine de Qued-Athmania, elles sont présentées et discutées ultérieurement (chapitre IV : tableau IV.1).

Les traitements appliqués sur l'ancienne et la nouvelle filières de traitement sont schématisés sur la figure II.1.

L'eau brute arrive à la station par simple gravité. Le premier traitement appliqué consiste en une préchloration. Après la coagulation-floculation l'eau est decantée puis filtrée sur sable. Dans ce cas, seule une préchloration est effectuée en maintenant un résiduel de chlore libre suffisant pour assurer la désinfection finale (figure II.1a).

Dependant l'évolution récente de l'usine de potabilisation, mise en service en Juin 1991, a amené l'introduction de deux étapes dans la filière de traitement (figure II.1b), laquelle se termine maintenant par une addition du charbon actif en poudre, une filtration sur sable et une désinfection au chlore. L'eau produite est finalement stockée puis envoyée dans le réseau de distribution.

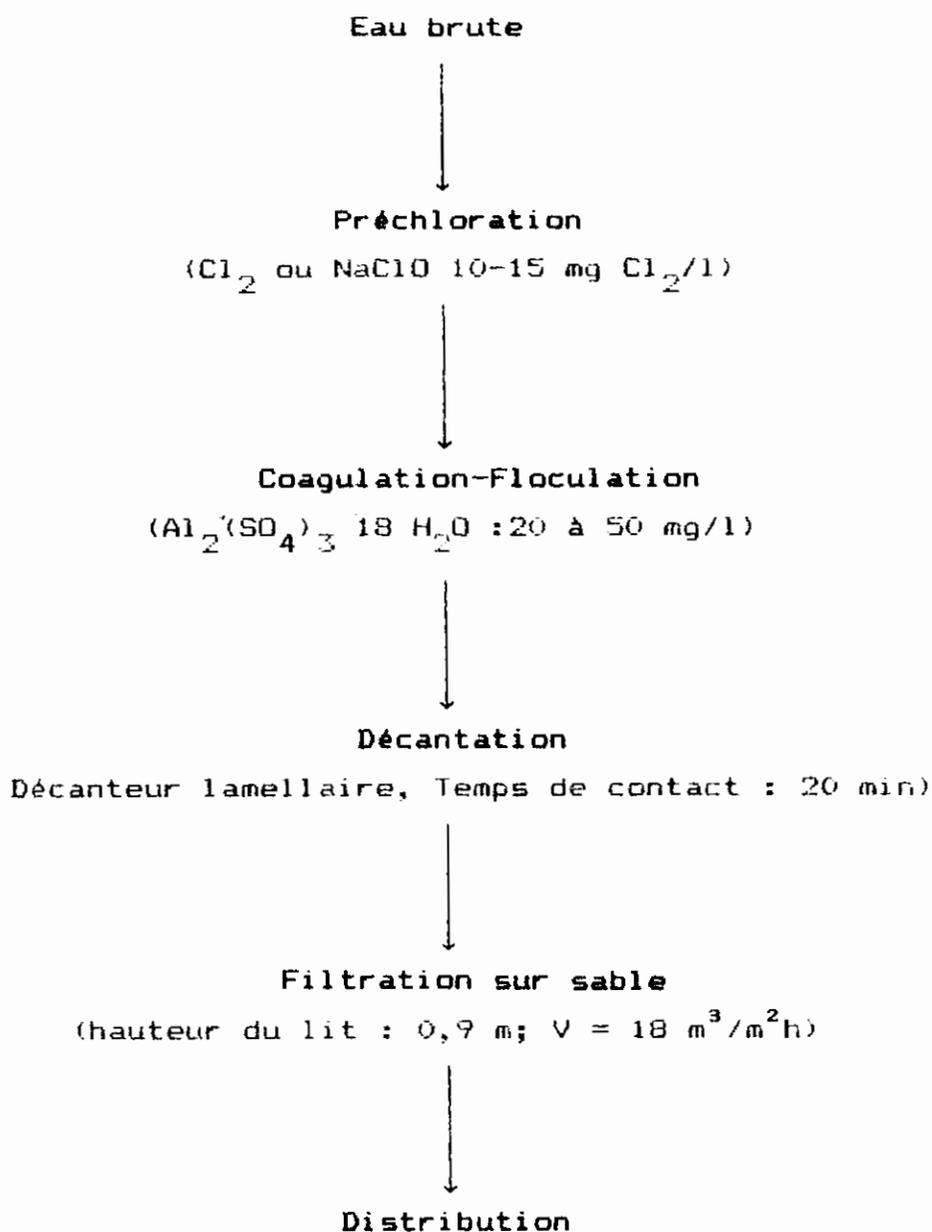


Figure (II.1a)

Figure II.1 : Représentation schématique des filières de traitement appliquées à l'usine de Qued-Athmania; l'ancienne en figure (II.1a) et la nouvelle en figure (II.1b)

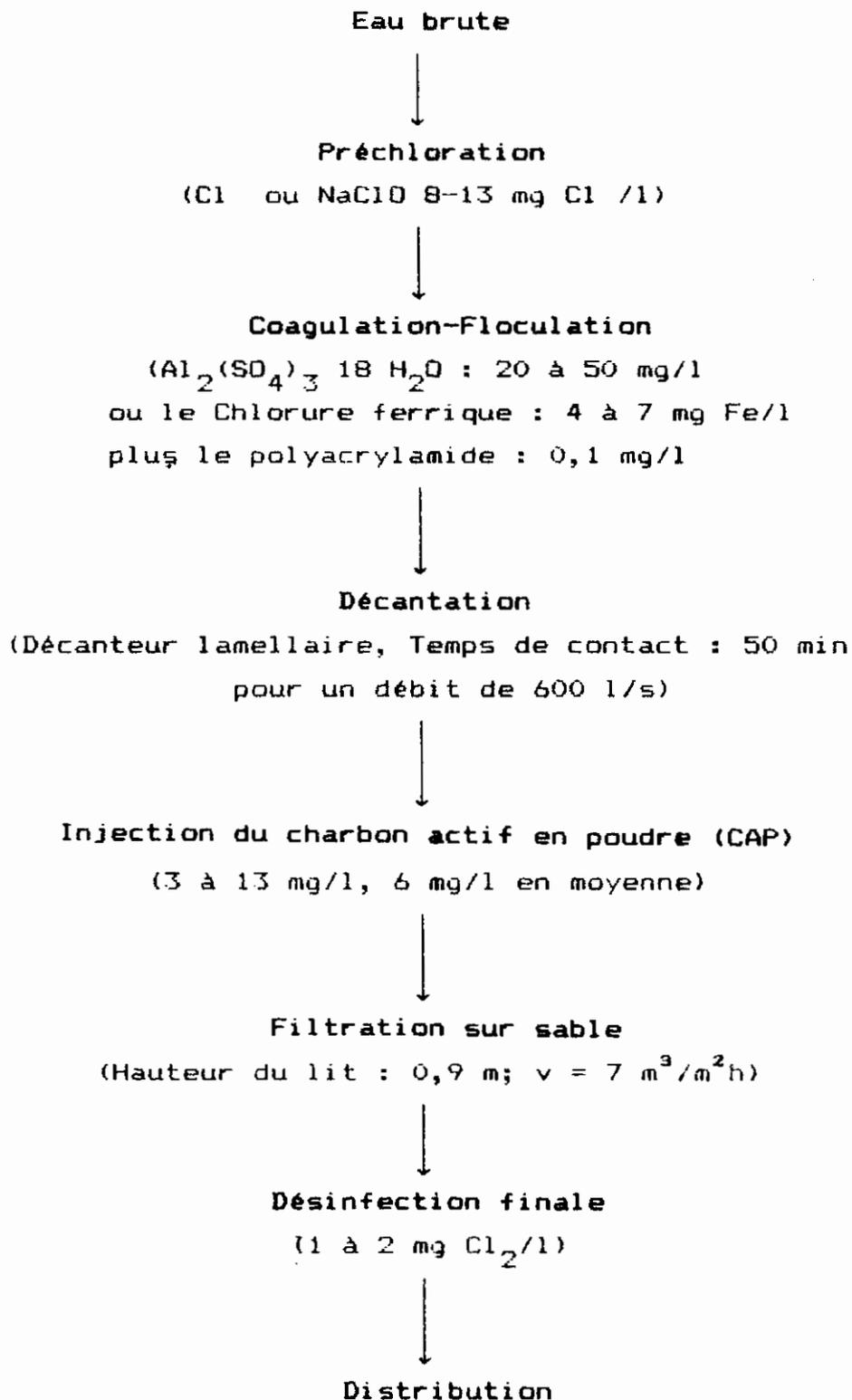


Figure (II.1b)

II.3 - CHLORATION ET PREOXYDATION-CHLORATION DE L'EAU DE SURFACE DE HAMMAM-GROUZ

II.3.1 - METHODES EXPERIMENTALES

Toute la verrerie utilisée est soigneusement lavée au mélange sulfochromique puis rincée avec de l'eau distillée puis séchée dans une étuve à 110 °C. Dans le cas des expériences concernant le chlore, la verrerie est en plus stockée sous solution de chlore (100 mg/l), durant quatre heures au moins, puis rincée plusieurs fois à l'eau distillée juste avant utilisation.

II.3.1.1- Réactifs

Les solutions mères de chlore sont préparées au laboratoire :

- soit par action de l'acide chlorhydrique sur du permanganate de potassium. Le chlore libéré durant la réaction est recueilli par barbottage dans de l'eau distillée préalablement ajustée à pH = 12 par de la soude,
- soit par dilution d'une solution concentrée d'hypochlorite de sodium (eau de Javel).

Dans les deux cas, la solution obtenue titre entre 5 et 10 g/l de Cl₂. Avant utilisation, cette solution est ramenée à pH = 7,5 à 8 par addition d'acide chlorhydrique concentré. Son titre exact est alors déterminé par iodométrie.

Les tampons sont obtenus soit par neutralisation d'une quantité déterminée d'acide phosphorique par de la soude (tampon phosphate) ou de bicarbonate de sodium par de l'acide sulfurique ou l'hydroxyde de sodium (tampon carbonate).

Les solutions de permanganate de potassium sont préparées à partir d'une solution titrée N/10 et sont contrôlées avant chaque manipulation par la solution de thiosulfate de sodium préparée également à partir d'une solution titrée N/10. Des solutions filles de thiosulfate de sodium (10⁻² N et 10⁻³ N) sont aussi préparées et utilisées pour le dosage du permanganate de potassium résiduel.

Enfin, la suspension du bioxyde de manganèse est préparée selon la méthode décrite par MURRY (1974) (*in* LAHA et LUTHY, 1990). Elle

consiste à combiner, sous agitation magnétique, 40 ml de KMnO_4 0,1M avec 80 ml de NaOH 0,1M puis compléter à 500 ml par de l'eau distillée. Ajouter 60 ml de MnCl_2 0,1M et laisser se former la suspension de MnO_2 . Après décantation et élimination de la solution aqueuse, laver le précipité plusieurs fois puis compléter le volume à 1 litre avec une eau tamponnée, ayant la même force ionique que celle utilisée dans les expérimentations de la préoxydation.

Le bioxyde de manganèse ainsi obtenu est estimé être similaire à celui décrit par MURRY : la solution est d'environ 0,1M $\text{MnO}_2(\text{s})$ et le $\text{MnO}_2(\text{s})$ a une structure cristalline similaire à celle de la birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) avec une surface spécifique de $263 \pm 5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (méthode BET) et un pH au point zéro (zpc) de 2,4.

Les eaux brutes et traitées sont prélevées :

- dans des jerricanes (Kerplas de 30 litres), à l'entrée de l'usine de Qued-Athmania à partir d'un robinet. Une grande partie de ces eaux est utilisée pour l'extraction des substances humiques.

- dans des flacons en verre inactinique de 2,5 litres à la sortie des filtres en sable. Après environ 40 minutes, le temps d'expédition, elles sont réceptionnées et placées à 7 °C. Les études de chloration sont effectuées moins de 48 heures après le prélèvement et sont répétées deux fois.

II.3.1.2- Mise en oeuvre de la chloration

Les chloration sont réalisées à 20 °C par ajouts de microvolumes de la solution fille de chlore (microseringues de 100, 250 et 500 μl):

- dans des fioles de 200 ml pour déterminer la demande en chlore par la méthode du break-point (RDDIER, 1984);

- dans des flacons inactiniques pour déterminer la consommation en chlore après plusieurs dizaines d'heures de contact.

Un blanc est effectué à chaque expérience par chloration d'eau distillée tamponnée au pH des eaux à chlorer. La valeur de la consommation observée sur ce blanc est déduite des valeurs de consommation observées sur les eaux.

II.3.1.3- Mise en oeuvre de la préoxydation par KMnO_4

La préoxydation est effectuée selon la méthode décrite par SINGER et al., 1980 et COLTHURST et SINGER, 1982 et resumée sur la Figure II.2. Après addition de $5 \cdot 10^{-2}$ mole de HCO_3^- à 10 litres d'eau brute et ajustement du pH à 6,5 par H_2SO_4 puis répartition sur 9 flacons inactiniques, l'oxydation est réalisée par ajout de microvolumes de la solution mère de KMnO_4 sous agitation magnétique.

Après 2 heures de réaction, chaque solution est filtrée sur des membranes $0,2 \mu\text{m}$ préalablement rincées avec de l'eau distillée. Afin de connaître les nouvelles concentrations du KMnO_4 , une portion de 100 ml, prélevée de chaque filtrat, est dosée par le thiosulfate de sodium 10^{-3}N (RODIER, 1984). Après ajustement du pH à 7,5 par NaOH , des microvolumes de la solution fille du thiosulfate de sodium 10^{-2}N sont ajoutés aux restes des filtrats pour l'élimination complète du KMnO_4 résiduel. Les solutions, ainsi obtenues, sont filtrées après trois heures de contact et pour la deuxième fois, sur des membranes $0,2 \mu\text{m}$ (élimination du précipité de bioxyde de manganèse formé).

Enfin des mesures sur les absorbances des nouveaux filtrats sont réalisées à 254 nm avant réajustement du pH à 7,5 par le tampon phosphates et chloration, pendant 72 heures, selon le mode opératoire décrit ci-dessus.

II.3.1.4- Mise en oeuvre de l'adsorption sur MnO_2

Les différentes étapes de l'adsorption sur MnO_2 sont resumées sur la figure II.3 (COLTHURST et SINGER, 1982). Ce sont presque les mêmes étapes que celles effectuées dans l'oxydation par KMnO_4 , sauf que dans ce cas c'est le MnO_2 qui est ajouté dans les flacons inactiniques puis filtration sur les membranes $0,2 \mu\text{m}$ et enfin la chloration dans les mêmes conditions qu'auparavant.

II.3.2- METHODES ANALYTIQUES

II.3.2.1- Dosage du chlore résiduel

Le chlore résiduel total et le chlore résiduel libre ont été analysés par la méthode colorimétrique à la N,N diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD) de la norme AFNOR T90-38 d'Avril 1984 dont le principe

repose sur l'oxydation de la DPD, en milieu neutre, en unémériquinone stable (Figure II.4) qui présente deux maxima d'adsorption à 510 et 550 nm. Le chlore libre réagit instantanément avec la DPD et le chlore combiné (chloramines) libère l'iode qui oxyde la DPD. Pour notre étude la mesure des absorbances a été effectuée en cuve de quartz de 1 cm et pour une longueur d'onde de 510 nm sur trois spectrophotomètres, Camp Spec (M302) et Shimadzu UV-120-02 à CONSTANTINE et sur VARIAN (DMS 90) à POITIERS.

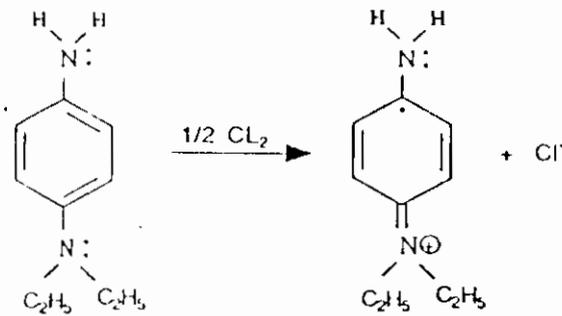


Figure II.4 : Réaction d'oxydation par le chlore de la diéthylphénylène-1,4 diamina

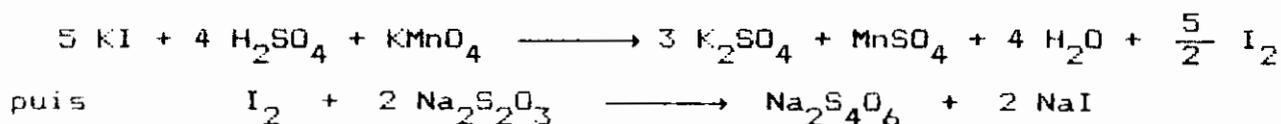
Les courbes d'étalonnage ont été effectuées sur l'eau distillée (à Constantine) et sur une eau milli Q (à Poitiers) tamponnées à pH = 7,8 (tampon phosphates).

Enfin, les volumes proposés dans la norme AFNOR ont tous été réduits d'un facteur 20. Cela n'altère pas la fidélité des résultats obtenus, une analyse de variance effectuée par JADAS-HECART (1989) et calculée sur 10 mesures n'ayant pas fait apparaître de différence significative entre les deux méthodes.

Cette méthode, l'une des moins influencée par la température, permet de différencier le chlore libre du chlore combiné avec une bonne précision. Pour des concentrations plus élevées, des dilutions sont nécessaires (JADAS-HECART, 1989).

II.3.2.2- Dosage du permanganate de potassium résiduel

Quelle que soit la concentration en $KMnO_4$ mise en jeu, le permanganate de potassium a été analysé par la méthode iodométrique (RODIER, 1984) suivant les réactions :



Le dosage a été effectué dans un erlenmeyer dans lequel ont été introduits par ordre :

- 100 ml de la solution de KMnO_4 à doser,
- 1 ml de la solution H_2SO_4 8N,
- 0,1 à 0.2 gramme de KI.

Cette solution a été dosée, sous agitation magnétique, par la solution de thiosulfate de sodium 10^{-3} N jusqu'à décoloration complète. Le passage du jaune à l'incolore peut être éliminé par l'ajout de thiodène qui permet de visualiser le virage qui passe du bleu à l'incolore.

La normalité de la solution de KMnO_4 a été calculée par la relation suivante :

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

II.3.2.3- Détermination de l'oxydabilité au permanganate de potassium

Le principe de cette méthode consiste à oxyder les matières oxydables contenues dans un échantillon d'eau par le permanganate de potassium.

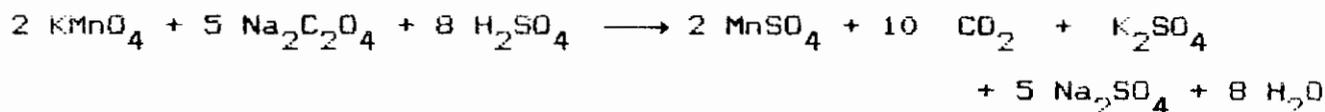
Dans notre travail nous avons opté pour la méthode d'oxydation à chaud en milieu acide.

Cette méthode consiste donc :

- à porter l'échantillon à ébullition après acidification;
- à maintenir l'échantillon à ébullition pendant 10 minutes, après addition de permanganate de potassium;
- à ajouter, après refroidissement, de l'oxalate de sodium en excès pour réduire le permanganate de potassium qui n'a pas réagit;

- enfin, à doser l'excès d'oxalate de sodium par une solution titrée de permanganate de potassium (RODIER, 1984).

La réaction globale du dosage en milieu sulfurique, s'écrit :

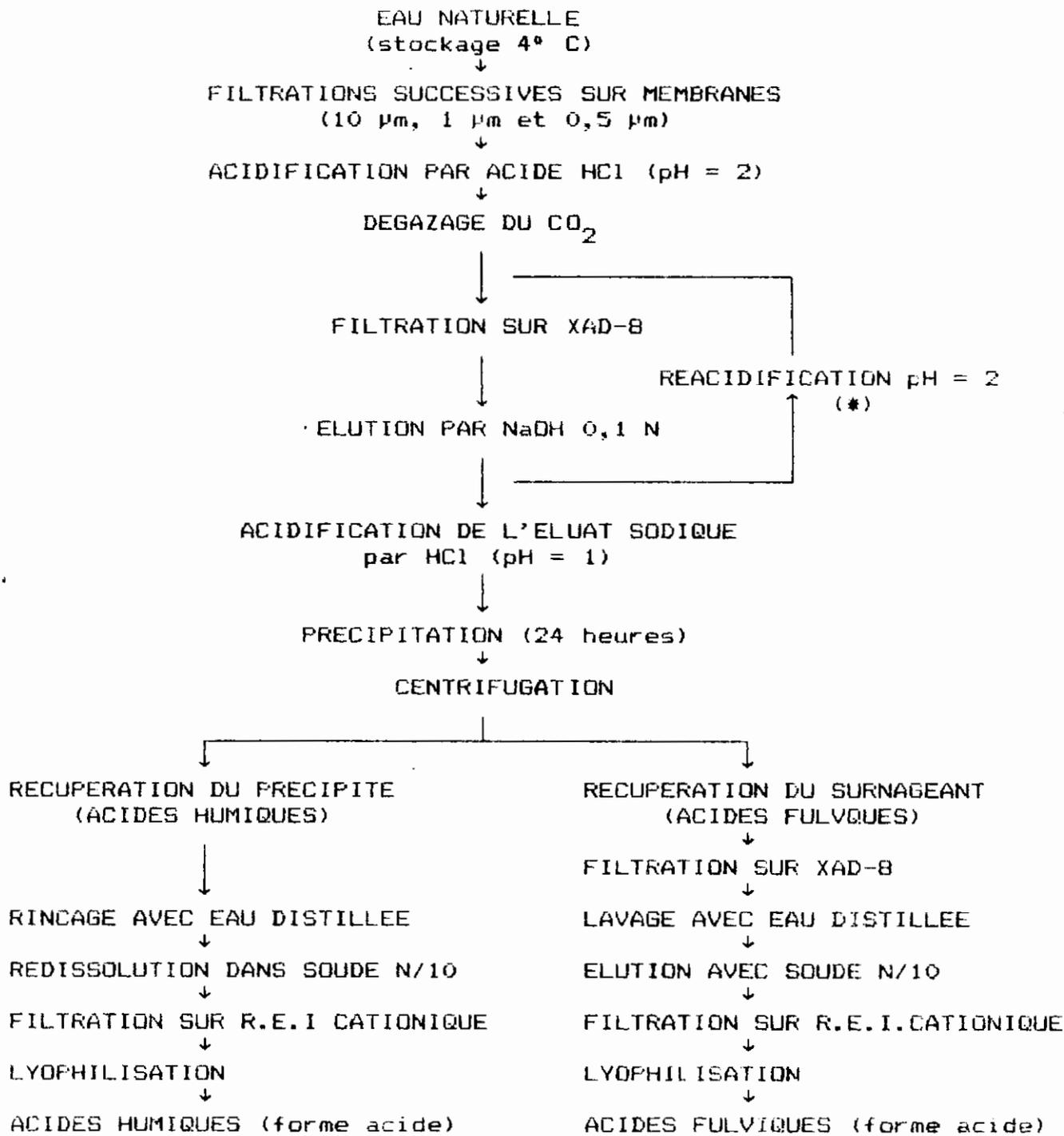


II.4 - METHODES EXPERIMENTALES D'EXTRACTION ET DE CARACTERISATION DES SUBSTANCES HUMIQUES

II.4.1- METHODE D'EXTRACTION

Nous avons choisi d'extraire les substances humiques à partir de la méthode établie par THURMAN et MALCOLM (1981), avec quelques modifications. Cette méthode comprend globalement deux étapes (figure II.5). La première est une étape d'adsorption des matières humiques sur résine XAD-8 (ROHM et HAAS) préalablement purifiée. La seconde est une étape de séparation et de purification des produits ainsi isolés. Les modifications introduites dans la méthode de THURMAN et MALCOLM sont, d'une part le remplacement des filtres en argent, destinés à filtrer l'eau brute, par des cartouches de filtration MILLIPORE de porosité 10, 1 et 0,5 μm (filtration en série) et d'autre part, la suppression de l'étape de chromatographie sur gel après la première élution de la résine XAD-8. Enfin, la géométrie de la colonne d'adsorption (6x100 cm^2 contre 5x60 cm^2 ainsi que le débit d'adsorption de 0,94 $\text{l.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (volume d'eau passé par heure et par volume de résine: 2 1/2, 12 l.heure) contre 15 h^{-1} et le débit d'élution de 0,47 $\text{l.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$ contre 5 $\text{l.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Pour éviter tout apport organique ou minéral par la résine XAD-8, celle-ci doit être soumise à un processus de purification (figure II.6) incluant des lavages discontinus à la soude puis à l'eau distillée, des lavages en soxhlet à l'éther éthylique puis au méthanol et enfin des rinçages à l'eau distillée, à la soude puis à l'acide chlorhydrique, dans la colonne destinée à effectuer l'extraction du matériel humique. A la fin des opérations de purification, l'absorbance à 254 nm des effluents doit être la plus proche possible de celle de la solution de lavage.



Contrôle : UV à 254 nm
 (*) : deux étapes de concentration sur XAD-8 sont effectuées

Figure II.5
 Extraction de substances humiques
 d'une eau naturelle selon la méthode de THURMAN et MALCOLM (1981)

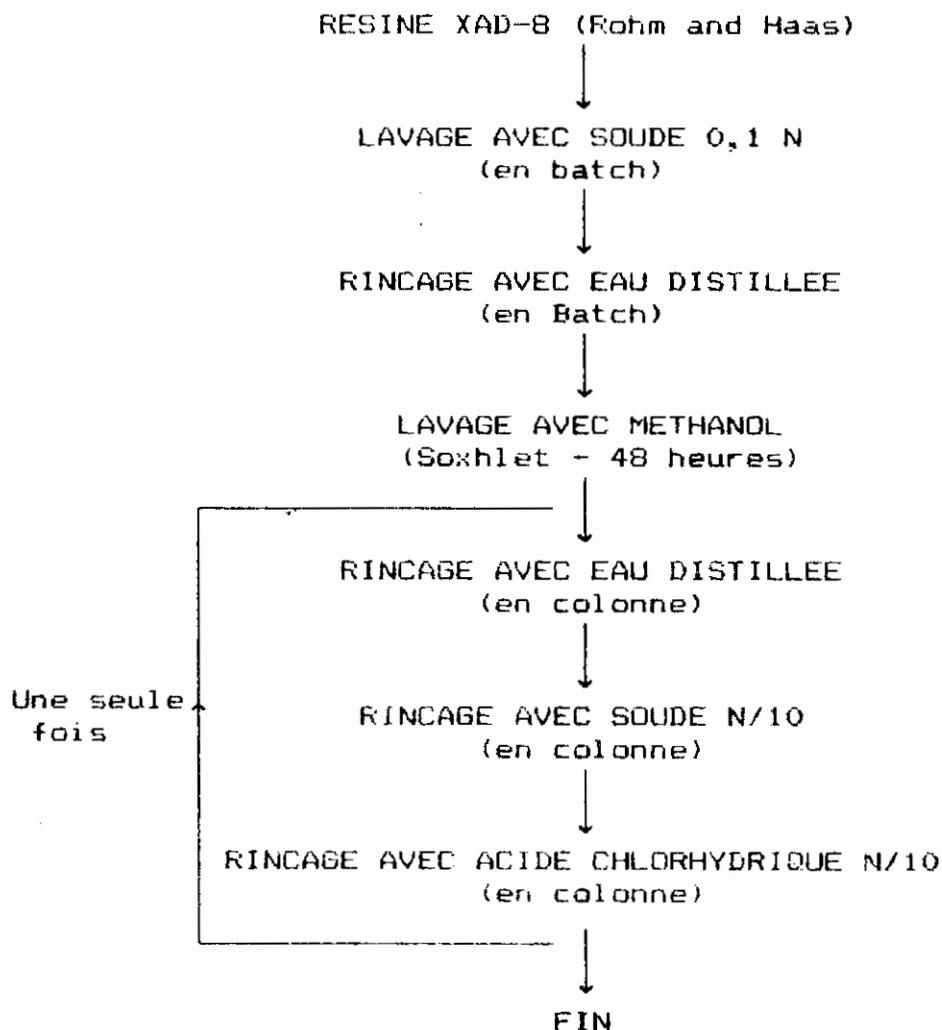


Figure II.6
Conditionnement de la résine XAD-8

Deux litres environ de résine ainsi conditionnée sont conservés dans la colonne d'adsorption (hauteur totale : 100 cm, hauteur utile 75 cm, diamètre interne : 6 cm) sous la solution d'acide chlorhydrique de lavage.

A l'aide d'une pompe peristaltique, l'eau brute est véhiculée à travers des cartouches de filtration MILLIPORE après lesquelles l'eau est à nouveau stockée dans une bonbonne de 30 litres où est pratiquée l'acidification, à pH 2 par HCl, et le dégazage de l'acide carbonique formé (cette dernière opération est effectuée dans un flacon en verre de 15 litres). La bonbonne est ensuite placée au dessus de la colonne d'adsorption. En maintenant le même volume

d'eau filtrée et acidifiée (30 litres), l'adsorption s'effectue par simple gravité à un débit de 2 l/h).

A la fin du cycle d'adsorption (0,2 à 1,23 m³), la résine est rincée à l'eau distillée (30 litres) puis éluée à contre-courant par une solution de soude décimolaire à un débit de 1 l/h (0,47 l.l⁻¹.h⁻¹).

A la fin de l'éluat (obtention d'un éluat incolore), la résine est laissée en contact avec la soude 24 à 48 heures, et éluée à nouveau par un faible volume de soude (10 à 20 litres). D'après THURMAN et MALCOLM (1981), si la concentration en COD est supérieure à 500 mg/l dans l'éluat total, celui-ci doit être dilué avec la soude décimolaire jusqu'à une concentration égale à 500 mg C/l. Dans le cas contraire (COD < 500 mg/l), l'éluat est à nouveau acidifié (pH = 2) et recyclé sur une autre colonne de résine adsorbante (0,5 l) jusqu'à l'obtention dans l'éluat d'une concentration minimum de 500 mg C/l.

Dans notre cas, l'éluat acidifié à pH = 2 est recyclé pour la deuxième fois sur la deuxième colonne de résine adsorbante (0,5 l) sans mesure de COD.

La séparation des acides fulviques et humiques est effectuée par précipitation de l'acide humique à pH = 1, pendant 24 heures. Les différentes étapes de purification des acides fulviques sont réalisées en suivant les recommandations de THURMAN et MALCOLM (1981). Un nouveau cycle d'adsorption et d'éluat de la fraction contenant l'acide fulvique sur la petite colonne de résine XAD-8 (0,5 l) est nécessaire pour éliminer l'acide chlorhydrique présent dans la solution. Ce nouveau éluat ainsi que la solution sodique d'acide humique sont traités séparément sur une résine cationique.

L'échange d'ions (Na⁺/H⁺) est réalisé dans deux colonnes contenant une résine cationique (IR 120, ROHM and HAAS, sous forme H⁺ ou préalablement régénérée). Les produits secs sont finalement obtenus par lyophilisation dans un lyophilisateur Alpha-christ.

L'extraction des substances humiques à partir d'un m³ d'eau a nécessité environ 4 mois de travail.

Les substances humiques extraites sont conservées à l'abri de la lumière dans de petits flacons, fermés hermétiquement.

I.4.2- TECHNIQUES ANALYTIQUES

Pour tous les expérimentations effectuées en milieu aqueux, les solutions de substances humiques sont préparées à partir d'eau ultra-pure produite par une unité MILLIPORE (Milli RO puis Milli Q), qui présente une résistivité de $18.10^6 \Omega.cm$ et une teneur en carbone organique inférieure ou égale à 150 $\mu g/l$.

II.4.2.1- Analyse élémentaire

Cette analyse a été réalisée par le centre d'Analyse du CNRS de Solaize (LYON) pour la détermination de la teneur en carbone, hydrogène, oxygène, azote et en cendres.

II.4.2.2- Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des substances humiques dissoutes dans un tampon phosphate (50 mg AF/l, pH=7,5, $\mu=10^{-2}$ M) sont effectués sur un spectrophotomètre VARIAN (DMS 90), à l'aide de cuves en quartz de 1 cm de largeur, par balayage des longueurs d'onde de 200 nm à 400 nm.

II.4.2.3- Spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge solide a été réalisée avec un spectromètre PERKIN-ELMER 577 et pour des teneurs massiques en substances humiques de 3 à 7 % dans le KBr.

II.4.2.4- Dosage des groupements fonctionnels

Le dosage des fonctions carboxyles et OH-phénoliques est effectué par titration potentiométrique sur 20 ml de solution fortement tamponnée d'acide fulvique (5 g AF/l, tampon KCl 0,1M), en suivant l'évolution du pH (pH mètre Tacussel Minissis 8000), sous agitation magnétique, par ajout progressif de soude 0,1N.

II.5 - OXYDATION DES SOLUTIONS D'ACIDES FULVIQUES

Au cours de nos études, nous nous sommes limités à l'étude des acides fulviques à cause de leur bonne solubilité dans l'eau et

parce que les acides fulviques représentent la partie la plus importante du matériel humique des eaux naturelles (THURMAN, 1985).

Les solutions d'acides fulviques ont été préparées à partir d'une solution mère concentrée. Dans le cas de la chloration et de la préoxydation (au KMnO_4)-chloration, les dilutions ont été effectuées à l'aide d'eau ultrapure, tamponnée à $\text{pH}=7,5$ (tampon phosphates). Le tampon phosphates utilisé est composé des deux sels de phosphates Na_2HPO_4 et KH_2PO_4 avec $[\text{HPO}_4^{2-}] = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$, ce qui donne une force ionique totale $\mu = 10^{-2} \cdot \text{mol.l}^{-1}$.

En ce qui concerne la préparation des solutions mères de chlore, de KMnO_4 , de $\text{MnO}_2(\text{s})$, de thiosulfate de sodium et des différentes solutions filles, les mêmes protocoles expérimentaux décrits plus précédemment ont été appliqués. De même pour les modes opératoires de la chloration et de la préoxydation (KMnO_4)-chloration, sauf que dans ce cas nous avons travaillé en milieu tamponné à $\text{pH}=6,5$ ou $7,5$ (tampon phosphates) uniquement et que les réactions de chloration sont effectuées à l'obscurité dans des flacons à bouchon rodé (150 ml) entièrement remplis pour éviter le dégazage des trihalométhanes.

Dans le cas des expériences d'adsorption de l'acide fulvique sur le bioxyde de manganèse en présence des cations Ca^{2+} les tampons utilisés sont obtenus par ajout de 5 mmole de $\text{HCO}_3^-/1$ puis ajustement du pH à $6,5$ par H_2SO_4 . En ce qui concerne la post-chloration, le pH des solutions est réajusté à $7,5$ par le tampon phosphates ($\text{pH} = 7,5$, $\mu = 10^{-2} \cdot \text{mol.l}^{-1}$).

II.5.1 - DOSAGE DE TRIHALOMETHANES

Les trihalométhanes étudiés ont été contrôlés par des méthodes chromatographiques à partir de solutions mères étalons préparés dans le méthanol puis dilués avec une solution tampon phosphates de même force ionique et de même pH que les échantillon à analyser (Na_2HPO_4 et KH_2PO_4 avec $[\text{HPO}_4^{2-}] = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$, $\mu = 10^{-2} \cdot \text{mol.l}^{-1}$). Ces solutions étalons sont renouvelées pour chaque dosage de trihalométhanes.

Les différents trihalométhanes sont séparés en chromatographie en phase gazeuse et détectés à l'aide d'un détecteur à capture

d'électrons (chromatographe PACKARD 438 S et VARIAN 3300) dans les conditions suivantes :

| | PACKARD 438 S | VARIAN 3300 |
|------------------------|--|---------------------------------|
| Température: Four: | 115 °C | 90 °C |
| Injecteur: | 175 °C | 200 °C |
| Détecteur: | 350 °C | 300 °C |
| Colonne: | 10 % FFAP (sur chromosorb WAW 8-100 Mesh DI=2 mm, L=1,8 m) | |
| Gaz vecteur: | Azote R 40 ml.mn ⁻¹ | Azote R 40 ml.mn. ⁻¹ |
| Volume d'échantillon: | 5 ml | 5 ml |
| Volume de gaz injecté: | 1 ml | 1 ml |
| Précision de dosage: | ± 5 % pour des concentrations comprises entre 10 ⁻⁷ et 10 ⁻⁶ µmol.l ⁻¹ | |

En ce qui concerne le dosage des THM, l'analyse a été effectuée par la technique "Head space" avec injection automatique dans le chromatographe en phase gazeuse à l'aide d'un appareil DANI HSS 3950. Les échantillons (5 ml) placés dans des tubes hermétiques (20 ml) ont été portés à 40 °C durant un temps minimal de 30 minutes afin que les concentrations en composés dans les phases liquide et gazeuse soient en équilibre. Les phases gazeuses sont ensuite envoyées sur la colonne après passage dans une boucle (1 ml) et dans une ligne de transfert chauffées à 120 °C. Les réglages de pressurisation, de rinçage de boucle et d'injection se font en temps et ils ont tous été réglés au niveau de l'injecteur Headspace, soit à 10 soit à 13 secondes.

II.5.2 - DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL

Enfin le dosage du carbone organique total (COT) non volatil, a été réalisé sur un analyseur de carbone DOHRMANN DC 80. Le principe de la mesure du COT consiste en une minéralisation par oxydation du composé à analyser (oxydation combinée $K_2S_2O_8 + HNO_3/UV$) suivie par détection en infrarouge du CO_2 produit. L'erreur attachée à la mesure sur ce type d'appareil est de l'ordre de 0,1 à 0,2 mg/l.

CHAPITRE III

CHLORATION ET PREOXYDATION-CHLORATION DES SUBSTANCES HUMIQUES AQUATIQUES EXTRAITES D'EAU DE SURFACE DE HAMMAM-GROUZ

III.1 - INTRODUCTION

En dehors des travaux classiques sur le phénomène de "break-point" associé à la chloration de l'ammoniaque, les réactions chimiques responsables de la demande en chlore ont été peu étudiées jusqu'à la découverte de la présence de trihalométhanés dans les eaux potables.

De nombreux travaux ont dès lors été entrepris principalement pour tenter d'identifier et de quantifier les composés organohalogénés produits au cours de la chloration ainsi que leurs précurseurs.

Compte tenu du caractère toxique de ces produits, le remplacement du chlore par d'autres oxydants tel que le permanganate de potassium fut envisagé.

Dans une première partie de cette étude, nous examinons :

- l'extraction et les caractéristiques chimiques des substances humiques,
- la consommation en chlore des acides fulviques seulement, parce que les acides fulviques représentent la fraction la plus importante du matériel humique dans les eaux naturelles et sont plus solubles dans l'eau que les acides humiques,
- la détermination du potentiel de formation du chloroforme.

Connaissant l'importance jouée par les ions ammoniums et bromures sur la consommation de chlore et sur la formation de trihalométhanés, l'influence de ces ions a été également étudiée.

Enfin, dans une deuxième partie, nous nous sommes proposés de montrer l'influence d'une préoxydation par le permanganate de potassium des acides fulviques extraits ainsi que l'influence

d'une adsorption sur le bioxyde de manganèse sur l'évolution du potentiel de formation du chloroforme après une post-chloration.

III.2 - EXTRACTION ET CARACTERISATION DES SUBSTANCES HUMIQUES EXTRAITES (RESULTATS ET DISCUSSION)

Durant un an, de Juin 1990 à Juin 1991, deux extractions de substances humiques ont été effectuées au laboratoire à partir de l'eau brute de HAMMAM-GROUZ. Les caractéristiques principales de l'eau brute prélevée sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1

Caractéristiques principales de l'eau brute prélevée

(*) : eau brute filtrée sur membranes (sur 10-1 puis 0,5 μm), acidifiée et avant passage sur la résine XAD-8.

| | Date de prélèvement | Caractéristiques | | | Vol. d'eau traité (m^3) | D.O. (254nm) cm^{-1} | |
|---------------------------|---------------------|--------------------------|-----|------------|------------------------------------|-------------------------------|---------|
| | | T ($^{\circ}\text{C}$) | pH | Turb (ntu) | | non filtrée | filtré* |
| EXTRACTION PRELÈVEMENT | 02/06/90 | 21,8 | 8,7 | 11,4 | 0,200 | 0,275 | 0,220 |
| | 30/06/90 | 25,8 | 8,4 | 5,9 | 0,200 | 0,240 | 0,183 |
| | 25/07/90 | / | / | / | 0,170 | 0,222 | 0,217 |
| | 11/08/90 | 21,5 | 8,0 | 4,0 | 0,200 | 0,154 | 0,153 |
| | 08/09/90 | 25,0 | 8,1 | 10,2 | 0,230 | 0,170 | 0,128 |
| | 19/09/90 | 17,0 | / | 6,1 | 0,230 | 0,153 | 0,121 |
| | | | | | | | |
| EXTRACTION SUITE | 26/01/91 | 7,0 | 8,4 | / | 0,200 | 0,184 | 0,164 |
| | 04/02/91 | 8,0 | 8,5 | / | 0,230 | 0,138 | 0,130 |
| | 17/03/91 | 11,6 | 8,5 | / | 0,200 | 0,139 | 0,133 |
| | 30/04/91 | 11,0 | 8,3 | / | 0,170 | 0,151 | 0,134 |
| | 08/06/91 | 22,0 | 8,5 | / | 0,200 | 0,135 | 0,133 |
| | | | | | | | |

Par comparaison avec les eaux de surface présentées dans la littérature (THURMAN, 1985; XIONG, 1990), l'eau brute de ce barrage, faiblement colorée, contient peu de matières organiques. Ceci peut être expliqué par le fait que c'est un barrage récent; la mise en oeuvre date de 1988.

L'adsorption des substances humiques par la résine XAD-8 a été suivie par la mesure de l'absorption (à 254 nm, trajet optique 1

cm) des influents et des effluents de la colonne de résine XAD en fonction du volume d'eau passé (Figure III.1). L'absorbance présentée a été déterminée en effectuant la moyenne des valeurs fournies par deux ou trois lectures d'un même échantillon.

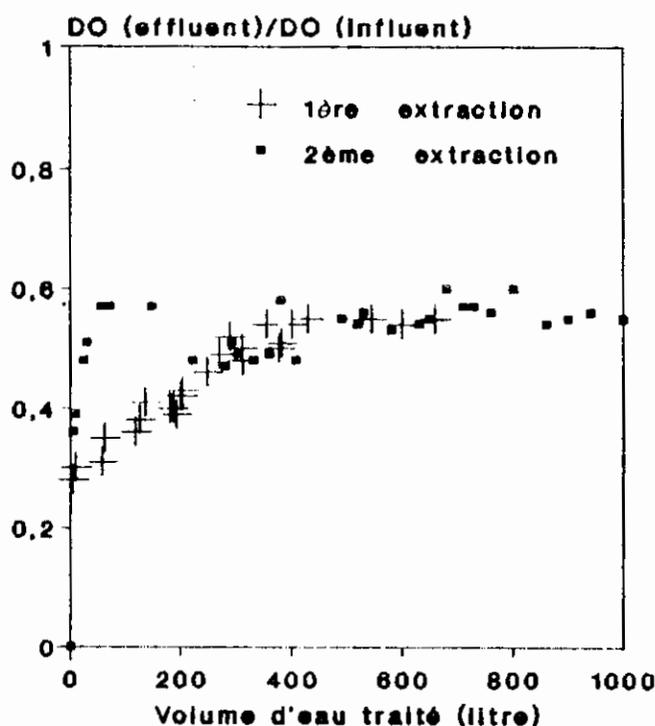


Figure III.1
*Evolution de l'absorbance (à 254 nm)
 au cours de l'extraction des substances humiques*

Nous remarquons, d'une manière générale, que la résine XAD-8 se comporte de la même façon vis-à-vis de l'extraction des substances humiques tant que l'absorption (UV à 254 nm) d'eau est prise comme paramètre d'adsorbat. Dans ce cas, la résine perd dans une première phase courte (pour 50 "volumes d'eau/volume de résine" soit 100 litres d'eau passée pour 2 litres de résine) 45 %, en moyenne, de sa capacité d'adsorption. Cette perte augmente progressivement mais plus lentement dans une deuxième phase beaucoup plus longue.

Nous pouvons considérer que la première phase d'adsorption correspond à la rétention des substances humiques seules. En effet, MALCOLM (1985) a observé que dans de nombreuses eaux de

surface américaines, 95 % de composés organiques colorés ont un coefficient de distribution de colonne (k') de 50 sur la résine XAD-8, soit un volume d'eau passé de l'ordre de 100 litres pour un volume de résine XAD-8 de 2 litres. La deuxième phase d'adsorption (≥ 100 l) correspond à des valeurs de $k' \geq 50$.

Pendant cette phase, la rétention de composés divers (polysaccharides, protéines...) doit être probablement simultanée à celle encore effective des substances humiques (XIONG, 1990).

D'autre part, XIONG (1990) considère que la première phase correspond à la saturation très rapide des sites d'adsorption à la surface externe des particules de la résine XAD-8. Dans la deuxième phase (qui est la principale durée d'adsorption), l'adsorption s'effectue sur les surfaces intraporeuses de la résine, plus difficilement accessibles.

En ce qui concerne les résultats d'extraction, le tableau III.2 présente les volumes, les rendements d'extraction et les rapports massiques acides fulviques/substances humiques (AF/SH).

Tableau III.2 : résultats d'extraction des substances humiques

| Extraction | Vol.d'eau Traité m^3 | Rendement d'extraction g/m^3 | Rapport (%) massique AF/SH |
|------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Première | 1,230 | 4,66 | 95,0 |
| Deuxième | 1,000 | 1,83 | 92,3 |

Le rendement d'extraction des substances humiques est faible ($3,25$ g/m^3 en moyenne). Ce rendement dépend des conditions opératoires utilisées et en particulier du rapport volume d'eau traitée/volume de résine. En effet nous avons montré, Figure III.1, que les rendements d'extraction par la résine XAD-8 décroissent rapidement avec l'augmentation du volume d'eau traité. par conséquent, les concentrations en substances humiques déduites de ces travaux (rendement d'extraction en g/m^3) représentent des valeurs par défaut.

Notons par ailleurs, que la matière humique de l'eau de

HAMMAM-GROUZ serait essentiellement constituée d'acides fulviques (92-95 %), résultat discutable qui pose le problème de la nature exacte des produits extraits par cette méthode.

III.2.1- ANALYSE ELEMENTAIRE DES SUBSTANCES HUMIQUES

Dans le tableau III.3 sont regroupées les différentes analyses élémentaires et les rapports massiques H/C et O/C.

Tableau III.3 : Analyses élémentaires des AF et AH extraits
(en % massique, * résidu calculé : complément à 100)

| SH | % C | % H | % O | % N | % S | % Résidu | H/C | O/C |
|-----|-------|------|---------|------|------|----------|--------|-------|
| AF1 | 21,40 | 2,01 | 11,01 | 0,54 | 0,62 | 64,42 * | 0,0939 | 0,514 |
| AH1 | 16,63 | 1,73 | 11,16 | 0,63 | 1,42 | 68,43 * | 0,1040 | 0,671 |
| AF2 | 45,03 | 4,71 | 40,08 * | 1,43 | 0,95 | 7,80 | 0,1046 | 0,890 |
| AH2 | 48,66 | 5,21 | 36,88 * | 1,24 | 0,91 | 7,10 | 0,1071 | 0,758 |

Compte tenu de la présence très variable de résidu dans les acides fulviques et humiques et en particulier de la valeur anormalement élevée du résidu dans les extraits AF1 et AH1 (présence vraisemblablement de Na^+ ou Cl^-), la comparaison de ces résultats ne peut se justifier qu'après déduction du pourcentage de résidu. Nous avons donc présentés dans le tableau III.4 la composition élémentaire des acides fulviques et humiques issue de la déduction du pourcentage du résidu.

Tableau III.4 : Analyses élémentaires
après déduction du pourcentage du résidu

| SH | % C | % H | % O | % N | % S |
|-----|-------|------|-------|------|------|
| AF1 | 60,15 | 5,65 | 30,94 | 1,52 | 1,74 |
| AH1 | 52,68 | 5,48 | 35,35 | 1,99 | 4,50 |
| AF2 | 48,84 | 5,11 | 43,47 | 1,55 | 1,03 |
| AH2 | 52,38 | 5,61 | 39,70 | 1,33 | 0,98 |

Les valeurs ainsi obtenues tendent à montrer qu'il existe une

certaine homogénéité dans la composition élémentaire des acides fulviques et humiques extraits.

Notons enfin, que le résidu est en général composé d'oxydes de silicium, de fer et d'aluminium lorsqu'il n'y a pas de traces de composés utilisés pour l'extraction (Cl^- et Na^+) (THURMAN, 1985).

Dans le tableau III.5 sont regroupées les compositions élémentaires moyennes des acides fulviques et humiques après déduction du pourcentage du résidu.

Tableau III.5 : Compositions élémentaires moyennes après déduction du % de résidu (% massique)

| | % C | % H | % O | % N | % S |
|----|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| AF | 54,49 ± 5,66 | 5,38 ± 0,27 | 37,20 ± 6,26 | 1,53 ± 0,01 | 1,39 ± 0,35 |
| AH | 52,53 ± 0,15 | 5,55 ± 0,05 | 37,52 ± 2,17 | 1,66 ± 0,33 | 2,74 ± 1,76 |

Nous remarquons (tableau III.5) que, contrairement à la littérature (VISSER, 1982; OLIVER et THURMAN, 1983; RECKHOW, 1984 et 1990), les acides fulviques contiennent plus de carbone que les acides humiques. Ceci est en accord avec une autre littérature (CROUE, 1987; XIONG, 1990). Par contre les teneurs en azote sont à peu près identiques.

D'autre part, les acides humiques ont généralement une coloration plus marquée, donc des structures moins saturées et par la suite, des rapports H/C théoriquement plus faibles que les acides fulviques (VISSER, 1982 et 1983a; THURMAN, 1985). Contrairement à cette donnée bibliographique, les résultats des tableaux III.3 à III.5 montrent que les rapports H/C sont toujours plus élevés dans la fraction humique.

III.2.2- SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

La figure III.2 représente les spectres d'absorption UV-visible correspondant aux deux acides fulviques étudiés à pH = 7,5 (tampon phosphates) et pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm.

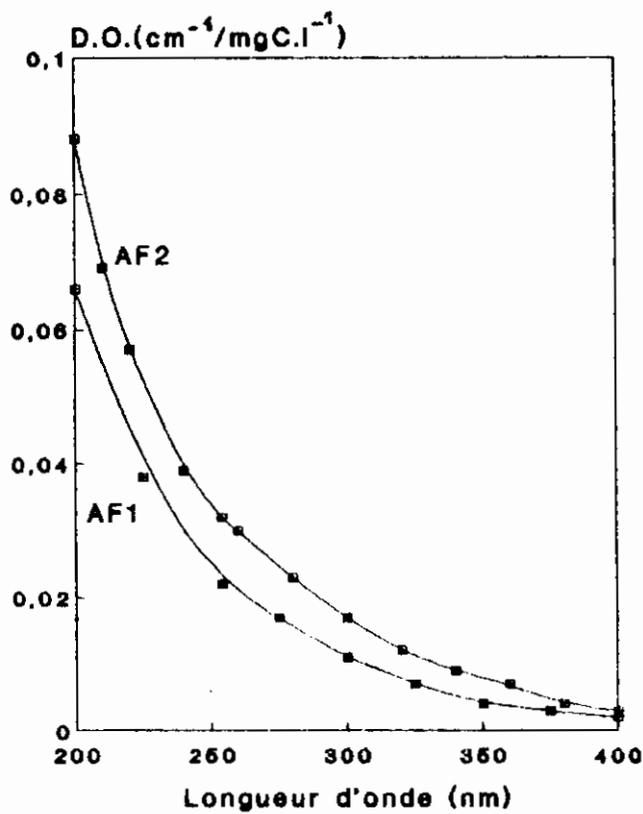


Figure III.2
Spectres UV-visible de AF1 et AF2
 (50 mg AF/l, pH = 7,5, tampon phosphates $\mu = 0,01M$)

Ces deux spectres, typiques des substances humiques, ne présentent pas de bande d'absorption spécifique et traduisent une augmentation progressive de la densité optique entre 400 et 200 nm.

Il est également intéressant de noter que la densité optique (D.O. à 254 nm) des deux acides fulviques étudiés est de 0,022 et 0,032 $cm^{-1}/mg.C$ respectivement.

III.2.3- SPECTROMETRIE INFRAROUGE

Les spectres infrarouges obtenus pour les deux acides fulviques sont représentés dans la figure III.3.

Les deux spectres sont identiques entre eux et à ceux présentés dans la bibliographie (THURMAN, 1985; CROUE, 1987). Bien que l'interprétation de ces spectres infrarouges n'apporte que des renseignements relativement limités sur la structure de ces composés macromoléculaires organiques, nous pouvons néanmoins noter les bandes principales suivantes :

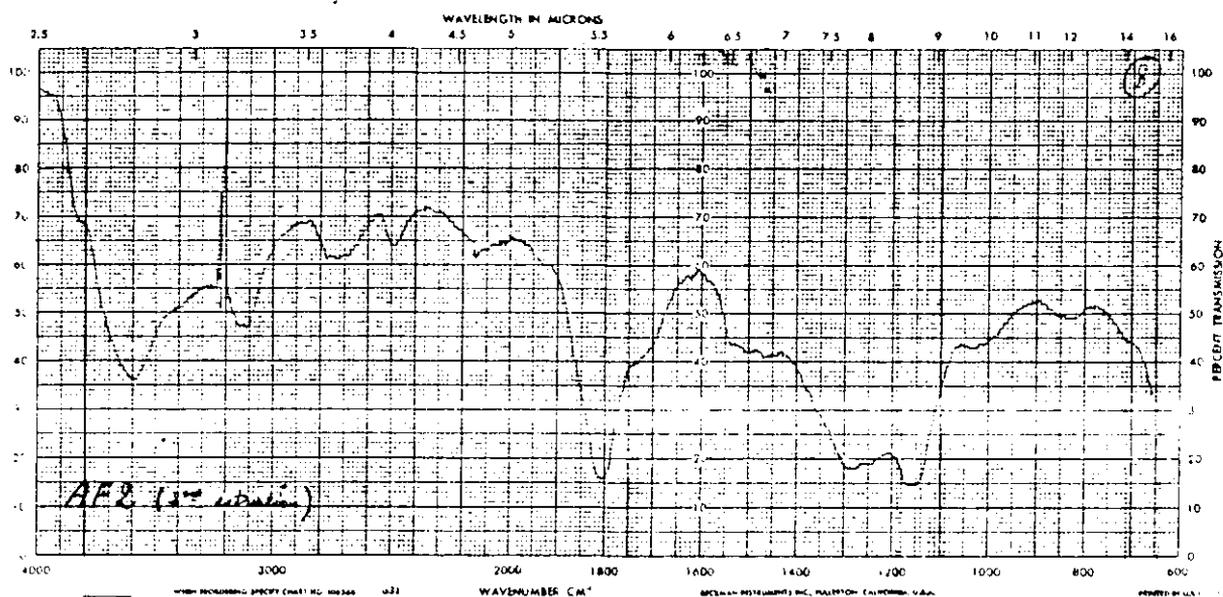
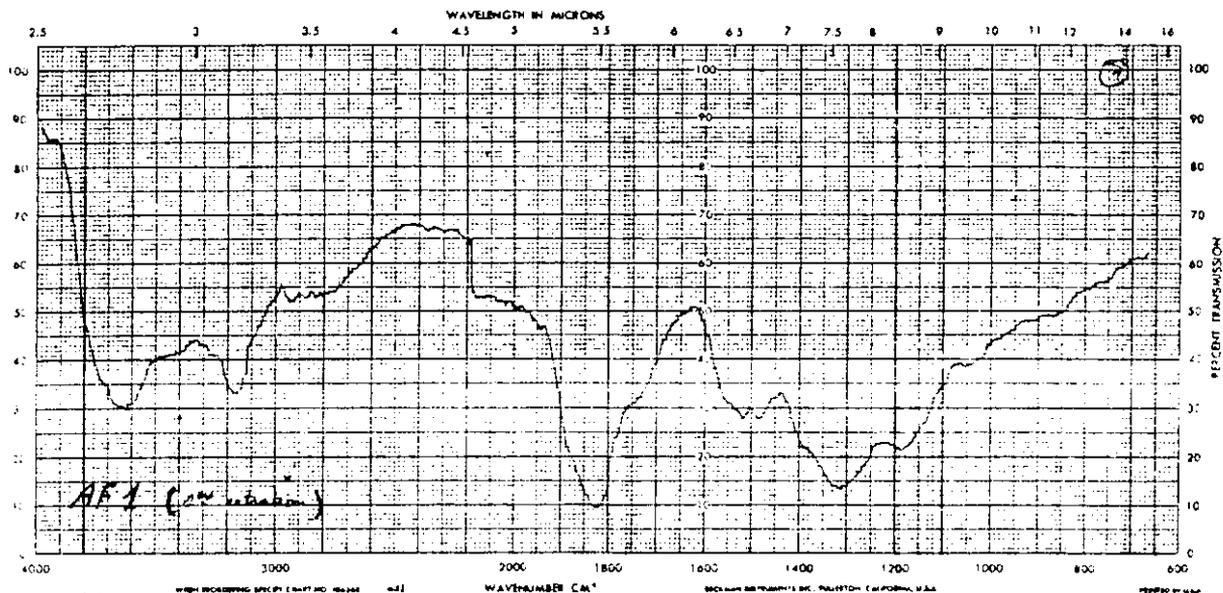


Figure III.3 : Spectres infrarouges d'acides fulviques
(AF1 7 % et AF2 3 % en poids dans KBr)

- entre 3000 et 3650 cm^{-1} : vibrations d'allongement des liaisons O-H
- vers 1800 cm^{-1} : vibrations d'allongement des liaisons C=O dans les groupements carbonyles, cétones et aldéhydes,
- entre 1150 et 1300 cm^{-1} : vibrations d'allongement de la liaison C-OH.

III.2.4- DOSAGE DES FONCTIONS CARBOXYLES ET OH-PHENOLIQUES

La figure III.4 montre la courbe de titrage par la soude des fonctions carboxyles et OH-phénoliques de l'acide fulvique AF2.

La courbe dérivée ($\delta\text{pH}/\delta V_{\text{NaOH}} = f(V_{\text{NaOH}})$), superposée à la courbe de titrage permet de mieux visualiser le point de titration des fonctions carboxyles.

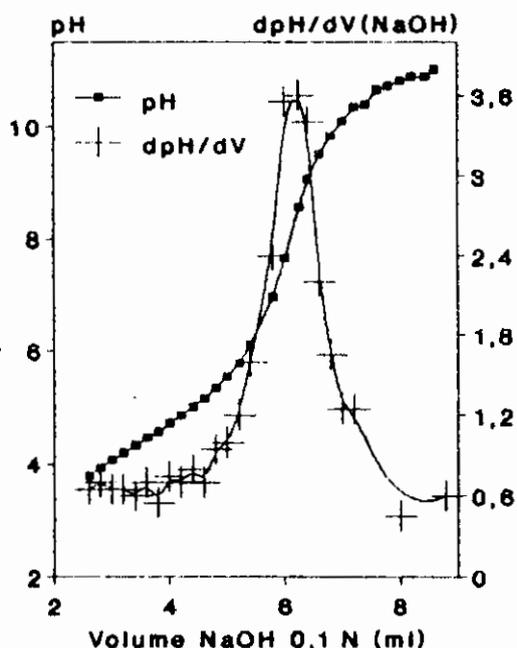


Figure III.4

Courbes de titration des fonctions carboxyles et OH-phénoliques de AF2, à partir de 20 ml d'une solution à 5 g.AF/l (tampon KCl 0,1M)

D'après les deux courbes de cette figure, la valeur du pH au point d'équivalence est de 8,13 et correspond donc essentiellement à la titration des groupements carboxyliques. La titration potentiométrique conduit donc à une valeur d'acidité carboxylique égale à 6,15 méq.g⁻¹.

Compte tenu du caractère acide faible des groupements phénoliques (pK_a en général compris entre 8 et 13 suivant la nature et la position des substituants sur le noyau aromatique), la titration complète de ces fonctions ne peut pas être réalisée dans la pratique car elle n'est obtenue qu'à des pH supérieurs à 13. Néanmoins, THURMAN (1985) estime que la moitié des groupements OH-phénoliques présents dans la structure des substances humiques est dosée à pH = 10.

En partant de cette hypothèse, la concentration en groupements

OH-phénoliques dans nos conditions expérimentales de titration donne une valeur de $1,55 \text{ méq.g}^{-1}$.

Compte tenu des erreurs non négligeables que peut entraîner cette méthode de dosage (concentration en acide fulvique, étalonnage du pH mètre, titre de la soude, pH de titration), ces résultats ne sont qu'une estimation des teneurs effectives. Notons enfin que les valeurs trouvées sont du même ordre de grandeur de celles indiquées dans la littérature (chapitre I, Tableau I.5).

III.3- CHLORATION DES ACIDES FULVIQUES ET FORMATION DES COMPOSES ORGANOHALOGENES

Dans le but de quantifier la formation des composés organohalogénés, nous avons analysé la formation potentielle de trihalométhanes en parallèle de la demande en chlore dans les mêmes conditions opératoires.

Notons, par ailleurs, que les THM sont essentiellement représentés par le chloroforme; les organohalogénés mixtes et le bromoforme étant formés en quantités négligeables, sauf en présence des ions bromures. Le potentiel de formation de THM (PFTHM) est très dépendant des différents paramètres réactionnels, à savoir le temps, le taux de chlore appliqué et la présence d'azote ammoniacal et les ions bromures.

III.3.1- LE TEMPS

Les figures III.5 à III.7, représentent la formation du chloroforme ainsi que la consommation en chlore de l'AFI en fonction du temps de contact.

Ces résultats montrent tout d'abord que l'évolution de la concentration de chloroforme est similaire, pour les taux d'oxydant utilisés, à celle présentée dans la littérature (NOACK et DOERR, 1978; CROUE, 1987). De plus, les taux de chlore appliqués permettent de maintenir des teneurs en chlore résiduel importantes le long de la réaction.

La formation de chloroforme est importante en début de réaction, la concentration augmente ensuite nettement sur une durée

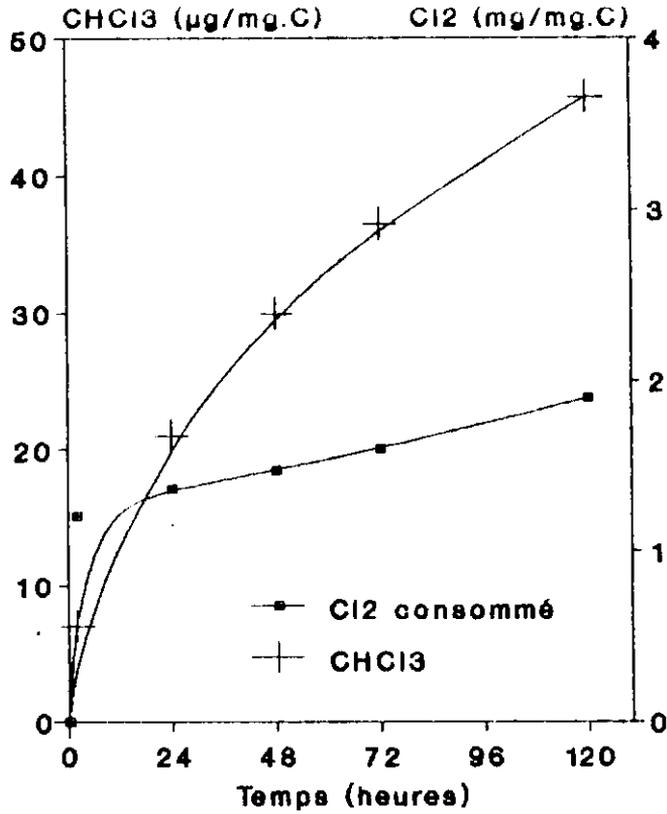


Figure III.5

Chloration de AF1: formation du chloroforme et la demande en chlore en fonction du temps de contact (AF=10 mg/l, COT=2,14 mg/l, Cl₂=10mg/l, pH=7.5, tampon phosphates $\mu=0.01$ M, 20 °C)

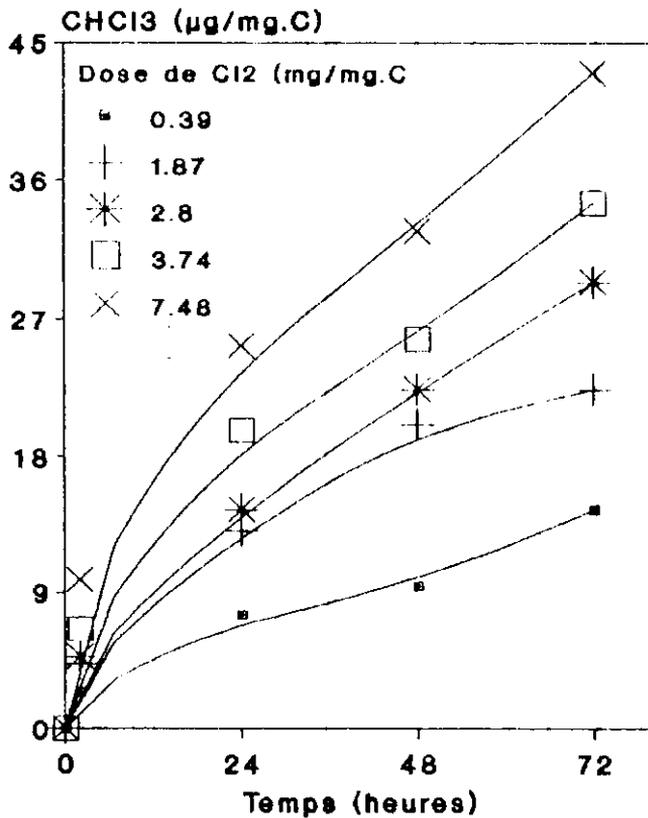


Figure III.6

Chloration de AF1: formation du chloroforme en fonction du temps pour différents taux de chloration (AF=10 mg/l, COT=2,14 mg/l, pH=7.5, tampon phosphates $\mu=0.01$ M, à 20 °C)

Demande en Cl₂ (mg/mg.C)

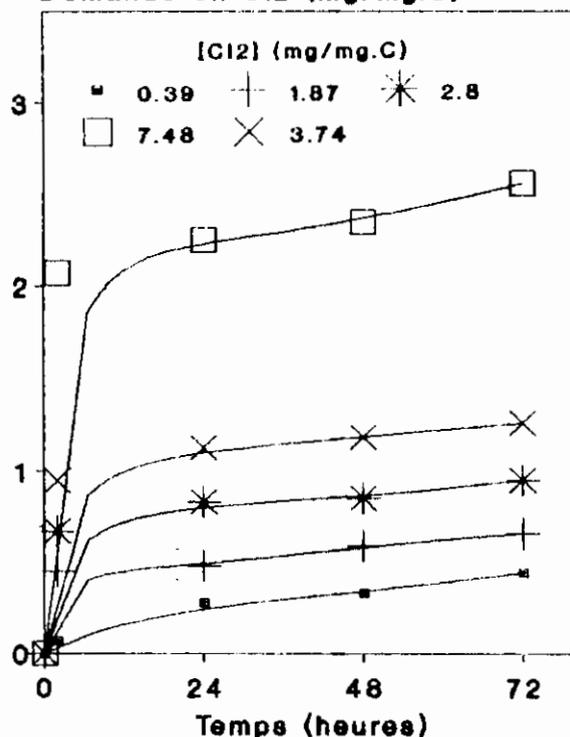


Figure III.7

Chloration de AF1: Demande en chlore en fonction du temps de réaction pour différents taux de chloration (AF=10 mg/l, COI=2,14 mg/l, pH=7,5, tampon phosphates $\mu=0,01$ M, à 20 °C)

d'environ trois jours.

Par ailleurs, la figure III.5 montre qu'après un temps d'environ 72 heures, la production de chloroforme évolue lentement.

En ce qui concerne la consommation en chlore, les deux figures III.5 et III.7 montrent que la demande totale en chlore est satisfaite dès les premières heures de réaction. Ainsi 64 % à 73 % de la consommation en chlore (rendements calculés par rapport aux demandes atteintes après 72 heures de réaction) sont obtenus après 7 heures de contact avec des taux d'oxydation de 4 et 16 mg/l de Cl₂ soient 1,87 et 7,48 mg de Cl₂/mg.C respectivement). Par la suite, cette demande devient plus lente et se poursuit durant plusieurs dizaines d'heures. Notons que la dose de chlore appliquée : 10 mg/l permet de maintenir une teneur en chlore résiduel importante tout au long de la réaction.

III.3.2- LE TAUX DE CHLORE APPLIQUE

La figure III.8 présente les résultats obtenus pour l'AF1. Après 72 heures, la formation de chloroforme augmente fortement jusqu'à des rapports massiques chlore/carbone de l'ordre de 4 (environ 8,5 mg de Cl_2/l) puis plus faiblement pour des rapports massiques supérieurs.

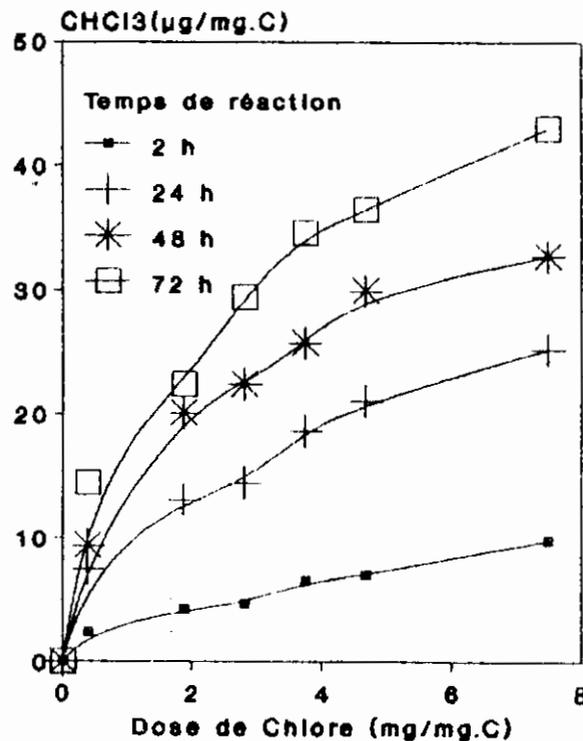


Figure III.8

Chloration de AF1: formation du chloroforme en fonction du taux de chloration (AF=10mg/l, COT=2,14 mg/l, pH=7,5, tampon phosphates $\mu=0,01M$, à 20 °C)

En ce qui concerne l'interprétation mécanistique des résultats obtenus, quelques comparaisons entre nos résultats et ceux observés par d'autres auteurs sur des composés simples, que nous avons présentés dans la synthèse bibliographique, peuvent permettre de confirmer la présence de certaines sites réactifs dans la structure des acides fulviques.

La consommation en chlore s'effectue grossièrement en deux étapes: une étape de consommation rapide au cours des premières heures de réaction du chlore sur les structures aromatiques hydroxylées suivie d'une étape de consommation plus lente qui peut se prolonger jusqu'à plusieurs centaines d'heures, en accord avec la littérature (NOACK et DOERR, 1978; CROUE, 1987; JADAS-HECART, 1989). D'autre part, les demandes en chlore des acides fulviques extraits d'eau de surface sont généralement du même ordre de grandeur quelle que soit leur origine.

Enfin, la consommation de chlore et la formation de chloroforme, observées en fonction du temps par chloration des acides fulviques, permettent simplement de déduire que les sites réactifs sont de natures différentes. Certains réagissent rapidement avec le chlore, d'autres plus lentement, ces derniers pouvant également provenir de la phase initiale de la réaction.

III.3.3- INFLUENCE DE L'AZOTE AMMONIACAL

La figure III.9 rapporte les résultats obtenus lors de la chloration d'une solution d'AF1 en présence d'azote ammoniacal après 2 heures de réaction.

Comme le montre la courbe d'évolution de la concentration en chloroforme en fonction du rapport massique Cl_2/N , la production de chloroforme n'intervient que pour des taux de chloration correspondant aux réactions de destruction de la mono et de la dichloramine.

Nous remarquons également, comme l'ont signalé d'autres auteurs (DE LAAT, 1981; AMY *et al.*, 1984), que la demande en chlore de l'AF1 modifie l'allure de la courbe de break-point en provoquant un léger déplacement vers les fortes demandes en chlore. Nous rappelons que le rapport massique théorique de Cl_2/N correspondant au break-point est de 7,5.

Ce résultat indique que la cinétique de réaction de l'attaque de ces macromolécules par le chlore est relativement lente par rapport à la réaction de formation de la monochloramine :



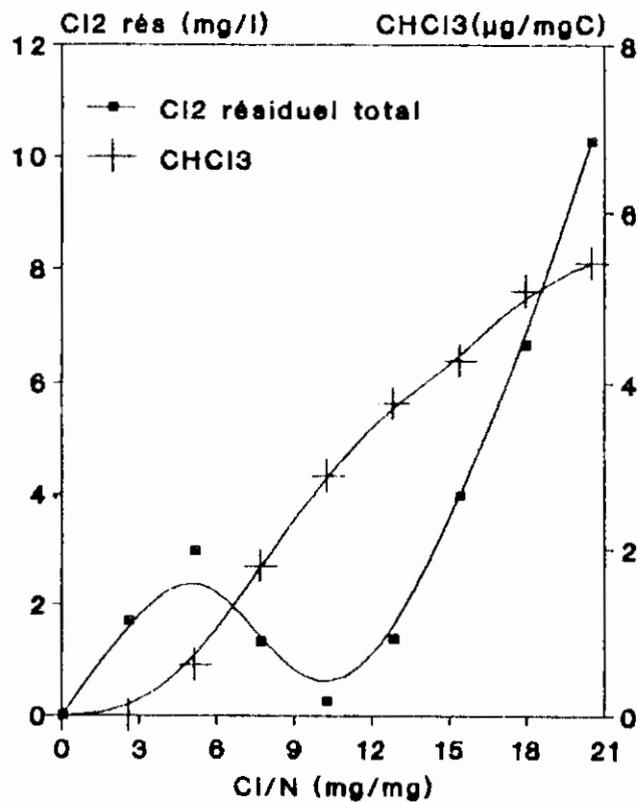


Figure III.9

Chloration de AF1 : L'influence de l'azote ammoniacal sur la formation du chloroforme (AF=5 mg/l, COT=1,07 mg/l, pH=7,5, tampon phosphates $\mu=0,01M$, $N(NH_4^+)=0,78$ mg/l, 2 h, à 20°C)

D'autre part, l'augmentation de la concentration du chloroforme après le brak-point confirme que le chlore injecté entre rapidement en réaction avec l'azote ammoniacal. Ceci permet de penser que la réaction haloforme ne se fait que lorsque le chlore se trouve à l'état de chlore libre dans le milieu.

En ce qui concerne les sites réactifs dans la structure des acides fulviques, si on se réfère aux travaux de DE LAAT (1981), il s'avère que les méthylcétone, composés peu réactifs vis-à-vis de la formation du chloroforme, et en premier lieu l'acétone, présentent peu de risques de formation de chloroforme avant le

break-point. Par contre, pour des précurseurs plus réactifs (résorcinol, acides humiques, phénol, aniline...) des productions notables de chloroforme peuvent être obtenues avant le break-point.

Il convient également de noter que l'ensemble de ces résultats (production de THM avant le break-point, demande en chlore au break-point) dépendent des concentrations initiales en matière organique et en azote ammoniacal.

III.3.4- INFLUENCE DES IONS BROMURES

La figure III.10 représente l'évolution des différents trihalométhanes en fonction de la concentration en bromures ajoutée dans les solutions d'AF1.

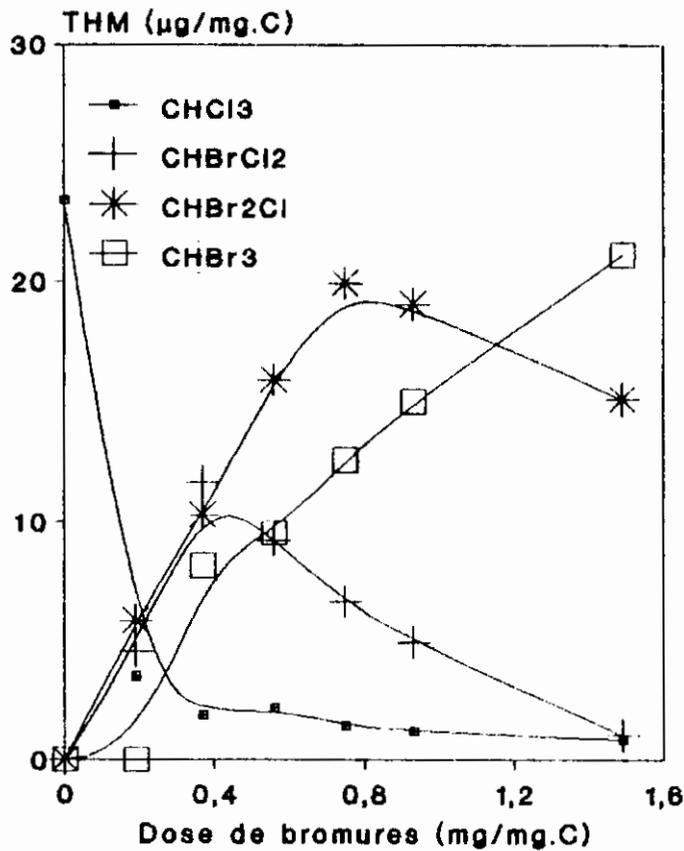


Figure III.10

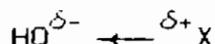
Chloration de AF1 : L'influence des ions bromures sur la formation de trihalométhanes (THM) (AF=5mg/l, COT=1,07 mg/l, Cl_2 =10 mg/l, pH=7,5, tampon phosphates $\mu=0,01$ M, 72 h, 20°C)

L'augmentation de la concentration en ions bromures dans la solution, s'accompagne d'une diminution rapide de la production de CHCl_3 et conduit à la formation puis à la disparition de CHCl_2Br (maximum à 0,42 mg $\text{Br}^-/\text{mg.C}$) et de CHClBr_2 (maximum à 0,8 mg $\text{Br}^-/\text{mg.C}$). La formation de CHBr_3 augmente continuellement avec la concentration en bromures dans le milieu.

Cependant, dans la littérature, la même expérience et dans les mêmes conditions opératoires a permis de montrer que les productions maximales de CHCl_2Br et CHClBr_2 correspondent à 0,2 et 0,4 mg $\text{Br}^-/\text{mg.C}$ respectivement (CROUE, 1987). Ce déplacement des maxima vers les taux de bromures plus élevés provient probablement de la différence de réactivité des acides fulviques vis-à-vis du chlore et du brome.

Par ailleurs, ces résultats, en accord avec la littérature (ISHIKAWA *et al.*, 1986; CROUE, 1987), indiquent que le brome est plus réactif que le chlore vis-à-vis des acides fulviques.

En milieu aqueux et à pH supérieur à 5, on est en présence uniquement des couples HOX/XO^- et si l'on considère la molécule HO-X , la liaison est polarisée et peut subir une rupture hétérolytique :



Or, le chlore étant le plus électronégatif, la liaison HO-Cl se trouvera la moins polarisée :



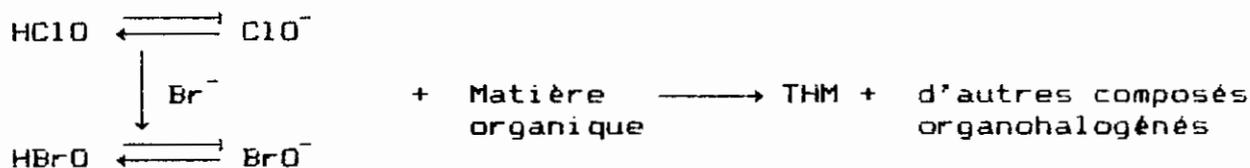
En conséquence, c'est l'entité électrophile Cl^+ qui possède le caractère le moins électrophile :



En solution aqueuse, l'ordre de réactivité pour la substitution électrophile est donc le suivant :



Enfin, pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel de la formation des THM, nous rappelons que le brome (acide hypobromeux + ion hypobromite) qui résulte de l'oxydation des ions bromures par le chlore, réagit en compétition avec ce dernier sur les sites précurseurs des composés organohalogénés suivant le schéma général



III.4 - PREOXYDATION DES ACIDES FULVIQUES PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

L'étude de l'incidence d'une préoxydation au permanganate de potassium sur le potentiel de formation de chloroforme, les autres THM étant formés en quantités négligeables, a été réalisée à pH = 6,5 (tampon phosphates) avec des taux de KMnO_4 appliqués allant de 0,25 à 1,96 mg/mg.C (soit 1,15 à 9 mg/l de KMnO_4 , COT = 4,6 mg/l : valeur expérimentale) suivie de l'addition après 2 heures de réaction d'une dose fixe de 8 mg/l de chlore. Les concentrations de chloroforme, l'évolution de la matière organique représentée par les paramètres UV (à 254 nm) et COT et la demande en chlore sont déterminées après 72 heures de contact avec le chlore.

Afin de faciliter la discussion des résultats obtenus, nous présentons tout d'abord ceux de la préoxydation par le permanganate de potassium avant la chloration.

Nous avons suivi, en fonction du taux de KMnO_4 appliqué, la consommation en oxydant ainsi que l'évolution de la matière organique (UV et COT). La figure III.11 présente les résultats obtenus pour l'AF2.

La consommation en oxydant augmente progressivement en fonction des rapports massiques KMnO_4/C . Cependant l'oxydation de l'AF2 semble n'avoir aucun effet sur l'évolution du paramètre COT, mais

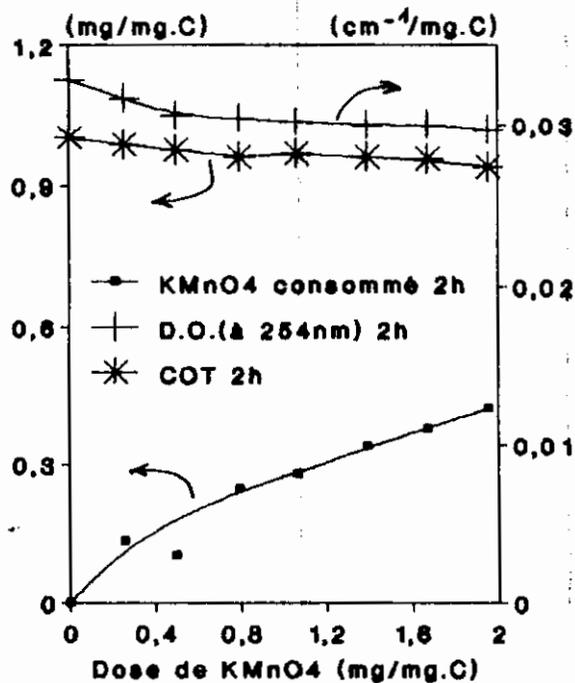


Figure III.11

Oxydation de AF2 par le permanganate de potassium. Evolution en fonction du taux de prétraitement, du KMnO₄ consommé, du COT et de la D.O. (à 254nm), (AF = 10 mg/l, COT = 4,60 mg/l, pH = 6,5, tampon phosphates, 2 h, à 20 °C)

s'accompagne d'une légère diminution de l'absorbance UV pour des rapports massiques inférieurs à 0,89 mg de KMnO₄/mg.C. Cette diminution tend ensuite à se stabiliser. Ceci permet d'envisager une légère réduction de la production du chloroforme après la chloration.

En ce qui concerne les résultats obtenus après 72 heures de contact avec le chlore, la figure III.12 rapporte la courbe d'évolution de formation du chloroforme en fonction du taux de la préoxydation.

Cette courbe montre que l'action du permanganate sur l'AF2 induit une diminution peu significative du chloroforme (abattement de 19 % pour le rapport 0,89 mg de KMnO₄/mg.C).

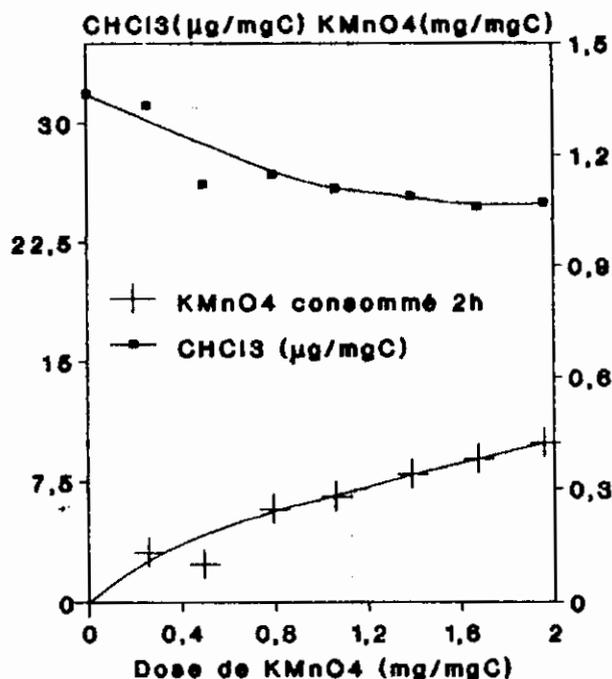


Figure III.12

Evolution du potentiel de formation du chloroforme de AF2 en fonction du taux de prétraitement: AF=10 mg/l, COT=4,60 mg/l

* préoxydation, pH=6,5, 2 h,

* post-chloration 8 mg Cl₂/l, pH = 7,5, 72 h, à 20 °C

Par la suite, cette réduction tend à se stabiliser (réduction de 23 % pour le rapport maximum 1,96 mg de KMnO₄/mg.C).

L'effet de prétraitement par le permanganate de potassium n'a presque aucun effet sur l'évolution du COT (figure III.13). Ces analyses indiquent simplement que le KMnO₄ est très loin de conduire à une oxydation totale de la matière organique en CO₂.

Parallèlement à ces analyses de formation du chloroforme et de COT, les résultats de l'absorbance UV (à 254 nm) présentés sur la figure III.13 montrent, par ailleurs, qu'une préoxydation au permanganate entraîne une diminution assez importante de ce paramètre. Cette évolution est en accord avec la réduction de la formation du chloroforme, en raison de la relation qui existe généralement entre l'absorption UV et le potentiel de formation des composés organohalogénés (CROUE, 1987; XIONG, 1990).

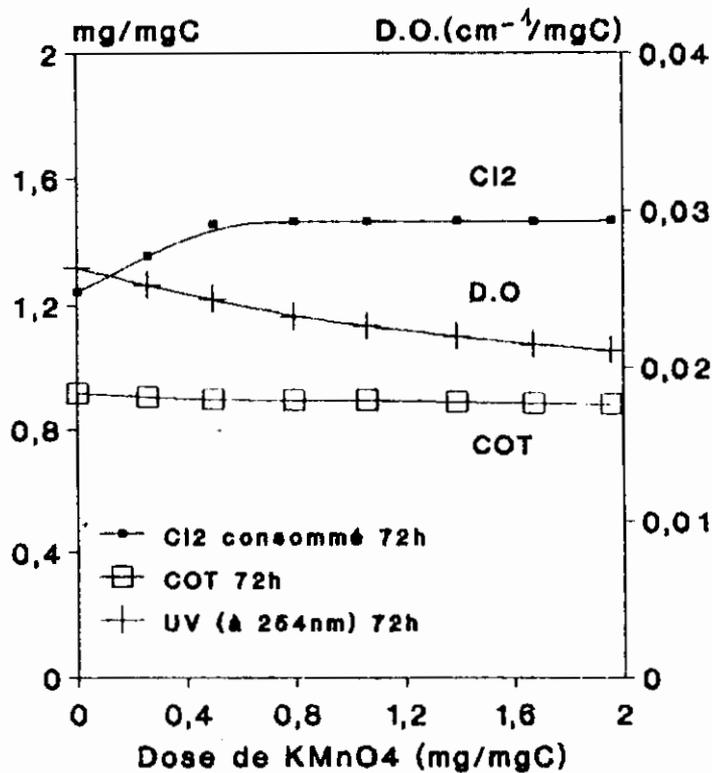


Figure III.13

Evolution en fonction du taux de prétraitement, du COT, de la demande en chlore et de l'UV (à 254nm) (AF=10 mg/l, COT=4,6 : * préoxydation, pH = 6,5, 2 h; * chloration : 8 mg Cl₂/l (1,74 mg/mg.C), pH = 7,5, 72h, 20 °C

En ce qui concerne la demande en chlore, et contrairement à la littérature (COLTHURST et SINGER, 1982), la figure III.13 montre que l'incidence d'une préoxydation sur ce paramètre dépend en particulier du taux de prétraitement. Ainsi pour des rapports KMnO₄/C faibles, la préoxydation conduit à une augmentation significative de la demande en chlore (17 %) puis tend à se stabiliser au-delà de 0,45 mg de KMnO₄/mg.C. Cependant cette augmentation n'est pas équivalente à la quantité de KMnO₄ consommée (pour un équivalent gramme : 1 mg/l de KMnO₄ " 3 é sont mis en jeu" sont équivalents à 0,67 mg/l de chlore).

Enfin, l'interprétation mécanistique des résultats que nous avons obtenus est très difficile étant donné le manque d'informations sur la structure des acides fulviques ainsi que sur leur

réactivité avec le permanganate de potassium. Toutefois, l'augmentation de la demande en chlore et la réduction peu importante du potentiel de formation du chloroforme nous permettent de dire que l'oxydation des acides fulviques étudiés, par le permanganate conduit :

- soit à la formation des 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.

L'inexactitude de la deuxième hypothèse a été montrée par l'expérience suivante :

Nous avons préparé de l'eau ultrapure tamponnée à pH = 6,5 (tampon phosphate). Cette eau a été répartie en trois portions dans trois fioles de 250 ml. Puis nous avons fait des ajouts de 0 - 10 mg/l de $KMnO_4$ et 40 mg/l de $MnO_2(s)$ respectivement. Après les deux heures de contact, la filtration sur membrane de 0,45 μm , le dosage et la neutralisation de l'oxydant résiduel, la deuxième filtration et le réajustement du pH à 7,5, nous avons ajouté dans 100 ml de chaque solution obtenue, 8 mg/l de chlore. Après 6 heures de temps de contact les consommations en chlore des trois solutions étaient de 0,235, 0,127 et 0,063 mg de Cl_2/l respectivement. Ceci montre que l'eau qui a été mise en contact avec le MnO_2 consomme moins de chlore que celle oxydée par le $KMnO_4$ qui à son tour consomme moins de chlore que le blanc (eau tamponnée).

III.4.1- ADSORPTION DE L'ACIDE FULVIQUE SUR LE BIOXYDE DE MANGANESE

L'adsorption de l'AF sur le MnO_2 a été étudiée en mettant en contact 10 mg/l d'AF2 à pH = 6,5 (tampon bicarbonates : $HCO_3^- = 5 \text{ mmol.l}^{-1}$), en présence de 40 mg/l de Ca^{2+} , avec des doses croissantes de la suspension de MnO_2 (5 à 40 mg/l). Une solution

témoin, absence des cations Ca^{2+} , a été également étudiée.

Après deux heures de contact, sous agitation à la température ambiante, la concentration en matière organique restant dans la phase liquide a été analysée par des dosages de carbone organique (COT) et d'absorbance UV. Ce temps de contact a été jugé comme suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption (SINGER et al., 1980; COLTHURST et SINGER, 1982). Après ajustement du pH à 7,5 par la solution tampon phosphates (pH 7,5, $\mu = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$), la chloration est effectuée par ajout de 8 mg/l de chlore. Les concentrations de chloroforme, l'évolution des paramètres COT et UV et la demande en chlore ont été examinées après 72 heures de contact avec le chlore.

Les figures III.14 à III.17 rapportent les résultats obtenus avec les solutions d'AF2 en absence et en présence des cations Ca^{2+} .

III.4.1.1- Absence du calcium

Les figures III.14 à III.17 montrent que, même pour les taux de MnO_2 élevés, il n'y a aucun changement appréciable sur :

- le potentiel de formation du chloroforme,
- l'évolution de la matière organique représentée par l'absorbance UV et par le COT avant et après chloration,
- l'abattement de la demande en chlore.

III.4.1.1- Présence du calcium

Contrairement au cas précédent, la présence des cations Ca^{2+} influe énormément sur les résultats de l'adsorption comme l'indiquent les mêmes figures (III.14 à III.17). En effet la figure III.14 montre une diminution importante de l'absorbance UV avant et après chloration.

De même la figure III.15 montre une élimination très significative de la matière organique représentée par le paramètre COT.

Une réduction similaire est observée sur la demande en chlore (figure III.16).

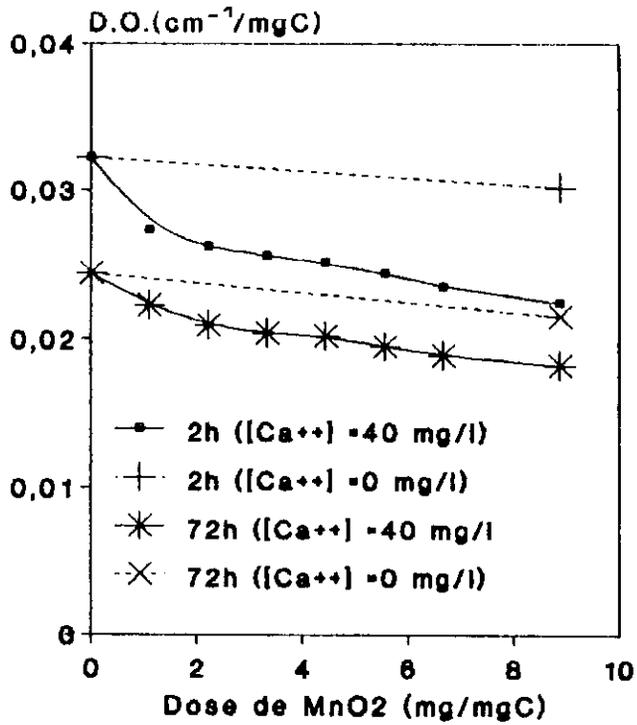


Figure III.14

Adsorption de AF2 sur le bioxyde de manganèse. Evolution de l'absorbance (à 254nm) en fonction de la dose de l'adsorbant (AF2=10 mg/l, COT(obtenu)=4,5). Prétraitement : pH=6,5, 2h chloration : 8 mg Cl₂/l (= 1,78 mg/mgC), pH=7,5, 72h, 20 °C

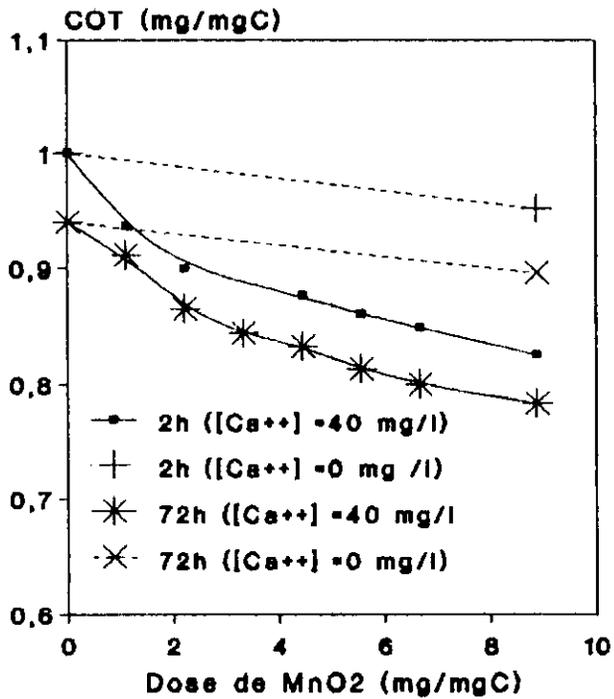


Figure III.15

Adsorption de AF2 sur le bioxyde de manganèse. Evolution du COT en fonction de la dose de l'adsorbant. (AF2=10 mg/l, COT (obtenu)=4,5). Prétraitement : pH = 6,5, 2h, Chloration : 8 mg Cl₂/l (=1,78 mg/mgC), pH = 7,5, 72h, 20 °C

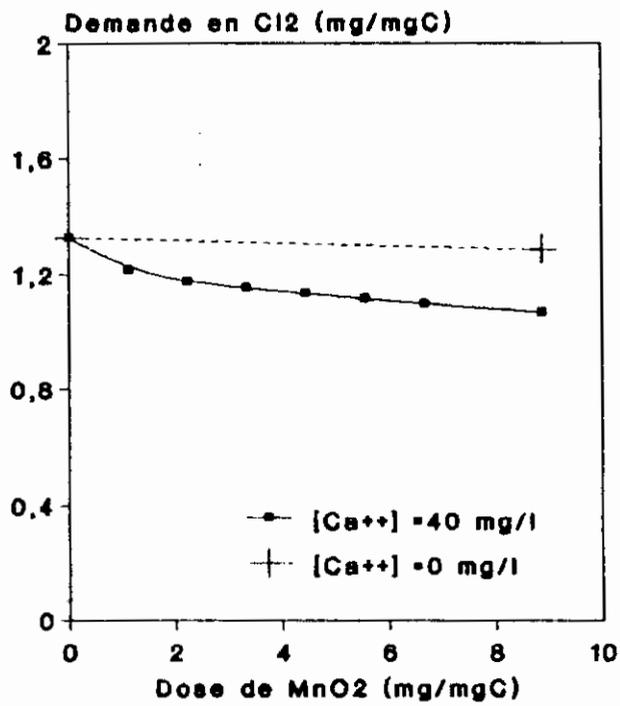


Figure III.16

Adsorption de AF2 sur le bioxyde de manganèse. Incidence sur la demande en chlore (AF2 = 10 mg/l, COT (obtenu) = 4,5). Prétraitement : pH = 6,5, 2h. Chloration : 8 mg Cl2/l (=1,78 mg/mgC), pH = 7,5, 72 h, 20 °C

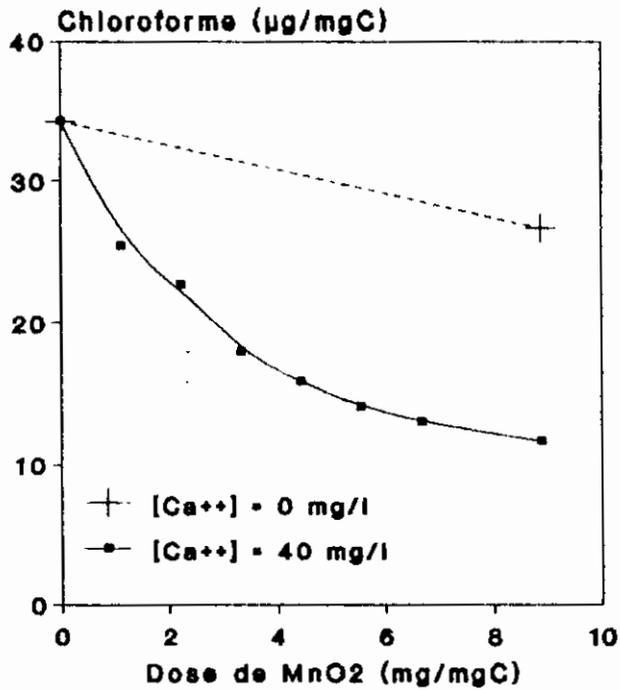


Figure III.17

Adsorption de AF2 sur le bioxyde de manganèse. Evolution du potentiel de formation de chloroforme. (AF2 = 10 mg/l, COT (obtenu) = 4,5). Prétraitement : pH = 6,5, 2h. Chloration : 8 mg Cl2/l (= 1,78 mg/mgC), pH = 7,5, 72h, 20 °C

D'autre part, la figure III.17 montre clairement la réduction importante du potentiel de formation du chloroforme (abattement de 66 % pour un taux de 8,89 mg de $MnO_2/mg.C$) indiquant, ainsi, un processus d'adsorption très efficace de l'acide fulvique sur l'adsorbant en présence des cations Ca^{2+} .

La comparaison des résultats obtenus dans les deux cas permet de confirmer, en accord avec la littérature (SINGER *et al.*, 1982), l'augmentation de la capacité et l'efficacité de MnO_2 à adsorber l'acide fulvique en présence des cations bivalents tels que Ca^{2+} .

En ce qui concerne le mécanisme d'adsorption, nous supposons que les groupements fonctionnels en particulier les groupements carboxyliques et OH-phénoliques contribuent à la formation des paires d'ions ou des complexes avec les cations Ca^{2+} adsorbés sur la surface du bioxyde de manganèse, favorisant ainsi les conditions de l'approche de l'acide fulvique vers le bioxyde de manganèse.

La neutralisation des forces de repulsion électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbat et la formation de complexes adsorbant-cations-adsorbat entrainera donc l'augmentation de l'adsorbabilité. Nous signalons, enfin, que des explications similaires ont été proposés par RADTKE et JESPE 1982 (*in* DE LAAT, 1988) concernant l'étude des facteurs physico-chimiques en particulier les effets des sels et du pH, qui interviennent dans l'élimination des substances humiques sur charbon actif.

III.5 - CONCLUSION

La méthode d'extraction des substances humiques mettant en oeuvre une adsorption sur la résine macroporeuse XAD-8 à pH acide, ne permet de récupérer qu'une faible fraction de substances humiques (quelques grammes seulement à partir d'un m^3 d'eau brute) dont la plus grande partie est représentée par la fraction fulvique plus soluble (94 % en masse).

Ces substances se caractérisent par une composition élémentaire moyenne de 54,49 % C; 5,38 % H; 37,20 % O; 1,53 % N; 1,39 % S pour

les acides fulviques et 52,53 % C; 5,55 % H; 37,52 % O; 1,66 % N; 2,74 % S pour les acides humiques.

Les acides fulviques ont des valeurs de densité optique en UV à 254 nm comprises entre 0,022 et 0,032 unité D.O./mg.C (trajet optique : 1 cm) et des concentrations en fonctions carboxyliques et OH-phénoliques de 6,15 méq./g et 1,55 méq/g respectivement.

L'étude de la chloration des acides fulviques nous a permis de montrer que :

- ces composés sont consommateurs de chlore et précurseurs de trihalométhanes et probablement d'autres composés organohalogénés en plus faibles quantités,
- leur réactivité avec le chlore n'est pas instantanée et dépend fortement du temps de contact et du taux de chloration et se traduit, d'une part, par un potentiel de consommation de chlore de 1,29 mg Cl₂/mg.C en moyenne, et d'autre part, par la formation de chloroforme 31,8 µg CHCl₃/mg.C (après 72 heures de contact, AF = 10 mg/l, COT = 2,14 mg/l et Cl₂ appliqué = 10 mg/l).
- la présence des ions bromures durant la chloration conduit, entre autres, à la formation de trihalométhanes mixtes et de bromoforme.
- même si la réaction chlore/ammoniacale est très rapide, la formation de chloroforme est cependant possible avant le break-point, notamment pour des doses de chlore correspondant à aux réactions de destruction des chloramines.

En ce qui concerne l'élimination des précurseurs de THM par une préoxydation au permanganate de potassium, les résultats obtenus ont permis de montrer que :

- l'effet d'une préoxydation au permanganate de potassium sur le potentiel de formation de THM en milieu neutre est peu significatif,
- le bioxyde de manganèse seul, n'adsorbe presque pas les acides fulviques et par conséquent aucun changement appréciable n'est obtenu sur le potentiel de chloroforme,
- La présence des cations bivalents, tel que Ca⁺², facilite

considérablement l'adsorption des acides fulviques sur le bioxyde de manganèse. Cela se traduit, après chloration, par une diminution très significative de la production du chloroforme, de la demande en chlore et de la matière organique représentée par les paramètres COT et UV (à 254 nm).

CHAPITRE IV

CHLORATION ET PREOXYDATION-CHLORATION DE L'EAU DE SURFACE DE HAMMAM-GROUZ

IV.1 - INTRODUCTION

Afin de préciser le mode d'action, du chlore, du KMnO_4 et du bioxyde de manganèse sur les eaux de surface, nous avons étudié l'action de ces oxydants sur divers échantillons d'eau brute de la retenue de HAMMAM-GROUZ, avec pour objectifs :

- * la détermination de la demande en chlore (incidence de l'azote ammoniacal),
- * la détermination de la consommation en chlore,
- * la détermination de la consommation en permanganate de potassium,
- * l'étude de l'incidence d'une préoxydation au permanganate sur la demande en chlore, ainsi que sur l'absorbance UV (à 254 nm cm^{-1}),
- * enfin, l'examen du rôle du bioxyde de manganèse dans l'élimination de la matière organique et minérale de l'eau brute.

IV.2 - CHLORATION DE L'EAU BRUTE

Avant d'aborder ce point, nous avons jugé utile de présenter quelques caractéristiques des eaux brute et traitée de la retenue de Hammam-Grouz.

IV.2.1- CARACTERISTIQUES DE L'EAU BRUTE

Le tableau IV.1 donne les analyses de quelques paramètres physico-chimiques de l'eau à traiter.

De ces analyses nous pouvons déduire les caractéristiques principales de cette eau :

- eau dure, $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 8,04 \text{ à } 9,28 \text{ mmoles.l}^{-1}$ (tableau IV.1a)
- eau légèrement basique (pH = 8,5 en moyenne), facteur déterminant dans le processus de coagulation-floculation

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux brute et traitée à l'usine de Oued-Athmania

a) : eau brute et traitée (GHAZLAOUI, 1993)

| Période | | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ⁻⁻ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Σ X ⁿ⁻ | Σ Y ^{nt} |
|-------------------|------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|
| | | (mg/l) | | | | | | | | | |
| eau brute 90/91 | aut. | 250,10 | 981,12 | 972,75 | 2,48 | 168,00 | 99,60 | 250,70 | 18,72 | 18,77 | 19,44 |
| | hiv. | 242,78 | 977,28 | 261,28 | 9,10 | 179,20 | 102,00 | 169,59 | 9,96 | 15,92 | 16,10 |
| | pré. | 269,62 | 951,96 | 299,98 | 6,20 | 194,00 | 104,64 | 155,48 | 5,07 | 14,94 | 15,20 |
| | été | 286,70 | 188,16 | 22,29 | 2,48 | 194,80 | 107,49 | 102,12 | 8,58 | 12,96 | 14,09 |
| eau traitée 90/91 | aut. | 245,22 | 405,12 | 989,40 | 0,62 | 186,00 | 100,80 | 257,60 | 92,76 | 19,08 | 20,90 |
| | hiv. | 221,49 | 416,64 | 259,86 | 9,72 | 180,80 | 99,60 | 174,57 | 10,92 | 15,95 | 16,55 |
| | pré. | 248,88 | 981,12 | 299,98 | 6,20 | 200,00 | 105,60 | 146,97 | 7,80 | 14,91 | 15,96 |
| | été | 268,40 | 199,68 | 222,29 | 9,10 | 200,00 | 101,04 | 106,09 | 9,96 | 12,79 | 14,00 |

b) : Eau brute (BOUKHOUNA et al., 1992)

| Période | Valeur | pH | T (°C) | Tur (NTU) | DCO mg.O ₂ /l | TAC (mg/l) | NH ⁺ (mg/l) | PO ₄ ³⁻ (mg/l) |
|--------------|----------|------|--------|-----------|--------------------------|------------|------------------------|--------------------------------------|
| Août 92 | val. moy | 8,40 | 22,6 | 3,4 | 44,2 | 156,0 | 0,20 | 0,50 |
| | val. max | 8,40 | 22,8 | 3,5 | 45,0 | 195,0 | 0,20 | 0,50 |
| Septembre 92 | val. moy | 8,55 | 22,4 | 4,8 | 58,9 | 191,1 | 0,23 | 1,28 |
| | val. max | 8,68 | 25,0 | 9,0 | 74,0 | 295,0 | 0,30 | 3,50 |
| octobre 92 | val. moy | 8,70 | 19,3 | 6,0 | 57,4 | 162,6 | 0,17 | 0,69 |
| | val. max | 8,95 | 20,5 | 7,0 | 69,0 | 178,0 | 0,20 | 1,50 |

c) : eau brute et traitée

| Dates de prélèvement | Eau brute | | | | | | Eau traitée (avant désinfection) | | | | | |
|----------------------|-----------|------|---------|----------|-----------|--------------------------------|----------------------------------|------|---------|----------|-----------|-----------------------|
| | pH | T °C | Tur ntU | UV 254nm | Oxyd mg/l | Cl ₂ l ² | pH | T °C | Tur ntU | UV 254nm | Oxyd mg/l | Cl ₂ résid |
| 26/11/91 | 8,50 | 9,0 | 1,8 | 0,199 | 3,96 | 8 | / | / | / | / | / | <0,20 |
| 04/01/92 | 8,55 | 8,0 | 2,7 | 0,193 | 3,23 | 8 | 7,39 | 7,0 | 0,29 | 0,076 | 9,80 | 0,969 |
| 12/02/92 | 8,11 | 8,10 | 1,6 | 0,192 | 4,01 | 8 | 7,42 | 8,0 | 0,16 | 0,088 | 9,67 | <0,20 |
| 27/04/92 | 8,16 | 14,6 | 9,0 | 0,193 | 9,92 | 8 | 7,69 | 19,7 | 0,16 | 0,079 | 9,47 | 1,200 |
| 20/05/92 | 8,29 | 17,0 | 9,5 | 0,194 | 9,49 | 10 | 7,46 | 16,9 | 0,10 | 0,070 | 4,18 | 0,800 |
| 21/06/92 | 8,68 | 29,6 | 2,6 | 0,140 | 4,74 | 10 | 7,89 | 18,6 | 0,20 | 0,084 | 4,15 | 0,399 |
| 21/07/92 | 8,71 | 29,0 | 9,5 | 0,124 | 9,21 | 11 | 7,46 | 22,5 | 0,45 | 0,099 | / | 1,000 |

UV : trajet optique 1 cm

l : Chlore appliqué mg/l

Oxyd : Oxydabilité au KMnO₄ (à chaud en milieu acide) : O₂ mg/l

- des teneurs élevées en Na^+ et Cl^- (tableau IV.1a),
- teneur faible en matières organiques d'origine naturelle, représentées par l'absorbance UV (254 nm) (tableau IV.1c) et la DCO (tableau IV.1b) et constituées principalement de matières humiques.
- Enfin, de bonnes réductions en turbidité et en matière organique (mesurée par le paramètre UV à 254 nm cm^{-1}) sont obtenues au cours du traitement (tableau IV.1c).

En ce qui concerne l'eau traitée et compte tenu du fait que les traitements appliqués sont rarement conduits jusqu'à destruction totale des produits à dégrader, il nous a semblé intéressant d'étudier la consommation en chlore de l'eau traitée, à la sortie des filtres à sable et avant la désinfection finale pour les différentes périodes de l'année.

Les courbes obtenues sont présentées sur les figures IV.1a (période hivernale) et IV.1b (période estivale).

A l'examen de ces résultats, il ressort que globalement le comportement des divers échantillons d'eau prélevés est le même quelle que soit la saison. En effet nous constatons que, dans tous les cas, la consommation en chlore s'effectue en deux étapes :

- une première étape de consommation pendant les cinq premières heures de la réaction, correspondant à la consommation maximale en chlore qui pourrait se produire sur l'usine.
- une seconde étape de consommation lente après ces cinq heures, correspondant à la consommation en chlore à long terme.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par JADAS-HECART (1989) dans son étude sur la demande en chlore de l'eau filtrée CAG (charbon actif en grain) et l'application d'un modèle cinétique au cas des eaux de l'usine de Choisy-Le-Roi (France).

Cependant, dans tous les cas et quelle que soit la saison, la valeur de l'asymptote horizontale, vers laquelle tend la courbe de consommation à long terme, est égale à la dose de chlore appliquée ($3,5 \text{ mg/l}$). Par conséquent, la demande en chlore à long terme aurait nécessité des doses plus élevées de chlore.

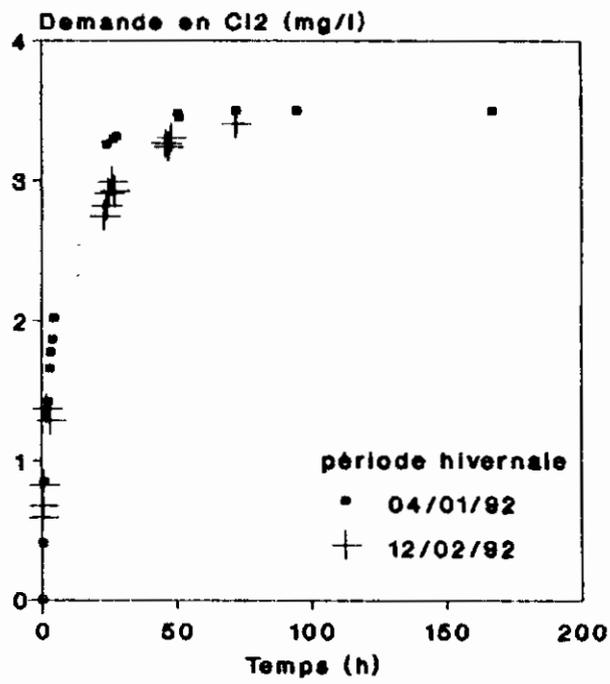


Figure IV.1a

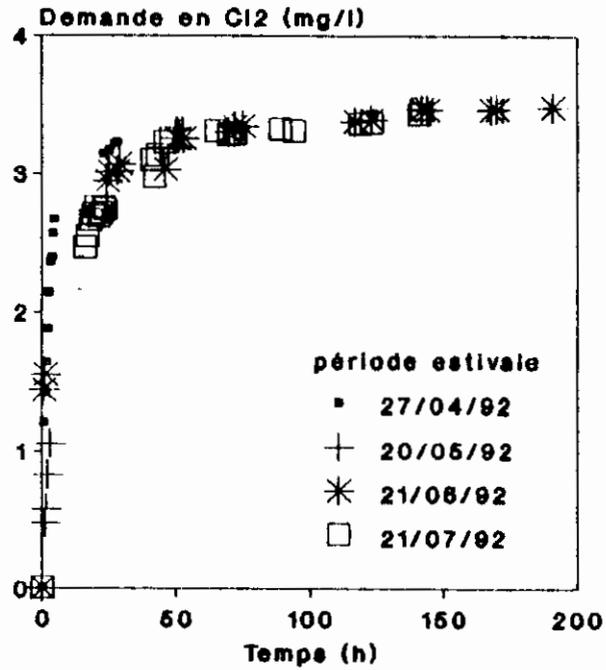


Figure IV.1b

Figure IV.1

Consommation en chlore des eaux traitées exemptes de NH_3 prélevées en période hivernale (figure IV-1a) et en période estivale (figure IV-1b) (Année 1992)
 (Dose de chlore : 3,5 mg Cl_2/l , 20 °C, pH de l'eau : 7,5)

IV.2.2- DEMANDE EN CHLORE DE L'EAU BRUTE (BREAK-POINT)

Compte tenu du rôle important joué par la présence d'azote ammoniacal dans les eaux à potabiliser sur la demande en chlore et par conséquent sur la dose de chlore à introduire au niveau des opérations de chloration, cette partie de notre étude a surtout pour but de voir si la formation de composés organohalogénés peut être possible parallèlement aux réactions chlore-azote ammoniacal.

D'autre part, nous avons vu dans le chapitre précédent, en accord avec la littérature (CROUE, 1987; XIONG, 1990), qu'il y'avait une corrélation entre l'absorption UV (254 nm), la réactivité avec le chlore et le potentiel de formation de chloroforme. A partir de là, il est intéressant de suivre, en parallèle de la demande en chlore, l'évolution de l'absorbance UV (254 nm cm^{-1}).

Les figures IV.2a à IV.2h rapportent les résultats obtenus lors de la chloration des divers échantillons d'eau brute après deux heures de réaction à pH = 7,5 ($\text{HCO}_3^- = 5 \text{ mmol.l}^{-1}$ et réajustement par H_2SO_4) à 20 °C et à l'obscurité.

Ces courbes présentent une grande analogie avec ceux obtenus dans la chloration des acides fulviques en présence de NH_4^+ (cf chapitre III). Suivant le taux d'azote ammoniacal présent dans les différents échantillons d'eau brute, ces résultats peuvent être répartis en deux classes :

-la première classe, correspondant aux échantillons présentant, d'après l'allure de la courbe de break-point, une très faible teneur en azote ammoniacal ($\leq 0,2 \text{ mg/l}$; figures IV.2f et IV.2h), et pour lesquels un abattement de l'absorbance UV apparait dès les faibles taux de chloration,

- la deuxième classe, correspondant à des échantillons contenant une teneur en azote ammoniacal plus importante (break-point compris entre 4 et 7 mg/l, soit une teneur en azote ammoniacal comprise entre 0,4 et 0,8 mg/l) et pour lesquels on n'observe une diminution de l'absorbance UV à 254 nm qu'à partir des taux de chloration correspondant aux réactions de destruction des chloramines.

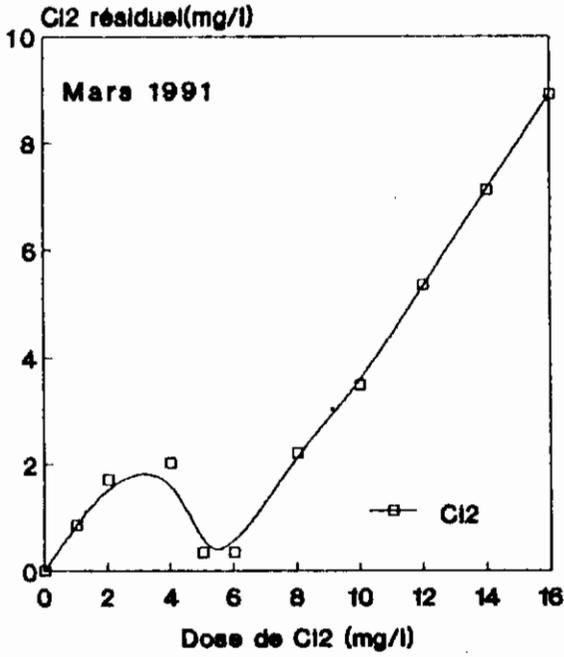


Figure IV.2a

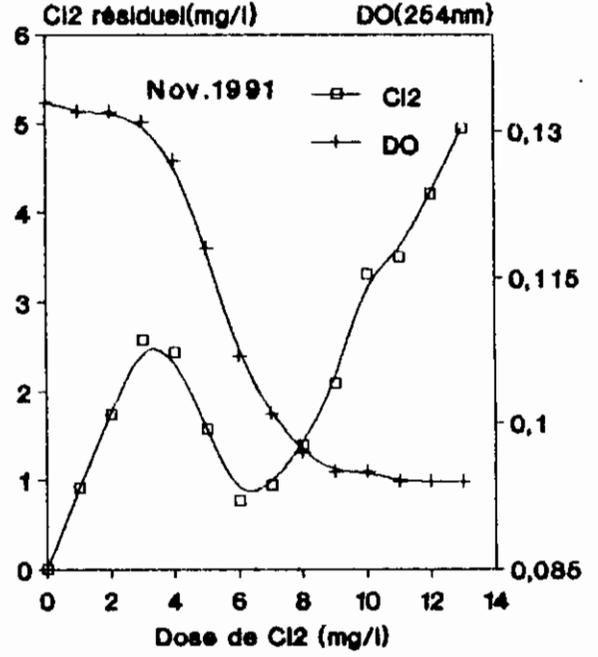


figure IV.2b

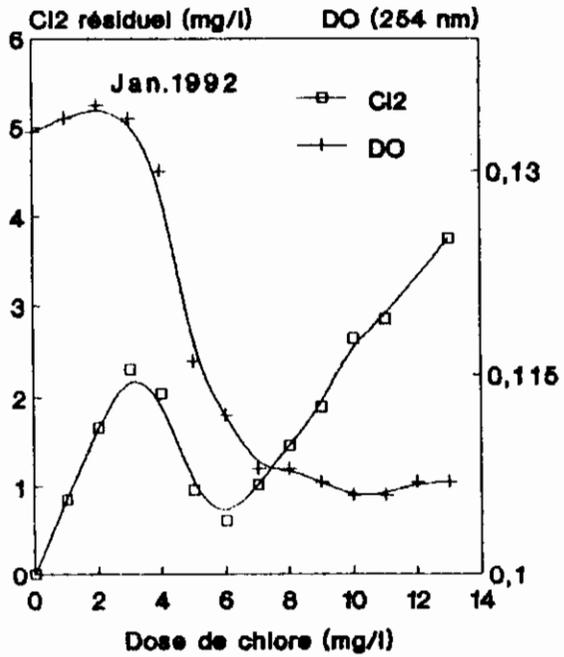


Figure IV.2c

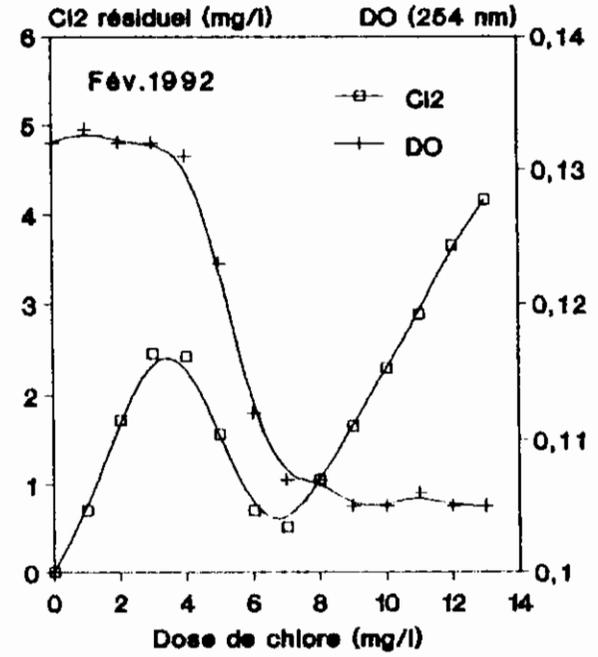


Figure IV.2d

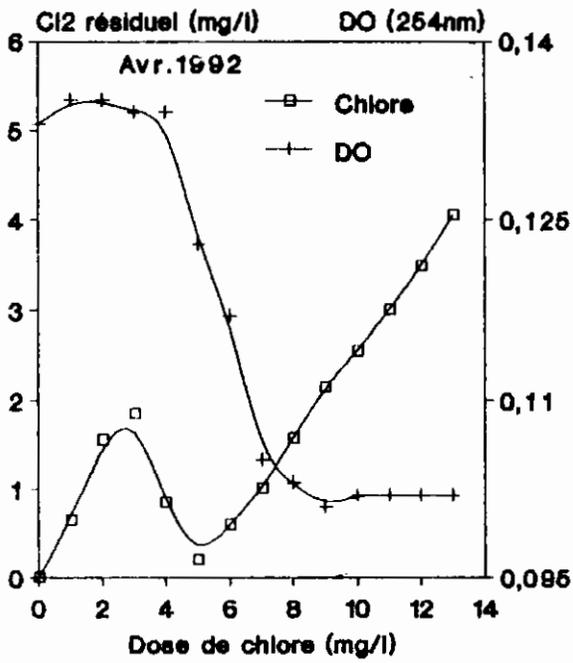


Figure IV.2e

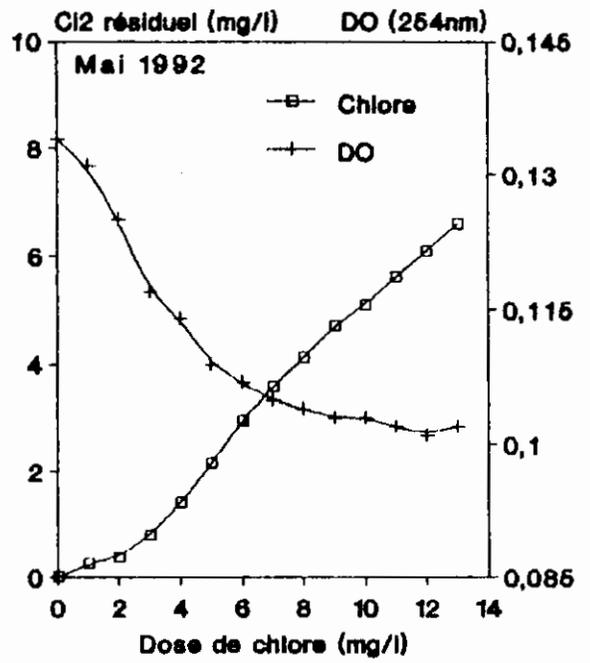


Figure IV.2f

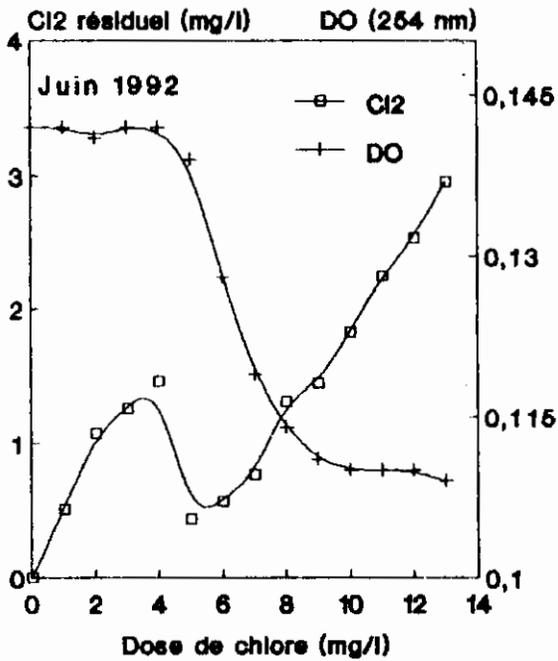


Figure IV.2g

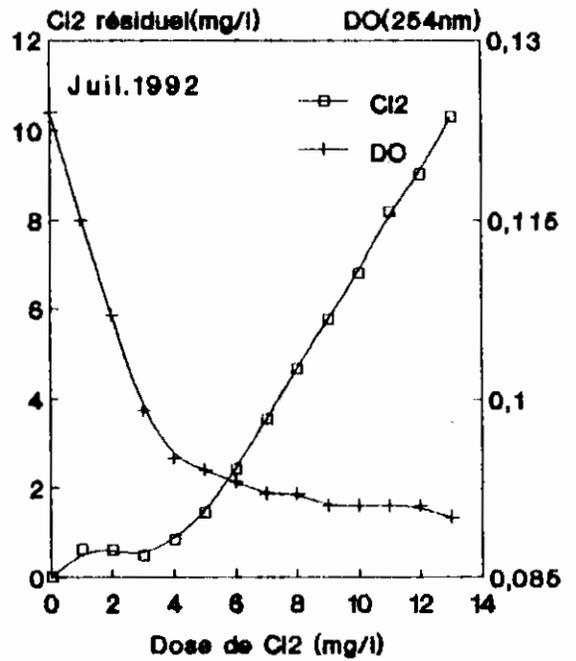


Figure IV.2h

Figure IV.2

Demande en chlore de l'eau brute et influence de NH₄⁺ sur l'abattement de la D.O. (pH=7,5, tampon bicarbonates, 20°C, temps de chloration : 2 heures)

Comme l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm résulte de l'action oxydante du chlore sur la matière organique et en particulier sur les substances humiques, ces résultats indiquent que la réaction du chlore sur la matière organique est possible parallèlement aux réactions de destruction des chloramines. Compte tenu des phénomènes de cinétique compétitive, l'abattement de la densité optique à 254 nm dépend des conditions relatives en réactifs (azote ammoniacal et matière organique).

Bien que les productions de THM n'aient pu être effectuées, nous pouvons raisonnablement penser, d'après les résultats obtenus sur le paramètre UV et d'après les résultats présentés dans le chapitre précédent, que la matière organique présente dans l'eau brute est suffisamment réactive vis-à-vis du chlore pour permettre la production de THM avant le break-point.

STEVENS *et al.*, 1976 et MERLET, 1986 font également les mêmes observations sur les eaux à potabiliser et pour lesquelles on observe la formation de composés organohalogénés pour un taux de chlore/azote très inférieur au break-point.

IV.2.3- CONSOMMATION EN CHLORE DE L'EAU BRUTE

Les courbes représentées sur les figures IV.3a à IV.3c montrent, à titre d'exemple, l'évolution de la consommation en chlore de l'eau brute en fonction du temps de réaction et du taux de chlore appliqué.

Nous remarquons que, quelles que soient la période de prélèvement des échantillons étudiés et la dose de chlore appliqué, l'évolution de la demande en chlore est identique à celle de l'eau traitée et à celle des solutions d'acides fulviques.

En effet, là encore nous pouvons observer deux phases de consommation :

- une première phase de consommation très rapide pendant les cinq premières heures, consommation initiale en chlore, qui représente une grande partie de la demande totale. Cette consommation rapide résulte des réactions du chlore sur l'azote ammoniacal (réactions principales) et sur la matière organique.

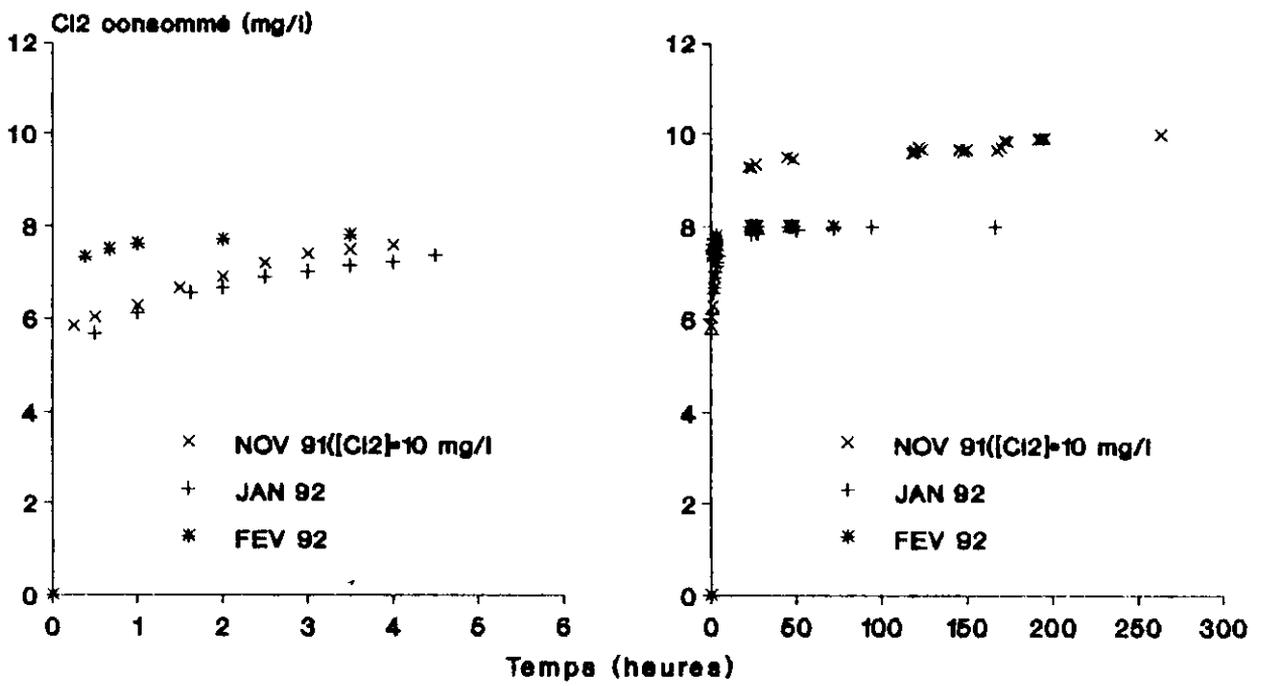


Figure IV.3a

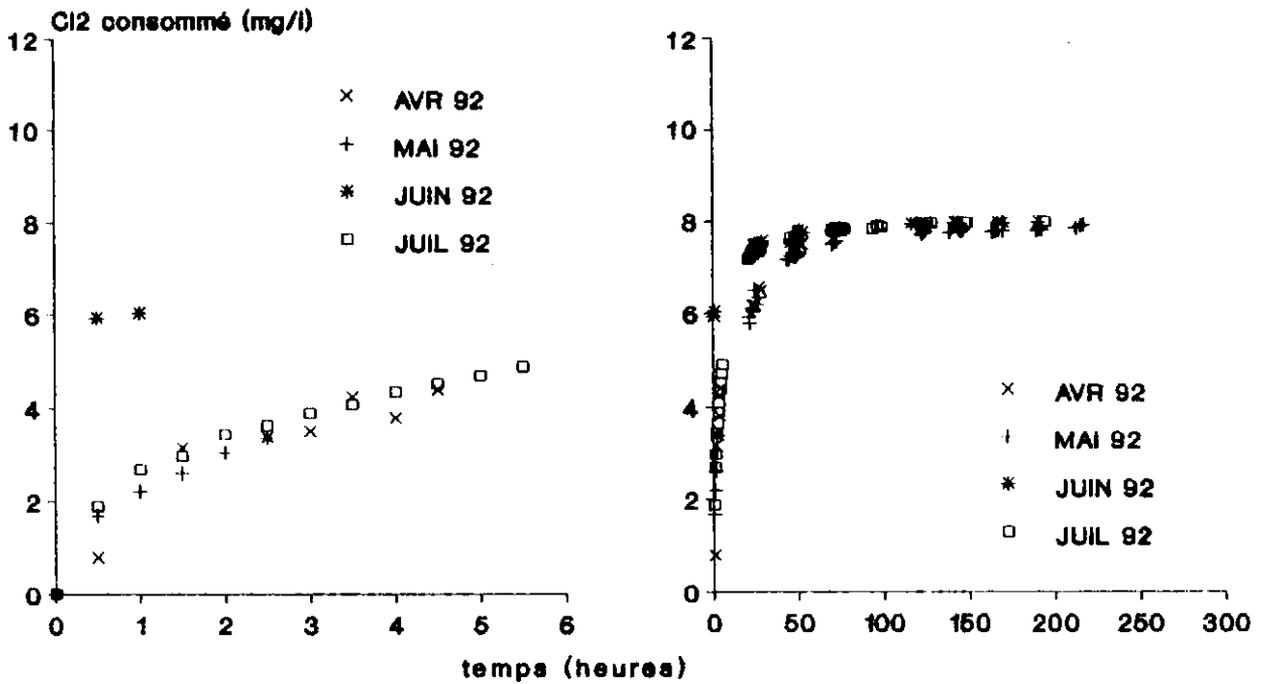


Figure IV.3b

Figure IV.3

Consommation en chlore de l'eau brute : période hivernale (figure IV.3a), période estivale (figure IV.3b). Effet de la dose de chlore (figure IV.3c). ([Cl₂] = 8 mg/l, pH = 7,5 (tampon bicarbonate), 20 °C

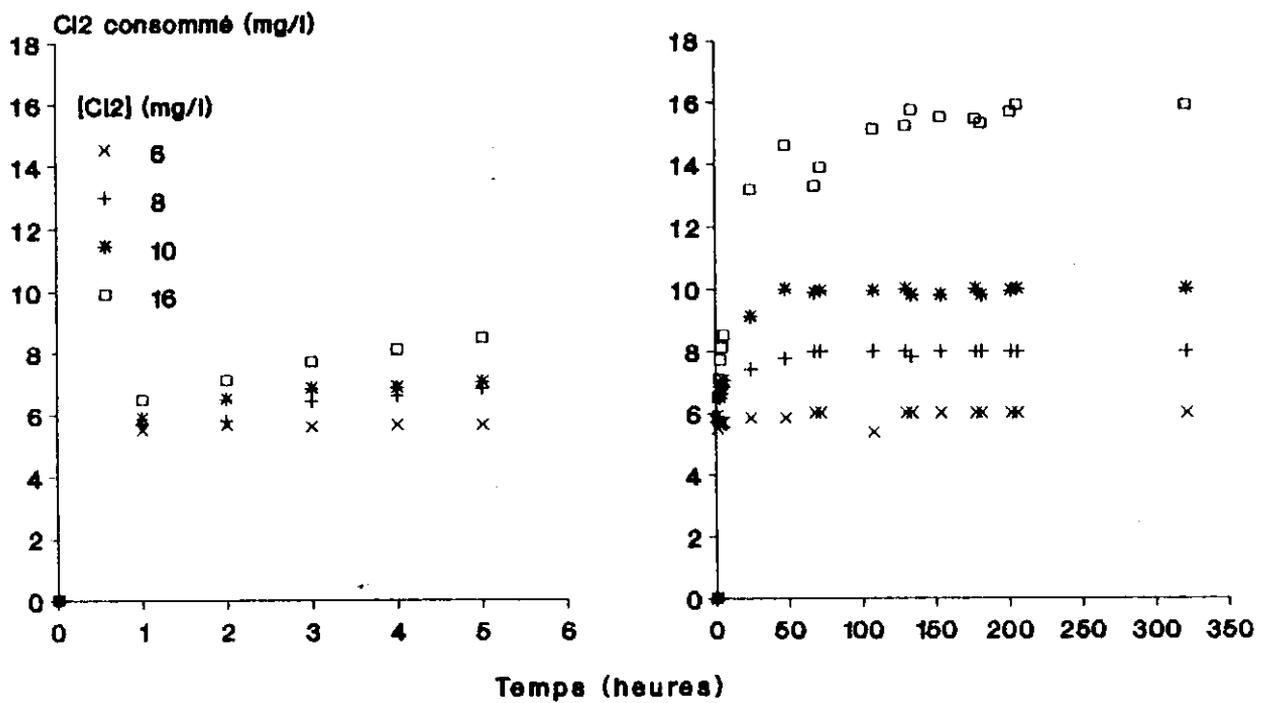


Figure IV.3c

- une seconde phase de consommation plus lente qui s'étend sur plusieurs dizaines d'heures (jusqu'à la disparition du chlore libre résiduel). Il est à noter que, pour une température et un temps donnés, plus le taux de chlore appliqué est élevé plus la demande en chlore est importante (figure IV.3b).

Il convient également de signaler, que les taux de chloration appliqués sont trop faibles pour évaluer la demande en chlore à long terme de l'eau brute (des doses de l'ordre de 15 à 20 mg Cl_2 l^{-1} auraient dûes être appliquées).

IV.3- CONSOMMATION EN PERMANGANATE DE POTASSIUM DE L'EAU BRUTE

IV.3.1- REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS

Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, nous avons effectué des essais préliminaires sur l'eau brute prélevée le mois de Janvier 1992. Cette eau est traitée avec 5 mg de KMnO_4 /l à pH = 6,5 (tampon bicarbonate $[\text{HCO}_3^-] = 5 \text{ mmol.l}^{-1}$ et ajustement du pH par H_2SO_4), à 20 °C durant 4 heures. Les mesures effectuées pour

chaque essai ont été répétées deux fois.

La comparaison des résultats obtenus, représentés sur la figure IV.4, permet de conclure que la méthode iodométrique utilisée dans nos essais de détermination de la consommation en KMnO_4 de l'eau brute, donne des réponses reproductibles.

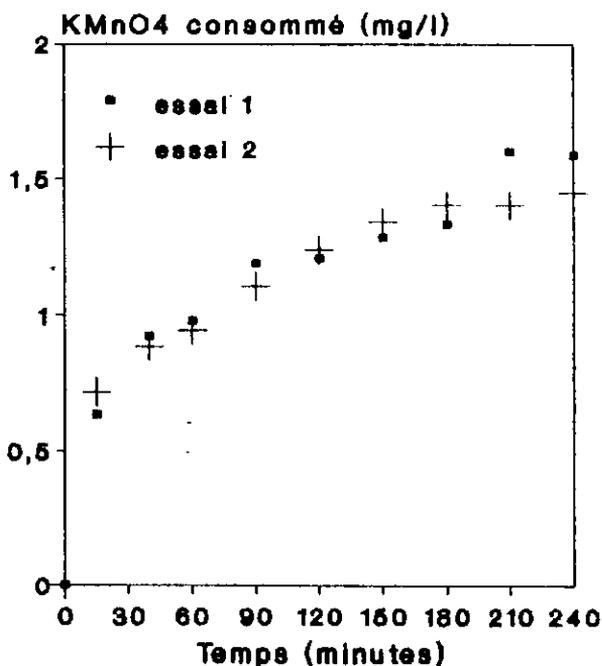


Figure IV.4

Consommation en KMnO_4 de l'eau brute. Reproductibilité des résultats. $[\text{KMnO}_4]=5$ mg/l, $\text{pH}=6,5$ (tampon bicarbonates), 20°C

IV.3.2- FACTEURS INFLUENCANT LA CONSOMMATION EN KMnO_4 DE L'EAU BRUTE

IV.3.2.1- Temps

La figure IV.5 représente la consommation en KMnO_4 de l'eau brute en fonction du temps pour deux doses de KMnO_4 : 5 et 10 mg/l à $\text{pH} = 6,5$. Ces résultats, en plus des résultats de la figure IV.4, montrent que l'évolution de la consommation en KMnO_4 est similaire pour les différents échantillons d'eau prélevés. De plus le taux de permanganate appliqué permet de maintenir une teneur en KMnO_4 résiduel importante tout au long de 240 minutes de réaction.

La consommation de KMnO_4 est importante en début de réaction (30

premières minutes) puis augmente durant les quatre heures de réaction.

Notons également que, pour une dose de 10 mg/l de KMnO_4 , la réaction est pratiquement complète (70 % de permanganate de potassium consommé) au bout de deux heures.

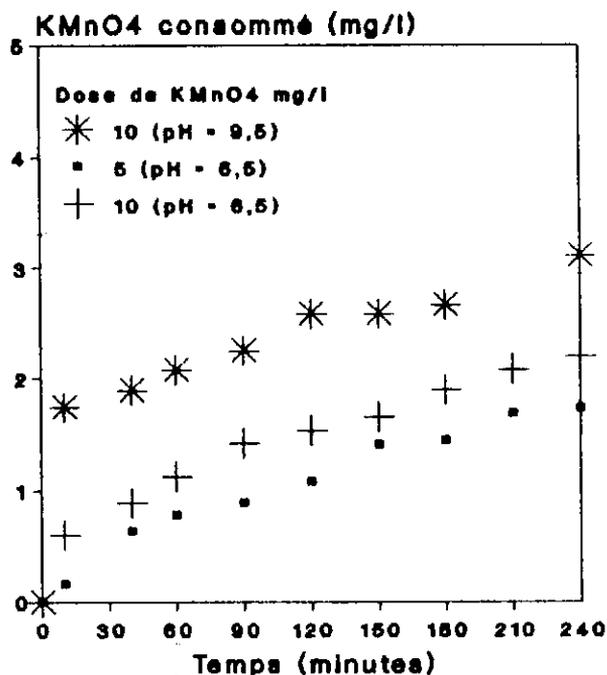


Figure IV.5

Oxydation de l'eau brute. Evolution de la consommation en KMnO_4 en fonction du temps d'oxydation et l'effet du pH du milieu (tampon bicarbonates), 20 °C

IV.3.2.2- pH

Les résultats présentés sur la figure IV.5, montrent également que le KMnO_4 est beaucoup plus réactif aux pH élevées.

L'élimination des matières organiques, en particulier des substances humiques, sera donc plus importante en milieu basique.

Les valeurs de pH rencontrées habituellement dans l'eau de barrage de HAMMAM-GROUZ présentent une valeur moyenne de 8,5. En cas d'application d'une préoxydation permanganique, le risque de retrouver des macromolécules, de type substances humiques, est donc fortement diminué.

SINGER *et al.*, 1980 ont également montré que la vitesse de consommation en KMnO_4 des eaux de surface, augmente en milieu basique, ce qui a expliqué en partie la diminution de la formation du chloroforme en post-chloration.

IV.3.2.3- Dose de KMnO_4

La figure IV.6 rassemble, à titre d'exemple, deux courbes d'évolution de la consommation en KMnO_4 de l'eau brute, en fonction du taux de KMnO_4 appliqué après un temps de contact de 2 heures. Le taux d'oxydation est à l'évidence un facteur important dans la consommation.

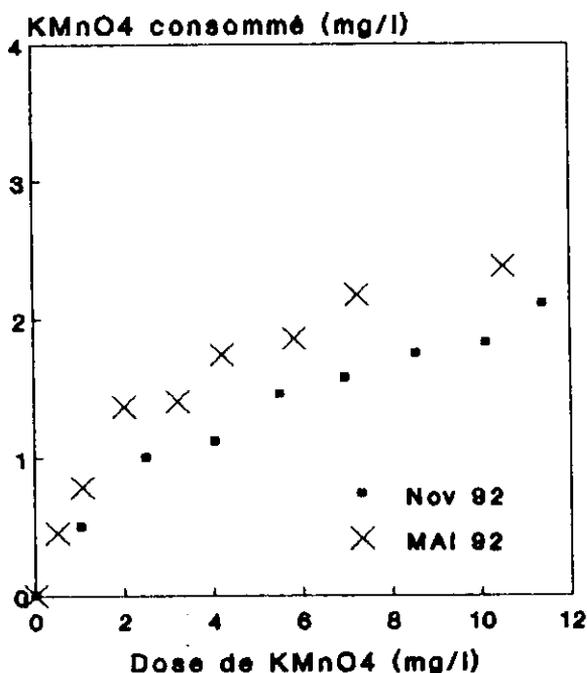


figure IV.6

Oxydation de l'eau brute par KMnO_4 . Evolution de la consommation en KMnO_4 en fonction du taux d'oxydation (pH = 6,5, tampon bicarbonates, 2 heures, 20 °C)

Nous constatons que cette consommation augmente rapidement jusqu'à un taux de l'ordre de 4 à 5 mg/l de KMnO_4 puis devient peu dépendante du taux appliqué. Notons enfin, que des résultats similaires, présentés ultérieurement, ont été obtenus pour d'autres prélèvements d'eau brute.

IV.3.2.4- Température

Compte tenu des conditions climatiques, en période estivale, pour lesquelles la température extérieure peut atteindre des pointes supérieures à 35 °C à l'ombre, il nous à sembler intéressant de voir l'influence de ce paramètre sur la cinétique d'oxydation de la micropollution minérale et organique de l'eau brute.

Ici encore, nous pouvons prévoir une importance assez nette de la température, ce qui est verifié par les essais effectués sur l'eau brute. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.7

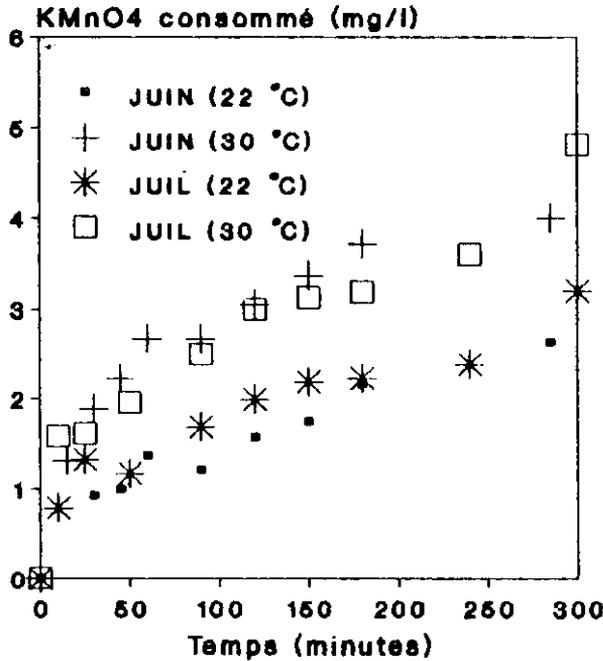


Figure IV.7

Oxydation de l'eau brute (juin et juillet 91) par le $KMnO_4$
Effet de la température sur l'évolution de la consommation
de $KMnO_4$ (pH = 6,5 tampon bicarbonates, $[KMnO_4]_0 = 5 \text{ mg/l}$)

Nous remarquons que la consommation en $KMnO_4$ augmente avec l'évolution de la température et ceci sous l'effet de l'accroissement de la vitesse d'oxydation des matières organiques et minérales, mais aussi avec l'agitation thermique amenée par l'augmentation de température.

Les courbes de la figure IV.7 permettent donc de mettre en

évidence le rôle important de la température dans la cinétique de consommation en KMnO_4 de l'eau brute.

IV.3.2.5- Variations saisonnières

Les résultats de la consommation en KMnO_4 , lors de l'étude portant sur l'eau brute de HAMMAM-GROUZ pendant neuf mois sont présentés sur la figure IV.8.

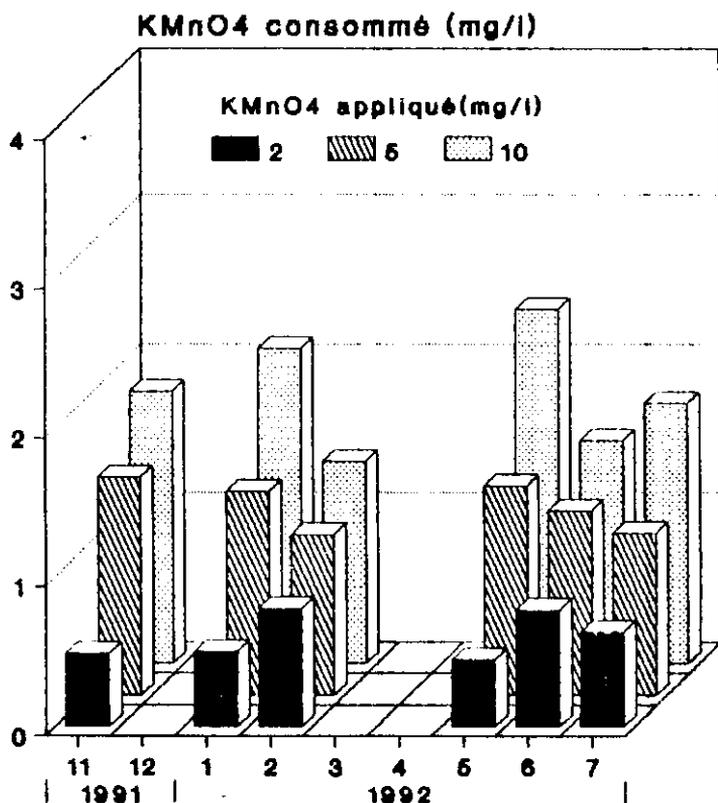


Figure IV.8

Oxydation de l'eau brute par KMnO_4 . L'effet des variations saisonnières sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 (pH = 6,5 tampon bicarbonates, 2 heures, 20 °C)

Ces résultats révèlent des consommations en KMnO_4 très proches pour chaque taux de KMnO_4 appliqué, quelle que soit la saison de prélèvement.

Ces évolutions de la consommation en KMnO_4 s'expliquent en partie par les variations des teneurs en matières organiques et minérales au cours de l'année. Durant la période hivernale la consommation

de KMnO_4 est due à la présence massive de matières organiques en cours de dégradation et durant la période estivale, au temps de réaction diminué lorsque la température est plus haute mais aussi aux teneurs élevées en matières organiques sous l'effet d'évaporation important.

IV.4- PREOXYDATION (KMnO_4 , MnO_2)-CHLORATION

Toutes les expériences effectuées dans le cadre de cette étude sont réalisées avec un temps de contact, de KMnO_4 et de MnO_2 égale à 2 heures, $\text{pH} = 6,5$ (tampon bicarbonate : $\text{HCO}_3^- = 5 \text{ mmol.l}^{-1}$ puis ajustement du pH par H_2SO_4) et un temps de chloration de 72 heures, $\text{pH} = 7,5$ (tampon phosphates) à 20°C .

IV.4.1- PERMANGANATION-CHLORATION

Les résultats obtenus dans le cas d'une préoxydation au KMnO_4 suivie d'une chloration de l'eau brute, effectuée durant le mois de Juin 1992 sont présentés sur la figure IV.9.

L'utilisation de doses croissantes en KMnO_4 entraîne, pour l'eau brute, une diminution de l'absorbance UV à 254 nm avant et après chloration (figure IV.9a). 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 (8 mg/l) ne permet pas d'obtenir du chlore résiduel après les 72 heures de réaction de chloration (figure IV.9b).

La préoxydation au permanganate de potassium semble donc conduire à une diminution de l'aromaticité de la matière organique.

Des résultats similaires ont été obtenus pour les autres mois et qui montrent également que la demande en chlore et la D.O. à 254 nm, avant et après chloration, évoluent de la même manière que ceux observés pour le mois de Juin 1992, mais comme notre travail porte principalement sur l'élimination de la matière organique, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution du paramètre UV à 254 nm.

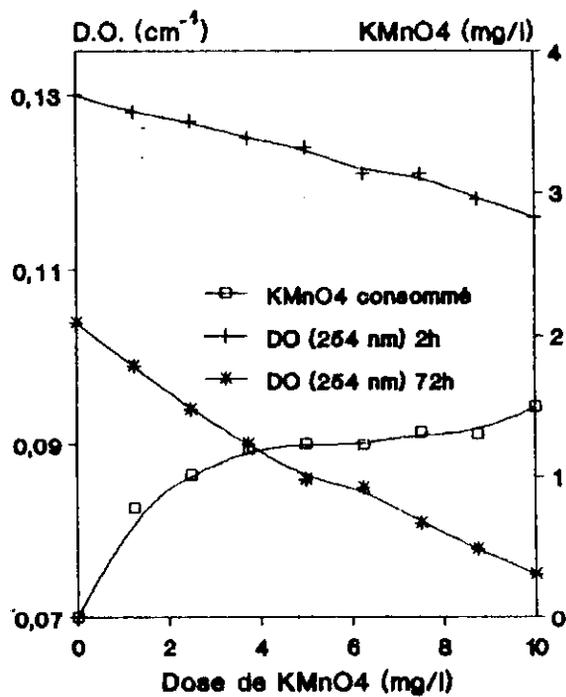


Figure IV.9a

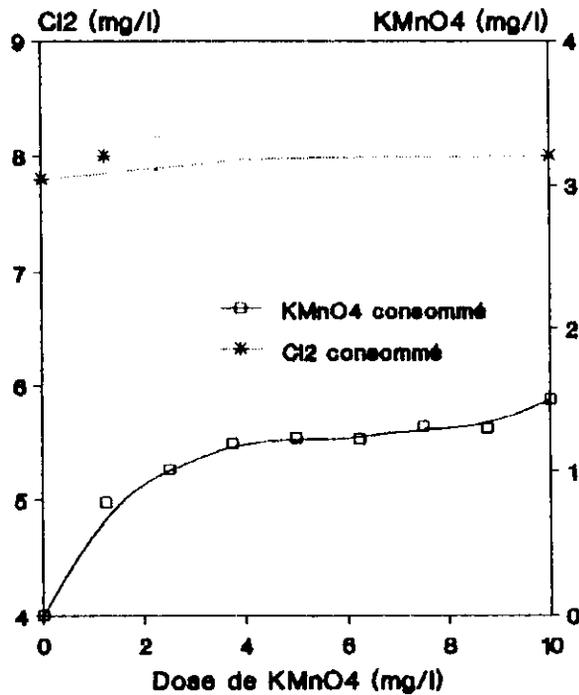


Figure IV.9b

Figure IV.9

Incidence de la préoxydation par KMnO₄ sur l'évolution de l'absorbance (UV à 254 nm) (figure IV.9a) et sur la demande en chlore (figure IV.9b)

*Préoxydation : pH = 6,5 tampon bicarbonates, 2h
Chloration : [Cl₂]₀ = 8 mg/l, pH = 7,5, 72h, 20 °C*

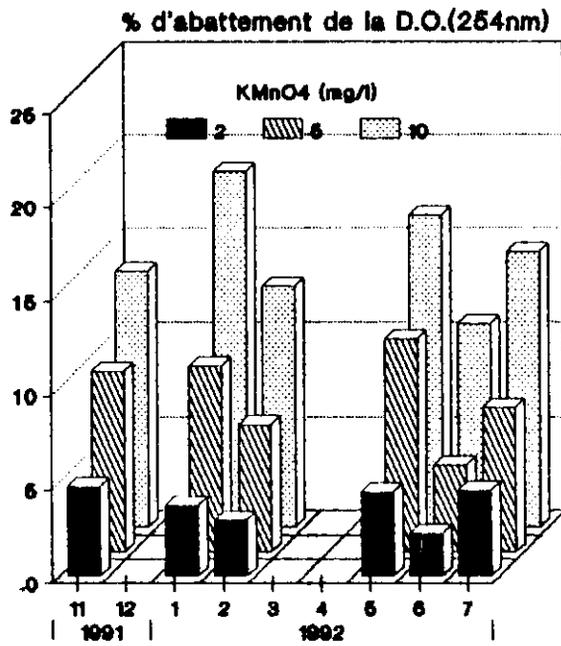


Figure IV.10a

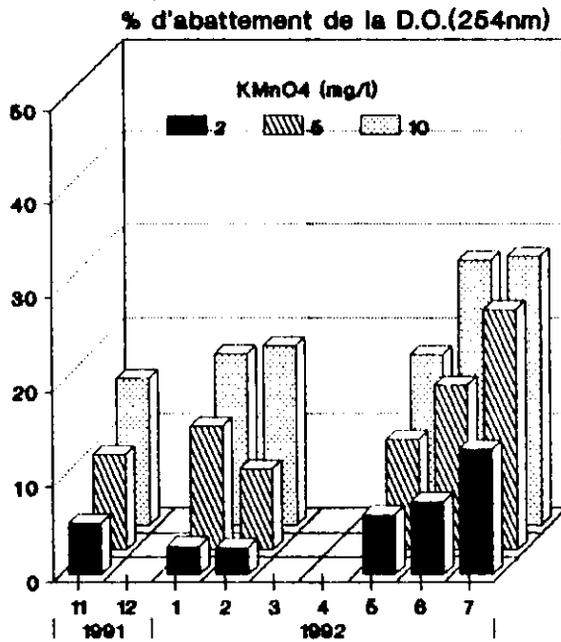


Figure IV.10b

Figure IV.10

Incidences de la préoxydation par KMnO₄ sur l'abattement de l'absorbance (254nm) avant et après chloration (figure IV.10a figures IV.10b). Variations saisonnières. Prétraitement : pH = 6,5 tampon bicarbonates, 2h. Chloration : [Cl₂] = 8 mg/l, pH = 7,5, 72 heures, 20 °C

Les figures IV.10a et IV.10b représentent les taux d'abattement de l'absorbance UV obtenus avant et après chloration, lors de la préoxydation des divers échantillons d'eau brute par KMnO_4 à des taux de 2 - 5 et 10 mg/l.

Avant la chloration, les taux d'abattement pour chaque dose de KMnO_4 sont très proches : ils sont de l'ordre de 5 %, 10 % et 15 % pour des doses de KMnO_4 respectivement égales à 2 - 5 et 10 mg/l. Après la chloration les valeurs obtenues indiquent un abattement significatif et important de la densité optique en période estivale, notamment durant le mois de Juin et Juillet 1992, quel que soit le taux de KMnO_4 appliqué.

Dependant, il est très difficile de comparer et de bien discuter ces résultats dans la mesure où certains paramètres, autres que ceux liés à la méthode de préoxydation-chloration, peuvent influencer les résultats. Ce sont principalement les teneurs, de l'eau brute étudiée, en matières minérales (Fe^{2+} , Mn^{2+} , ...) et en matières organiques qui ne sont pas représentées par la D.O. (254 nm) mais qui réagissent aussi avec le KMnO_4 .

IV.4.2- ADSORPTION (SUR MnO_2)-CHLORATION

Tout d'abord il convient de noter que ces expériences ont été réalisées sans ajout de cations bivalents dans la mesure où l'eau brute du barrage est une eau dure, comme indiqué au début de ce chapitre ($\Sigma(\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}) = 8,04 \text{ à } 9,28 \text{ à } \text{mmol.l}^{-1}$).

Les courbes représentées sur la figure IV.11 montrent, à titre d'exemple, les évolutions de la matière organique (DO à 254 nm) avant et après chloration et la demande en chlore.

Ces résultats sont obtenus à partir de l'eau brute prélevée le mois de Février 1992, traitée sous agitation magnétique avec des doses initiales croissantes de la suspension préparée de MnO_2 (0 à 40 mg/l).

Ces courbes montrent qu'une augmentation du taux d'adsorbant conduit :

- à une diminution significative de l'absorbance UV et donc une

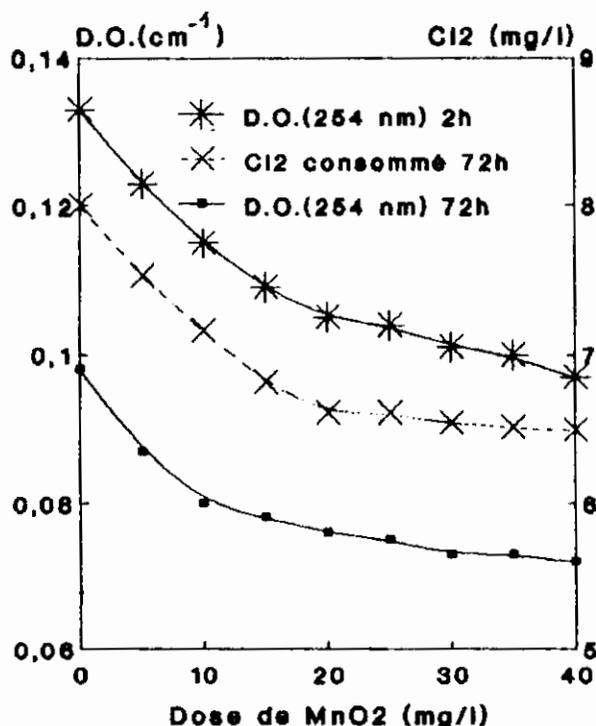


Figure IV.11

Incidence d'un prétraitement au MnO₂ sur l'évolution de la densité optique et sur la demande en chlore de l'eau brute (FEV 91). Adsorption : pH = 6,5, 2h. Chloration : pH = 7,5, [Cl₂] = 8 mg/l, 72 h, 20 °C

élimination de la matière organique, avant et après chloration,

- à une diminution de la demande en chlore. Un abattement au moins égal à 19 % pour un taux de 40 mg de MnO₂/l, car la demande en chlore de l'eau brute 8 mg.l⁻¹ correspond au taux de chlore appliqué.

En ce qui concerne les autres mois, une évolution semblable de la D.O. et de la demande en chlore a été observée. Comme pour la préoxydation permanganique, nous présentons dans les figures IV.12a à IV.12c, les abattements obtenus sur la D.O. et sur la demande en chlore, lors du prétraitement au dioxyde de manganèse des divers échantillons d'eau brute (8 mois), à des taux de 5, 20, et 40 mg de MnO₂/l. La chloration est effectuée à 8 mg de Cl₂/l sauf pour les mois de Juin, Août et Novembre 1991 où le taux de chloration était de 10 mg de Cl₂/l.

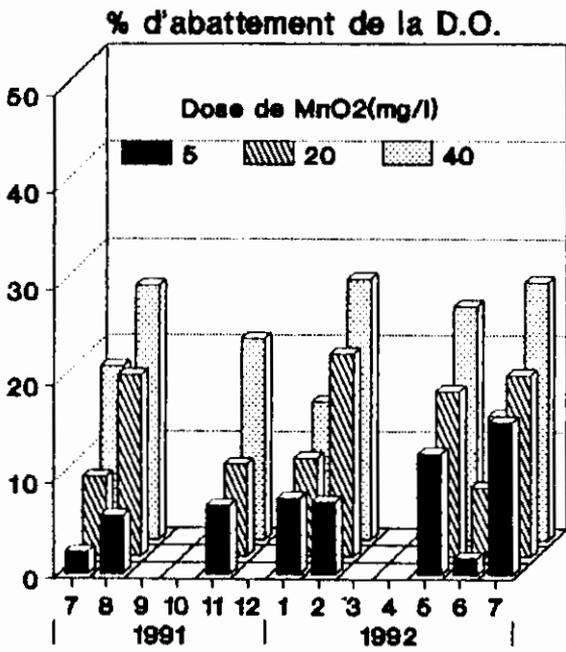


Figure IV.12a

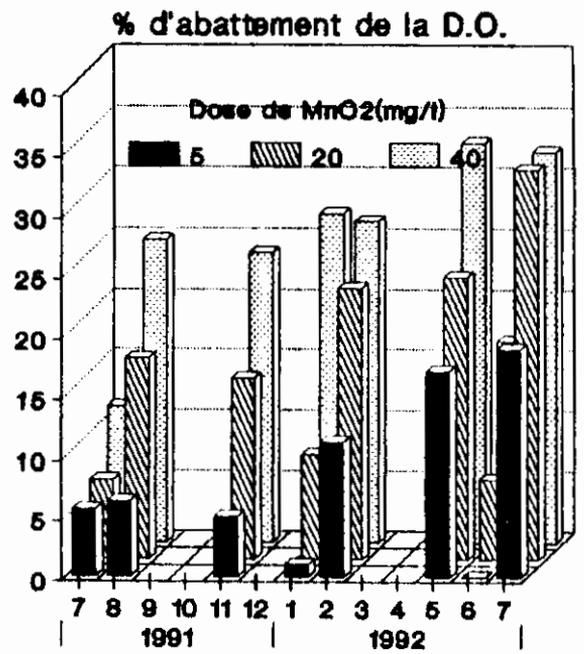


Figure IV.12b

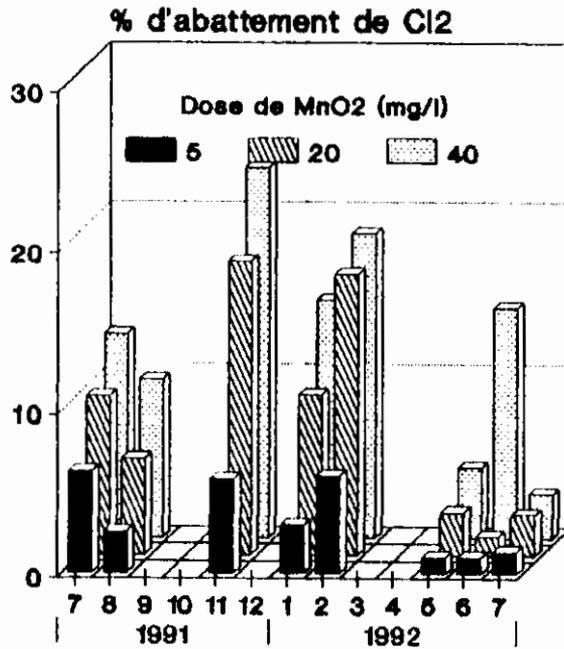


Figure IV.12c

Figure IV.12

Incidence du prétraitement au bioxyde de manganèse sur l'abattement de l'absorbance (254 nm) avant et après chloration (figure IV.12a et figure IV.12b) et sur la demande en chlore (figure IV.12c). Effet des variations saisonnières. Prétraitement : pH=6,6, 2h. Chloration : [Cl₂] = 8 mg/l, pH = 7,5, 72h, 20 °C

Ces figures montrent en particulier que :

- l'élimination de la matière organique, par adsorption sur la suspension de MnO_2 , est peu dépendante de la saison durant laquelle le prélèvement d'eau est effectué. Cet abattement est de 13 à 27 % (figure IV.12a),
- l'abattement de la demande en chlore est, en général, plus élevé en période hivernale qu'en période estivale. Ceci peut être expliqué par la présence massive des matières organiques dans l'eau brute en période hivernale.

En ce qui concerne la réduction du potentiel de formation des composés organohalogénés et compte tenu des résultats obtenus dans le cas de l'adsorption (MnO_2)-Chloration des solutions d'acides fulviques, l'abattement observé sur la DO. et la demande en chlore permet de prévoir une réduction significative de ce potentiel.

IV.5 - DISCUSSION

L'étude du mode d'action du chlore et du permanganate de potassium sur l'eau brute de HAMMAM-GROUZ nous a conduit à examiner trois types de situations :

- l'oxydation par le chlore seul,
- l'influence d'une préoxydation permanganique sur l'élimination des matières organiques, précurseurs de THM,
- le rôle du bioxyde de manganèse dans la réduction du potentiel de formation des composés organohalogénés.

IV.5.1- CHLORATION D'EAU DE SURFACE

Les résultats que nous avons obtenu lors de la chloration des différents échantillons d'eau de surface sont dans l'ensemble comparables à ceux présentés dans la littérature (JADAS-HECART, 1999).

Pour des pH voisins de la neutralité, la consommation en chlore évolue grossièrement en deux étapes, une première étape rapide au

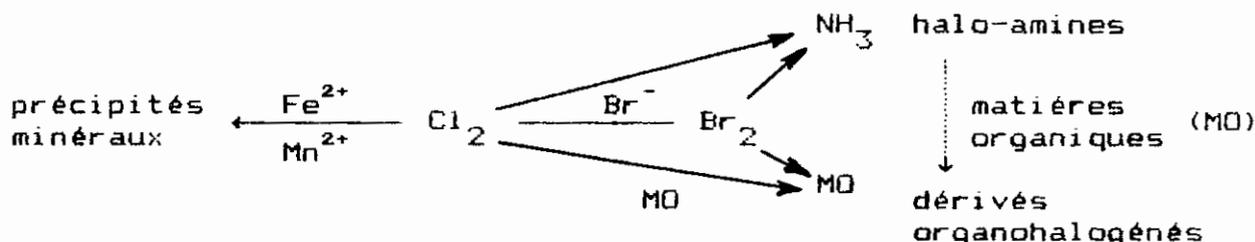
cours des premières heures de la réaction, suivie d'une seconde étape plus lente qui se poursuit au-delà de 200 heures de réaction. Toutefois, cette consommation est généralement terminée au bout de trois jours et elle est importante notamment dans le cas des doses élevées de chlore ($16 \text{ mg Cl}_2/\text{l}$), ce qui se traduira probablement par une production plus élevée en composés organohalogénés.

Notre étude a, par ailleurs, montré que la chloration d'eau de surface en présence d'azote ammoniacal conduit également à la formation de composés organohalogénés avant le break-point.

Comme nous l'avons déjà signalé (chapitre I et III), la chloration de l'azote ammoniacal en milieu neutre conduit très rapidement à la formation de la mono et de la dichloramine. La formation de THM à partir des précurseurs, représentés principalement par les substances humiques, dont la vitesse de formation est relativement lente, n'apparaît dans le milieu que pour des taux de chloration correspondant aux réactions, relativement lentes, de destruction des chloramines.

En ce qui concerne l'interprétation mécanistique, contrairement aux études de la réactivité du chlore sur les composés simples en solution aqueuse, lors de la chloration d'eau brute l'interprétation est plus délicate.

En effet nous avons conclu au chapitre III que, suivant les réactivités respectives des matières minérales et organiques avec le chlore, la répartition des THM pouvait être en faveur des dérivés bromés, mixtes ou bromés, tout au moins pour les faibles teneurs en bromures. Pour les fortes teneurs en ions Br^- , la compétition est nettement en faveur des dérivés bromés. En conséquence et en raison de la multiplicité des entités susceptibles d'influer sur le cours du schéma réactionnel global présenté (figure ci-après), il apparaît très délicat d'effectuer des prévisions, sur la nature et la teneur de THM formés dans le cas d'eau brute contenant les matières minérales (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Br^- , NH_4^+ ...) et dont la source en matières organiques est mal connue ou complexe.



IV.5.2- INFLUENCE DE LA PREOXYDATION AU KMnO_4 SUR L'ELIMINATION DE LA MATIERE ORGANIQUE

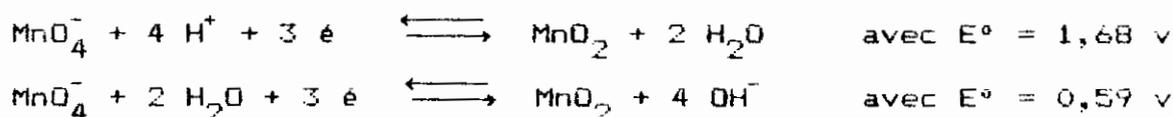
IV.5.2.1- Consommation en KMnO_4 de l'eau de surface

Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, l'eau brute de HAMMAM-GROUZ est peu chargée en matières organiques, surtout peu chargée en matières colorées, ce qui peut en partie expliquer les valeurs de consommation de KMnO_4 obtenues, généralement de 1,1 à 1,5 et de 1,4 à 2,4 mg/l après 2 heures de réaction à 20 °C, pour des doses de 5 et 10 mg de KMnO_4 /l respectivement.

Les résultats obtenus ont également permis de montrer que la consommation de KMnO_4 est fonction de différents paramètres opératoires, le temps d'oxydation, le taux de KMnO_4 appliqué, le pH, la température 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 sa vitesse de réaction avec les matières organiques et minérales de l'eau brute soit affectée par le pH du milieu réactionnel. La figure IV.5 montre une grande différence de réactivité dès le début de la réaction, dans une gamme de pH de 6,5 à 9,5. Cette différence de réactivité pourrait s'expliquer par une formation rapide et une plus grande réactivité de certains intermédiaires réactionnels en milieu basique (pH = 9,5) qu'en milieu proche de la neutralité (pH = 6,5).

Nous avons vu, chapitre I, qu'en milieu basique, neutre et faiblement acide la réaction du KMnO_4 se fait avec un transfert de 3 électrons, selon les deux réactions suivantes :



Les valeurs de E^0 montrent que le potentiel d'oxydo-réduction diminue quand le pH augmente. Cependant, sur le plan cinétique nous venons de voir que la réaction d'oxydation d'une eau de surface est plus rapide en milieu basique qu'en milieu neutre, en accord avec les travaux de SINGER *et al.*, 1980.

En effet, malgré que les potentiels rédox normaux des ions permanganate diminuent lorsque le pH augmente, plusieurs réactions d'oxydation de composés organiques s'effectuent avec des rendements plus élevés en milieu alcalin qu'en milieu neutre ou faiblement acide. Selon WALTON *et al.* (1991), ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les acides organiques sous forme dissociée sont plus réactives vis-à-vis du permanganate de potassium que les acides organiques sous forme moléculaire.

Enfin, la consommation en $KMnO_4$ de l'eau brute 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 soit de nature organique ou minérale.

IV.5.2.2- Préoxydation-Chloration

L'ensemble des résultats que nous avons obtenu par action du $KMnO_4$ sur l'eau brute suivie d'une chloration, permet de faire les deux constatations fondamentales suivantes :

- tout d'abord, l'abattement de la densité optique avant et après chloration montre que la préoxydation permanganique conduit plus ou moins rapidement à la diminution de l'aromaticité de quelques cycles aromatiques,

- la deuxième remarque réside dans le fait que cette préoxydation induit une nouvelle demande en chlore. Des résultats similaires ont été obtenus lors de la préoxydation-Chloration des solutions d'acides fulviques (chapitre III).

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.

À l'examen de nos résultats et ceux obtenus par d'autres auteurs (SINGER *et al.*, 1980; VOSS *et al.*, 1980), il serait cependant tentant de penser que l'oxydation par 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 ($-\text{COOH}$) et hydroxyles ($-\text{OH}$), rendant ainsi d'autres cycles encore plus réactives vis-à-vis du chlore.

La formation de composés organohalogénés va ainsi dépendre largement de la structure des substances humiques de l'eau de surface. Compte tenu des données de la littérature (CROUE, 1987), les substances humiques possèdent dans leur structure des sites à la fois consommateurs de chlore et précurseurs de composés organohalogénés.

Nous avons vu, Chapitre I, que d'une façon générale, l'oxydation chimique peu s'effectuer selon trois mécanismes de base : transfert d'hydrogène, abstraction d'électron et transfert d'oxygène (MATHIEU et PANICO, 1972; WALTON *et al.*, 1991). Dans l'oxydation par KMnO_4 de l'eau de surface brute, les étapes de la réaction incluent sans doute ces mécanismes et les cinétiques des réactions d'ensemble seront très complexes, d'où une interprétation de résultats plus délicate.

Toutefois, quelques comparaisons entre nos résultats et ceux observés par d'autres auteurs sur des composés simples peuvent permettre de confirmer certaines étapes du mécanisme réactionnel de l'oxydation par KMnO_4 .

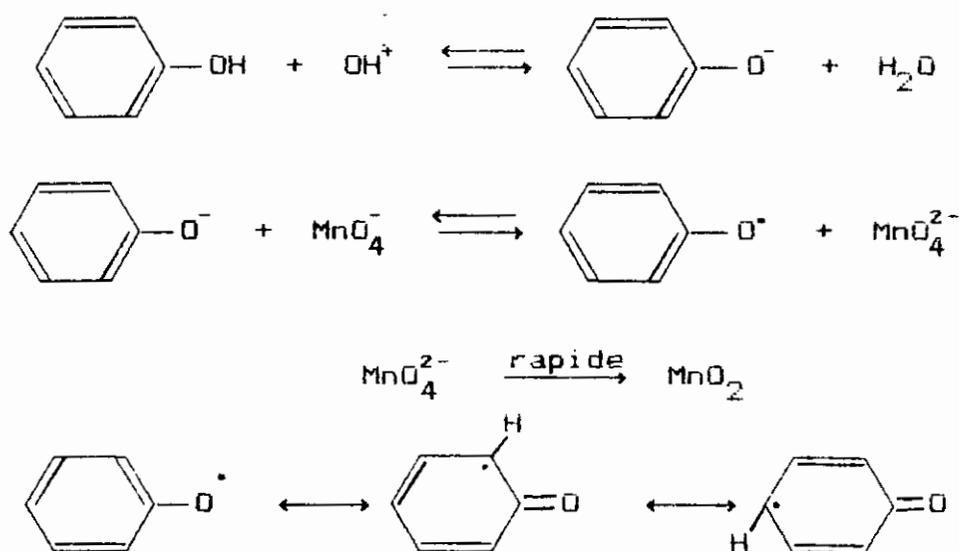
Là encore, l'interprétation des cinétiques de l'oxydation en milieu neutre est particulièrement complexe si l'on tient compte des résultats obtenus et des différents travaux effectués.

HINSHELWOOD et WINKLER (*in* LEGUBE, 1975), en étudiant l'oxydation

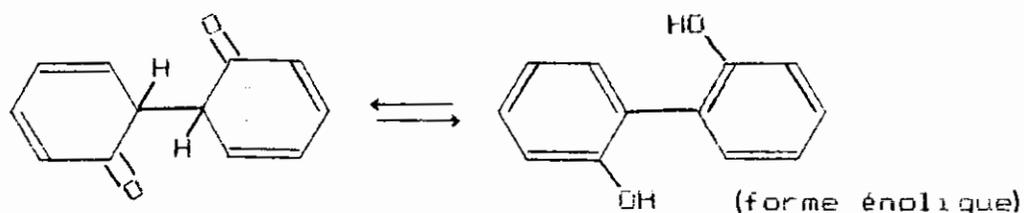
d'un certain nombre de composés aromatiques par KMnO_4 en milieu aqueux et acide, signalent que l'étape limitante de la réaction est la rupture du cycle aromatique, suivie de réactions plus rapides qui conduisent à l'oxydation complète des produits résultant de l'ouverture du cycle.

D'autre part LEGUBE (1975) a montré que les cinétiques d'oxydation de quelques phénols (phénol, orthocrésol et orthochlorophénol) par KMnO_4 en milieu neutre et acide, peut être très complexe et fait intervenir des produits intermédiaires lentement dégradables. Le mécanisme qu'il a proposé pour la réaction d'oxydation du phénol en milieu neutre est le suivant :

1°) Formation des radicaux :

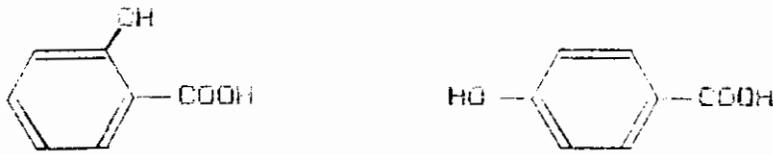


2°) par interaction de ces différents radicaux entre eux et avec le phénol, plusieurs produits quinoniques de type (a) peuvent être obtenus, ainsi que leurs formes énoliques :

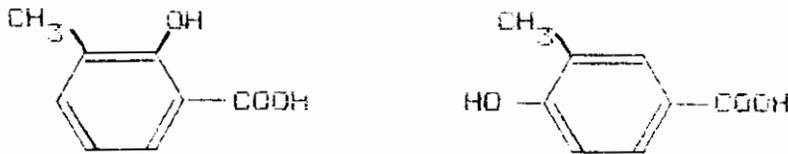


3°) les produits ainsi formés sont alors oxydés avec formation intermédiaire d'un glycol.

L'excès de permanganate conduit alors, par dégradation d'un cycle, à la formation des acides hydroxy-2 benzoïque et hydroxy-4 benzoïque qui a pu être mis en évidence.



Les acides hydroxy-2 méthyl-3 benzoïque et hydroxy-4 méthyl-3 benzoïque sont obtenus par le même mécanisme et avec l'orthocrésol.

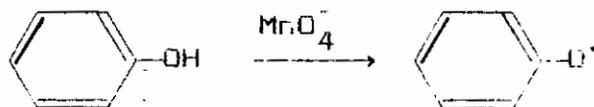


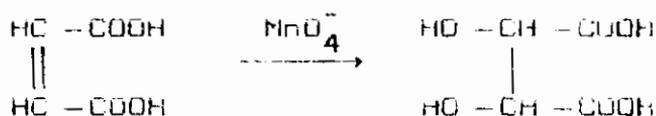
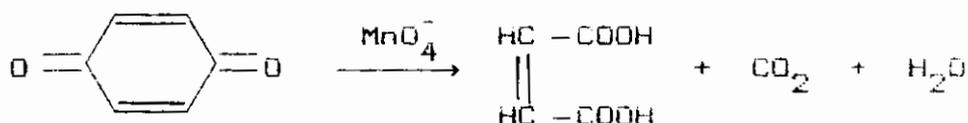
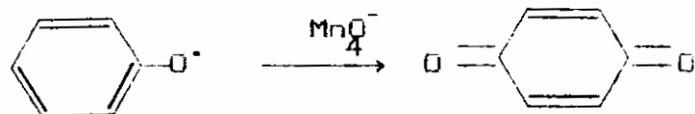
Seul l'acide hydroxy-4 méthyl-3 benzoïque a été mis en évidence dans l'oxydation de l'orthocrésol en milieu neutre.

LEGUBE (1975) a aussi montré que l'étape limitante (lente) de la réaction est soit l'oxydation des acides benzoïques, soit la dégradation des composés aliphatiques issus de l'oxydation de ces acides. L'ouverture des cycles aromatiques peut donc expliquer la diminution de la densité optique (à 254 nm).

Cependant, dans notre cas, ce mécanisme ne peut être envisagé que dans la mesure où les composés aliphatiques et le reste de la matière organique soient plus réactives vis-à-vis du chlore que les produits de départ.

Par ailleurs, SPICHER et SKRINDE (in LEGUBE, 1975), en étudiant l'effet du permanganate sur les composés organiques en milieu faiblement basique, proposent la formation de benzochinone, d'acide maléique et d'acide tartrique selon le schéma suivant :





Il semble que la vitesse d'oxydation de l'acide tartrique constitue l'étape limitante du mécanisme de SPICHER et SKRINDEL, comme le montrent les travaux de BAKORE et SHANKER (*in* LECHE, 1975) sur la cinétique d'oxydation de ce composé par l'ion permanganate en milieu aqueux.

IV.5.3- Rôle du MnO_2 dans l'élimination des matières organiques et la réduction du potentiel de formation de trihalométhanes

Les résultats obtenus à partir des divers échantillons ont permis de montrer qu'un traitement préalable au MnO_2 diminue, dans tous les cas, la teneur en matière organique de l'eau de surface. Cette réduction augmente lorsque le taux de traitement augmente.

D'autre part, la présence des cations bivalents (Ca^{2+} , Mn^{2+} , ...) dans le milieu réactionnel améliore considérablement cette adsorbabilité (chapitre III).

En ce qui concerne le mécanisme d'adsorption, la surface du bioxyde de manganèse hydraté (figure IV.13) joue un rôle important dans les processus d'adsorption et d'échange d'ions et probablement dans les états de transition des diverses réactions et en particulier dans l'oxydation des substances humiques par le permanganate de potassium.

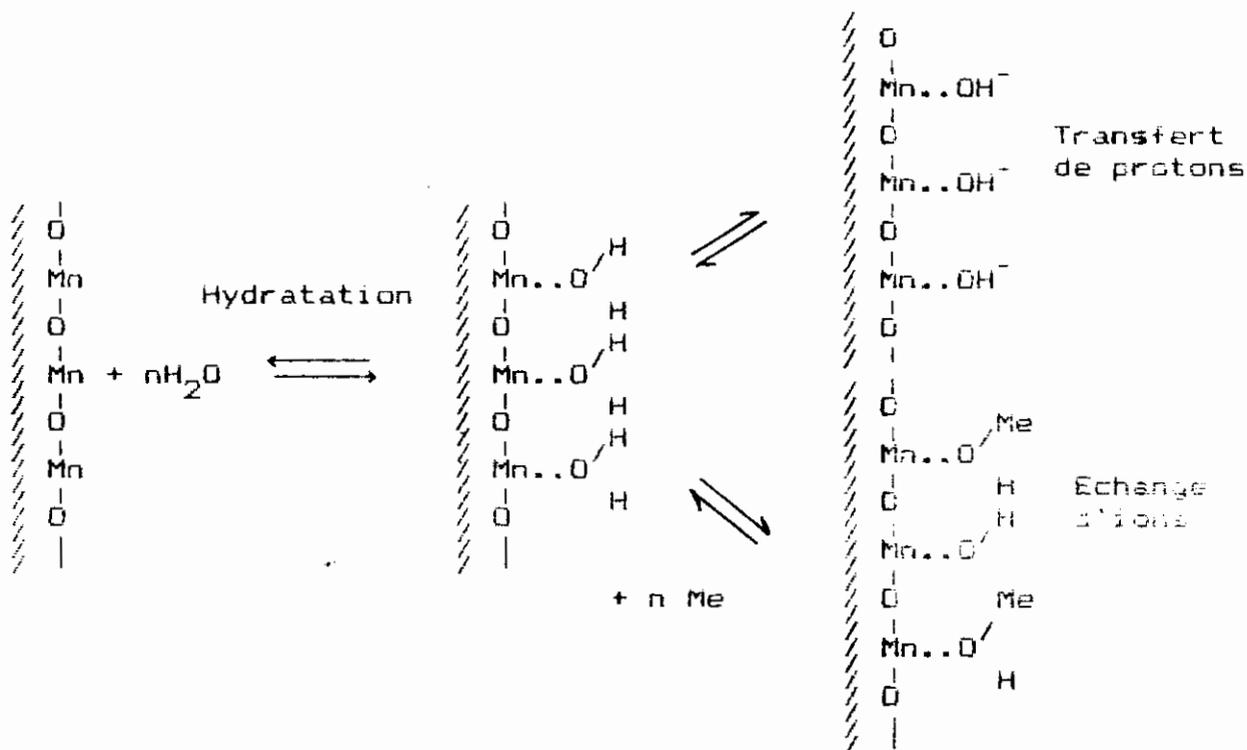


Figure IV.13 : Structure de la surface du MnO_2
Réactions de surface; d'après REIDIES (IN DORE 1989)

En raison de l'adsorption de la matière organique sur MnO_2 , le bioxyde de manganèse est capable de diminuer la demande en chlore de l'eau de surface.

Compte tenu des résultats du chapitre III et des données de la littérature (SINGER *et al.*, 1980), nous pouvons déduire que la diminution de la demande en chlore, si elle est faible dans certains cas, sera accompagnée d'une réduction significative du potentiel de formation des composés organochlorés, principalement les THM.

En résumé, l'application sur une eau à potabiliser de la séquence de traitement permanganation/Chloration, peu pratiquée en usine de production d'eau potable, fait intervenir des interactions complexes et multiples entre les micropolluants organiques et minéraux et les réactifs de traitement.

Ces interactions peuvent être schématiquement représentées en

figurant les points d'impact possibles de KMnO_4 et les réactions qui en résultent. C'est ce que montre le schéma présenté ci-dessous (figure IV.14), où MO représente la matière organique initialement présente dans l'eau à traiter et M' les intermédiaires réactionnels ou les produits finaux de la préoxydation. L'entité M' peut ou non être des précurseurs de trihalométhanes et d'autres composés organohalogénés.

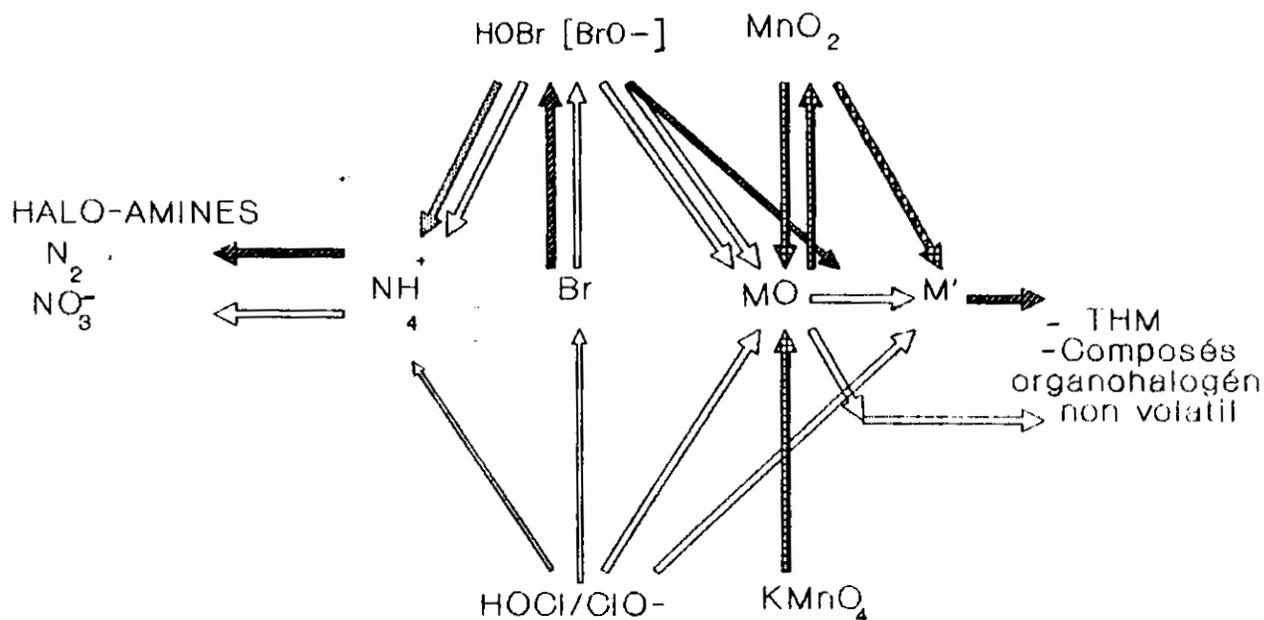


Figure IV.14 : Interactions entre le KMnO_4 , le MnO_2 , le chlore et la matière organique (M.O)

IV.6 - CONCLUSION

Cette étude, réalisée au laboratoire, montre que l'action du permanganate de potassium sur la matière organique des eaux de surface conduit à la rupture des cycles aromatiques (diminution de l'absorbance UV à 254 nm), mais ne permet pas de diminuer d'une manière significative la production des dérivés organohalogénés, principalement les THM.

Le permanganate de potassium, induisant une nouvelle demande en chlore, ne constitue donc pas une alternative intéressante au

chlore à l'égard de la formation de composés organohalogénés indésirables. Toutefois, son utilisation en préoxydation dans le domaine de la production d'eau potable, en tant que réactif oxydant, sera fortement fonction de la qualité des eaux à traiter (teneurs en matières organiques et en matières minérales).

Les résultats obtenus montrent également que le bioxyde de manganèse, grâce à ses propriétés adsorbantes, pourrait contribuer d'une manière très significative, à l'amélioration de la qualité d'une eau : oxydation de la matière organique et la réduction du potentiel de formation de THM en post-chloration.

Cependant, en raison du coût et du problème de son élimination, le MnO_2 est très peu applicable dans la production d'eaux potables. Pour les eaux douces, il faudrait en plus ajouter des cations bivalents tels que Ca^{2+} afin d'améliorer l'adsorption de la matière organique.

Enfin, le mécanisme d'interaction entre les matières organiques, le $KMnO_4$, le MnO_2 et les matières minérales est un mécanisme excessivement complexe qui rend très souvent l'interprétation des résultats obtenus très délicate.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a eu pour but de déterminer le potentiel de formation des trihalométhanes (THM) de l'eau de la retenue de HAMMAM-GROUZ et de mesurer l'influence d'une préoxydation par le permanganate de potassium sur l'abattement de ce potentiel.

Dans une première partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des substances humiques, précurseurs majeurs de THM, extraites de l'eau brute de la retenue.

La méthode d'extraction des substances humiques, par la méthode de THURMAN et MALCOLM, que nous avons utilisée a permis d'extraire en moyenne $3,25 \text{ g/m}^3$ d'eau de surface. Les substances humiques extraites sont constituées en majorité par les acides fulviques (en moyenne 94 %), le reste représente les acides humiques.

Les acides fulviques et les acides humiques extraits ont des compositions élémentaires très homogènes en carbone, hydrogène, oxygène et en azote. Les acides fulviques ont une absorbance relative (à 254 nm) de $0,022$ à $0,032 \text{ cm}^{-1}/\text{mg.C l}^{-1}$. En outre, ces composés comportent des quantités importantes de fonctions carboxyliques dans leur structure $6,15 \text{ méq/g.AF}$ correspondant approximativement à 1 atome de carbone sur 7, inclus dans une fonction carboxyle.

Nous avons montré, en accord avec la littérature, que la chloration des acides fulviques s'accompagne d'une consommation en chlore et de la formation de composés organohalogénés, parmi lesquels le chloroforme est probablement le composé majoritaire.

En ce qui concerne la formation de ce composé (chloroforme), celle-ci est fonction de différents paramètres opératoires, à savoir le temps de réaction, le taux de chlore appliqué, la présence de bromures et d'azote ammoniacal.

- La production de CHCl_3 , importante pendant les premières heures de la réaction peut se poursuivre au-delà de 120 heures de réaction.

- La formation de CHCl_3 augmente significativement avec le taux de chloration pour des doses inférieures à $2 \text{ mg Cl}_2/\text{mg.C.}$

- Si les réactions chlore/ammoniaque sont très rapides, contrairement aux réactions chlore/substances humiques, la formation du chloroforme est cependant possible avant le break-point.

- la chloration en présence d'ions bromures conduit, par production d'acide hypobromeux (oxydation des bromures par le chlore), à la formation de trihalométhanés mixtes et de bromoforme; la concentration de ce dernier augmente avec la dose des bromures dans le milieu réactionnel.

Ces différents résultats nous permettent de déduire, en accord avec la littérature, que les acides fulviques possèdent dans leur structure des sites consommateurs de chlore et précurseurs de composés organohalogénés, qui semblent présenter une réactivité plus grande avec le brome qu'avec le chlore. Compte tenu d'autres données de la littérature, ces sites peuvent être apparentés à des noyaux aromatiques substitués par des groupements activants, partiellement représentés par des métadihydroxybenzènes.

En ce qui concerne le couplage préoxydation permanganique-chloration et l'incidence d'un tel traitement sur la formation de chloroforme, les résultats obtenus mettent en évidence qu'une préoxydation des acides fulviques au KMnO_4 induit une diminution du potentiel de formation du chloroforme. Pour des taux de KMnO_4 correspondant à la formation d'un excès d'oxydant après 2 heures de réaction, un abattement de l'ordre de 21,5 % a été obtenu sur la production potentielle du chloroforme. Cependant cet abattement est accompagné d'une légère augmentation de la demande en chlore.

A partir de ces résultats, l'oxydation des acides fulviques par le KMnO_4 à des taux couramment appliqués semble conduire à l'ouverture des cycles aromatiques. de plus les produits obtenus seront plus réactifs avec le chlore et en même temps moins précurseurs de chloroforme que les structures initiales.

D'autre part, le bioxyde de manganèse a un rôle très important dans l'élimination des précurseurs de THM. Les expériences

effectuées, en présence des cations bivalents tels que Ca^{2+} , nous ont permis de montrer que l'adsorption des acides fulviques sur MnO_2 induit une diminution importante de :

- la densité optique à 254 nm et par conséquent une diminution de l'aromaticité des cycles.
- la consommation en chlore,
- la réduction du potentiel de formation du chloroforme.

Dans une deuxième partie de notre travail, nous avons étudié l'influence d'un prétraitement par le permanganate de potassium et par le bioxyde de manganèse sur la demande en chlore et sur l'absorbance UV à 254 nm de l'eau brute de la retenue de HAMM-GROUZ.

Les résultats obtenus lors de la chloration de l'eau brute ont montré que le break-point est obtenue pour des doses de chlore variant, suivant la saison, de 1 à 7 $\text{mg Cl}_2/\text{l}$, en raison de la variation de la teneur en azote ammoniacal dans l'eau. Les mesures de la densité optique à 254 nm nous ont permis de montrer une diminution de ce paramètre pour des doses de chlore inférieures au break-point, ce qui laisse supposer la formation possible de THM et d'autres composés organochlorés avant le break-point.

En ce qui concerne l'oxydation permanganique de l'eau de surface, celle-ci est fonction des différents paramètres opératoires : le temps de réaction, le taux de KMnO_4 appliqué, la température, le pH et les variations saisonnières. Toutefois, cette consommation, relativement aux données bibliographiques, est beaucoup plus faible en raison des caractéristiques physico-chimiques de l'eau de surface étudiée qui contient moins de matières organiques et encore moins de matières colorées.

Pour des doses de KMnO_4 appliqué de 5 et 10 mg/l et pour un temps de réaction de 2 heures à 20 °C, la consommation de KMnO_4 a respectivement été de l'ordre de $(1,3 \pm 0,2)$ mg/l et de l'ordre de $(1,8 \pm 0,5)$ mg/l . Cette consommation de KMnO_4 s'accompagne d'une légère diminution de l'absorbance UV à 254 nm (environ 5 à 10 % pour une dose de 5 mg/l et environ 15 à 20 % pour une dose de 10

mg/l). Cette diminution de l'absorbance UV laisse supposer, d'après les résultats obtenus avec les acides fulviques, une diminution du potentiel de formation de THM lors d'une post-chloration.

D'autre part, nous avons montré que l'adsorption sur le bioxyde de manganèse (MnO_2) suivie d'une chloration conduit à :

- une diminution importante de la DO (254 nm) et donc à une diminution de l'aromaticité de la matière organique,
- une diminution de la demande en chlore.

Ces résultats laissent prévoir une réduction significative du potentiel de formation des composés organohalogénés en particulier les THM.

En ce qui concerne le mécanisme réactionnel de l'élimination des précurseurs de THM par le permanganate de potassium, et compte tenu de la multitude de composés organiques présents dans les eaux à potabiliser ainsi que des caractéristiques physico-chimiques des eaux de surface, l'interprétation mécanistique s'avère très difficile. Néanmoins, dans ces eaux, la matière organique est représentée en majorité par les substances humiques qui sont des précurseurs de THM. Leur élimination va donc dépendre largement de la structure de ces substances et du taux de permanganate de potassium appliqué avant la chloration finale.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de nos travaux ajoutés à ceux déjà disponibles dans la littérature permettent de montrer que le permanganate de potassium seul ne permet pas de régler significativement la formation de composés organohalogénés, principalement les THM, pour les taux appliqués dans les usines d'eau potable. Cependant dans d'autres cas où la préoxydation est nécessaire, par exemple pour l'oxydation du fer et du manganèse et le contrôle des goûts et des odeurs, le permanganate de potassium peut être couplé à d'autres prétraitements qui sont plus efficaces, dans l'élimination des précurseurs de THM, telles que la coagulation ou l'adsorption. Le chlore étant alors réservé à l'étape finale de désinfection et de protection des eaux dans le réseau de distribution.

Enfin, des travaux complémentaires concernant en particulier l'étude de l'oxydation de composés organiques simples en solution aqueuse tamponnée s'avèrent nécessaires afin de mieux comprendre, sur le plan fondamental, le mécanisme d'action du permanganate de potassium sur des molécules plus complexes telles que les substances humiques (identification des sous-produits de réaction, organiques et minéraux, influence du pH, rôle des sous-produits tels que MnO_2 dans l'élimination de la matière organique...).

BIBLIOGRAPHIE

- ABBT-BRAUN G., FRIMMEL F.H. and SCHULTEN H-R., Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/masse spectrometry, *Wat.Res.*, 1989, 23, 12, pp.1579-1591.
- AIKEN G.R., Evaluation of ultrafiltration for determining molecular weight of fulvic acid, *Environ.Sci.Technol.*, 1984, 18, 12, pp.978-981.
- ALLINGER N.L., CAVA M.P., DE JONGH D.C., JOHNSON C.R., LABEL N.A. and STEVENS C.L., Organic chemistry, *Worth Publishers Inc.*, New York, 1971.
- ALDUINI Z. et SEUX R., Cinétique et mécanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides α -aminés lors de la désinfection des eaux, *Wat.Res.*, 1987, 21, 3, pp.335-343.
- AMY G.L., CHADIK P.A. and KING P.H., Chlorine utilization during trihalomethane formation in the presence of ammonia and bromide, *Environ.Sci.Technol.*, 1984, 18, 10, pp.781-786.
- AOKI T., Continuous flow method for simultaneous determination of monochloramine, dichloramine, and free chlorine : Application to a water purification plant, *Environ.Sci.Technol.*, 1989, 23, 1, pp.46-50.
- Association française de normalisation (afnor), Normalisation française et internationale des méthodes d'analyse de l'eau, septembre 1987.
- BARTLETT P.D. and VINCENT J.R., The rate of the alkaline chlorination of ketones, *J.Am.Chem.Soc.*, 1935, 57, pp.1596-1600.
- BATES R.G. and PINCHING G.D., Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 °C to 50 °C from E.m.f. studies of the ammonium salt of a weak acid, *J.Am.Chem.Soc.*, 1950, 72, pp.1395-1396.
- BAUMAN L.C. and STENSTROM M.K., Removal of organohalogenes and organohalogen precursors in Reclaimed wastewater-I, *Wat.Res.*, 1990, 24, 8, pp.949-955.
- BECKETT R., ZHANG J. and GIDDINGS J.C., Determination of molecular weight distribution of fulvic and humic acids flow-field fractionation, *Environ.Sci.Technol.*, 1987, 21, 3, pp.289-295.
- BELLAR T.A., LICHTENBERG J.J. and KRONER R.C., The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters, *J.Am.Water Works Ass.*, 1974, 66, 2, pp.703-706.
- BOOTH and SANDERS B.C., the iodoforme reaction, *Chemistry and Industry*, 1950, pp.824-825.

BOUKHOUNA S., CHAMENE N. et BUKURU G., Optimisation du coagulant en fonction du pH et chloration dans une unité de traitement de l'eau potable (Oued-Athmania), *Ingeniorat d'état*, Université de Constantine, 1992.

CARE R., MORRISON J.D. and SMITH J.F., On the limits of detection of traces of volatile organics in water, using amberlite XAD-2 resin, *Wat.Res.*, 1982, 16, pp.663-665.

CHRISTMAN R.F. and GHASSIMI M.J., Chemical nature of organic color in water, *J.Am.Water Works Ass.*, 1976, 58, pp.773.

COLTHURST J.M. and SINGER P.C., Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption. *J.Am. Water Works Ass.*, 1982, 72, 2, pp.78-83.

CONNICK R.E. and CHIA Y.T., The hydrolysis of chlorine and its variation with temperature; *J.Am.Chem.Sos.*, 1959, 81, pp.1280-1284.

CORTRUVO J.A. and VOGT C.D., Rational for water quality standards and goals, in *Water quality and treatment*, Am. Wat. Works. Assoc., FREDRICK W. PONTIUS Technical Editor, 4th Edition, Mc Graw-Hill Inc, 1990, Chap.1, pp.1-62.

CRÔUE J.P., Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, *thèse de doctorat*, Université de Poitiers, 1987, 89.

DAIGNAULT S.A., NOOT D.K., WILLIAMS D.T. and HUCK P.M., A review of the use of XAD resins to concentrate organic compounds in water, *Wat.Res.*, 1988, 22, 7, pp.803-813.

DESREMONT, mémento technique de l'eau, 9^{ème} édition, 1989.

DE LAAT J., Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes. Incidence de l'azote ammoniacal et des traitements de préoxydation, *Doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Poitiers, 1981, 818.

DE LAAT J., Contribution à l'étude du mode d'élimination des molécules organiques modèles sur charbon actif en grain : Interactions entre les processus d'adsorption et de biodégradation, *Doctorat ès science Physiques*, Université de Poitiers, 1988, 485.

DE LA MARE P.B.D., Pathways in electrophilic aromatic substitutions: Cyclohexadiene and related compounds as intermediates in halogenation, *Accounts chem.Research*, 1974, 7, pp.361-368.

DÛRE M., Chimie des oxydants et traitement des eaux, *Technique et Documentation-Lavoisier*, 1989.

EPHRAIM J.H., BOREN H., PETTERSSON C., ARSENIE I. and ALLARD B., A novel description of the acid-base properties of an aquatic fulvic acid, *Environ.Sci.Technol.*, 1989, 23, 3, pp.356-362.

FARKAS L., LEWIN M. and BLOCH R., The reaction between hypochlorite

and bromides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, pp.1988-1991.

GHIZELLAOUI S., Etude de l'évolution de la qualité de l'eau potable dans le réseau de distribution : cas de la ville de Constantine, Journées d'Etudes de Chimie, Institut de Chimie, Constantine, 3 - 4 et 5 octobre, 1993.

GLAZE W.H., PEYTON G.R. and RAWLEY R., Total organic halogen as Water quality parameter : adsorption/microcoulometric method, *Environ. Sci. Technol.*, 1977, 11, 7, pp.685-689.

GLAZE W.H., Chemical oxidation, in *Water quality and treatment*, Am. Wat. Works. Assoc., FREDRICK W. PONTIUS Technical Editor, 4th Edition, Mc Graw-Hill Inc, 1990, Chap.12, pp.747-779.

HAAG W.R. et HOIGNE J., *Ozone Sci Eng*, 1984, 6, 103-114.

HAAS C.N., Disinfection, in *Water quality and treatment*, Am. Wat. Works. Assoc., FREDRICK W. PONTIUS Technical Editor, 4th Edition, Mc Graw-Hill Inc, 1990, Chap.14, pp.877-932.

HACKSPILL L., BESSON A. et HAROLD A., Chimie minérale, *Presses Universitaires de France*, Paris, 1964, 1.

HONGVE D., Anion exchange for removal of Humus from drinking water : calcium improves the efficiency of the process, *Wat. Res.*, 1989, 23, 11, pp.1451-1454.

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 61st Edition, Ed. by Weast R.C. et Astle M.J., CRC Press Inc., 1980-1981.

ISHIKAWA T., SATO T., OSE Y. and NAGASE H., Reaction of chlorine and bromine with humic substance., *The Science of the Total Environ.*, 1986, 54, pp.185-194.

JADAS-HECART A., Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable. Modélisation et identification de précurseurs organiques, *thèse de doctorat*, Université de Poitiers, 1989, 282.

KRONBERG L., HOLMBOM B. and TIKKANEN L., Properties of mutagenic compounds formed during Chlorination of humic-water, *Org. Micropoll. Aquat. Environ.*, 1986, EUR 10388, pp.449-454.

KRONBERG L. and VARTIAINEN T., Ames mutagenicity and concentration of the strong mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(SH)-furanone, and its geometric isomer E-2-chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxo-butenoic acid in tap waters. *Mutation Res.*, 1988.

LAHA S. and LUTHY R.G., Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by Manganèse dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24, 3, pp.363-373.

LE CLOIREC C., MORVAN J., MARTIN G., RICHARD Y. et LE PRINCE A., L'élimination des formes azotés des réseaux alimentaires. Le problème de l'azote organique, 4^e journées scientifique et technique, *L'eau La*

recherche L'environnement, Paris, Octobre 1981.

LE CLOIREC P., LELACHEUR R.M., JOHNSON J.D. and CHRISTMAN R.F., Resin concentration of by-products from chlorination of aquatic Humic Substances, *Wat.Res.*, 1990, 24, 9, pp.1151-1155.

LEGUBE B., Contribution à l'étude de l'oxydation des phénols en milieu aqueux, *Doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Poitiers, 1975, 552.

LEGUBE B., XIONG F., CROUE J.P. et DORE M., Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles francaises. Extraction, Caractérisation et réactivité avec le chlore, *Revue des Sciences de L'eau*, 1990, 3, pp.399-424.

LIIMATAINEN A. and GRUMMT T., *In vitro* Genotoxicity of chlorinated drinking water processed from Humus-Rich surface water, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1988, 41, pp.712-718.

MALCOLM R.L., in Humic substances in soil, sediment and water : I. Geochemistry, Isolation and characterization, Eds. by AIKEN, MACKNIGHT, WERSHAW and MACCARTHY, Wiley-Interscience, New York, 1985, pp.409-429.

MATHIEU J. et PANICO R., Mécanismes réactionnels en chimie organique *Edition HERMANN*, Paris, 1972.

MATSUBARA H. and NAKAYAMA S., Stability of pre-methylated aromatic model compounds of constituents of humic substances towards $KMnO_4$ oxidation, *Wat. Res.*, 1992, 26, 11, pp.1471-1478.

MEIER J.R. and BULL R.J., Mutagenic properties of drinking water disinfectant and by products, in *Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects*, Ed. by JOLLEY R.L. et al., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 1985, 5, pp.207-220.

MERLET N., Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, *Doctorat es Sciences Physiques*, Université de Poitiers, 1986, 426.

MORLAY D., Action du sulfite de sodium sur l'activité mutagène de solutions de substances humiques et d'eaux de surfaces chlorées. Application à la déchloration des eaux potables, *Thèse de doctorat*, Université de Poitiers, 1991, 463.

MORRIS J.C., The chemistry of aqueous chlorine - in *Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects*, R.L. JOLLEY, Ed. (Ann Arbor Science Publishers), 1978, 1, pp.21-35.

MOYERS B. and WU J.S., Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation, *Wat.Res.*, 1985, 19, 3, pp.309-314.

NOACK M.G. and DOERR R.L., Reaction of chlorine, chlorine dioxide and mixtures thereof with humic acid : An interim report, in *Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects*, Ed. by JOLLEY R.L. et al., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan,

1978, 2, pp.49-58.

NORWOOD D.L., CHRISTMAN R.F. and HATCHER P.G., Structural characterization of aquatic humic material. 2. Phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an Isolated aquatic fulvic acid, *Environ.Sci.Technol.*, 1987, 21, 8, pp.791-798.

ODEGAARD H. and KOOTATEP S., Removal of humic substances from natural waters by reverse osmosis, *Wat.Res.*, 1982, 16, pp.613-620.

OLIVER B.G. and VISSER S.A., Chloroform production from chlorination of aquatic humic material : The effet of molecular weight, environment and season, *Wat.Res.*, 1980, 14, pp.1137-1141.

OLIVER B.G. and THURMAN E.M., Influence of aquatic humic substances properties on THM potentiel, in *Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects*, Ed. by JOLLEY R.L. et al., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 1983, 4, Chap 16, pp.237-241.

PONCIN J, LE CLOIREC C. et MARTIN G., Etude cinétique de la chloration de la méthylamine par l'hypochlorite de sodium en milieu aqueux dilué, *Environ. Technol. Letters*, 1984, 5, pp.263-274.

RECKHOW D.A., Organic halide formation and the use of preozonation and aluminium coagulation to control organic halide precursors, *Ph-D Thesis*, Depart of Environmental Science and Engineering Chapel Hill (NC), 1984.

RECKHOW D.A and SINGER P.C., Chlorination by-products in Drinking Waters : from formation potentials to finished Water concentrations, *J.Am.Water Works Ass.*, 1990, April, pp.173-179.

RECKHOW D.A., SINGER P.C. and MALCOLM R.L., Chlorination of humic materials : byproduct formation and chemical interpretations, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24, 11, pp.1655-1664.

RECEUIL DE NORMES FRANCAISES. Methodes d'essais. Dosage du chlore résiduel. T90 - 038, A. F. NOR. Ed, Avril 1984.

ROBERTS J.D. et CASERIO M.C., Chimie Organique Moderne, *Ediscience Paris*, 1968.

RODIER J., L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 7ème Edition, *DUNOD Ed*, 1984.

ROOK J.J., Formation of haloformes during chlorination of natural waters, *Water treat.and Exam.*, 1974, 23, pp.234-243.

SATO T., MUKAIDA M., OSE Y., NAGASE H. and ISHIKAWA T., Chlorinated products from structural compounds of soil humic substances, *The Science of the Total Environ.*, 1985, 43, pp.127-140.

SAUNIER B. and SELLECK R.E., The kinetics of breakpoint chlorination in continuous flow systems, *J.Am.Water Works.Ass.*, 1979, 71, 3, pp.164-172.

SCHNITZER and KHAN, Humic substances in the environment, *Marcel*

Dekker Inc., New York, 1972.

SINGER F.C., BORCHARDT J.H. and COLTHURST J.M., The effects of permanganate pretreatment on trihalomethane formation in drinking water, *J Am Water Works Ass.*, 1980.

STANDARD METHODES, for the examination of water and wastewater. In *Apha*, AWWA, WPCF, 16th Ed., Washington, D.C., 1985.

STEVENS A.A., SLOCUM C.J., SEEGER D.R. and ROBECK G.C., in *Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects*, Ed. by JOLLEY R.L. et al., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 1978, 1, pp.77-104.

STONE A.T., Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols, *Environ.Sci.Technol.*, 1987, 21, 10, pp.979-988.

STUMM W. and MORGAN J.J., The solide-Solution interface, in *Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2nd Ed, 1987, A WILEY Interscience Publication, JOHN WILEY & SONS, Chap.10, pp.599-682.

SUBRA P., HENNION M.C. et ROSSET R., Analyse de la matière organique contenue dans des eaux de distribution par les méthodes chromatographiques, *Analisis*, 1989, 17, 4, pp.163-184.

SYMONS J.M., FU P.L.K., DRESSMAN R.C. and STEVENS A.A., The influence of bromide ion on organic chlorine and organic bromine formation during free chlorination, *J.Am.Water Works Ass.*, 1987, September, pp.114-118

TATE C.H. and FOX ARNOLD D., Health and asthetic aspects of water quality, in *Water quality and treatment*, Am. Wat. Works. Assoc., FREDRICK W. PONTIUS Technical Editor, 4th Edition, Mc Graw-Hill Inc, 1990, Chap.2, pp.63-156.

THURMAN E.M. and MALCOLM R.L., Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environ.Sci.Technol.*, 1981, 15, 4, pp.463-466.

THURMAN E.M. and MALCOLM R.L., Structural study of humic substances: New approaches and methods, in *Aquatic and terrestrial humic materials*, Eds. by CHRISTMAN and GJESSING, Ann Arbor Science Publishers, 1983, pp.1-25.

THURMAN E.M., Deloppements in biogeochemistry: organic geochemistry of natural waters, NIJHOFF M., JUNK Dr W Publishers, DORDRECHT, 1985.

TOUZART et MATIGNON, Résines Ambérlites XAD, chromatographie d'adsorption, catalogue, 1989, pp.28-29.

ULRICH H-J. and STONE A.T., Oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surfaces, *Environ.Sci.Technol.*, 1989, 23, 4, pp.421-428.

VARTIAINEN T., LIIMATAINEN A., JAASKELAINEN S. and KAURANEN P., Comparison of solvent extractions and resin adsorption for isolation

- of mutagenic compounds from chlorinated drinking water with high humus content, *Wat.Res.*, 1987, 21, 7, pp.773-779.
- VELLA P.A. and MUNDER J.A., Use of $KMnO_4$, H_2O_2 and ClO_2 in Wastewater Applications, *Proceedings of the first international symposium chemical oxydation : technology for the nineties*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, February 20-22, 1991.
- VISSER S.A., Application of Van krevelen's graphical-statistical method for the study of aquatic humic material, *Environ. Sci. Technol.*, 1982, 17, 7, pp.412-417.
- VISSER S.A., Fluorescence phenomena of humic matter of aquatic origin and microbial cultures, in *Aquatic and terrestrial humic material*, Ed. by CHRISTMAN R.F and GJESSING E.T., Ann Arbor science publishers, 1983a, pp.183-202.
- VISSER S.A., Comparative study on the elementary composition of fulvic and humic acids of aquatic origin and from soils and microbial substrates, *Wat.Res.*, 1983b, 17, 10, pp.1393-1396.
- VOSS K., VOTAPKA T. and BRICKER C., Prechlorination treatment of water to reduce chloroform levels, *Wat.Res.*, 1980, 14, pp.921-926.
- VOUDRIAS E.A. and REINHARD M., Reactivities of hypochlorous and hypobromous acid, chlorine monoxide, hypobromous acidium ion, chlorine, bromine and bromine chloride in Electrophilic Aromatic substitution Reaction with p-Xylene in water, *Environ.Sci.Technol.*, 1988a, 22, 9, pp.1049-1056.
- VOUDRIAS E.A. and REINHARD M., A Kinetic model for the halogenation of p-Xylene in aqueous HOCl solutions containing Cl^- and Br^- , *Environ.Sci.Technol.*, 1988b, 22, 9, pp.1056-1062.
- WALTON J., LABINE P., REIDIES A., The Chemistry of permanganate in Degradative Oxidations, *Proceedings of the first international symposium chemical oxydation:technology for the nineties*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, February 20-22, 1991.
- WEIL I. and MORRIS J.C., Kinetic studies on the chloramines, *J.Am.Chem.Soc.*, 1949, 71, pp.1664-1671.
- XIONG F., Contribution à l'étude de l'ozonation des acides fulviques aquatiques, *Thèse de doctorat*, Université de Poitiers, 1990, 383.