

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA -

Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur

Département d'Hydraulique

N°d'ordre :

Série :

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface

(LARHYSS)

MEMOIRE DE MAGISTER EN HYDRAULIQUE

Option : Sciences Hydrauliques

Présenté par

MALIKA BACHA

Ingénieur d'Etat En Hydraulique

THEME

**CHLORATION DE BASES PURIQUES ET PYRIMIDIQUES EN
PRESENCE DE SELS MINERAUX**

Soutenue le : 01/03/2006

Devant le jury :

Président :	BOUTARFAIA Ahmed	Professeur	Université de BISKRA
Examineur :	DJABRI Larbi	Professeur	Université de ANNABA
Examineur :	BARKAT Djamel	Maître de conférences	Université de BISKRA
Rapporteur :	ACHOUR Samia	Maître de conférences	Université de BISKRA

Remerciements

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface "LARHYSS", à l'Université Mohamed KHIDER de BISKRA.

Ce travail a été réalisé sous la direction de madame ACHOUR Samia., maître de conférences à l'Université de BISKRA. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour sa disponibilité, pour la confiance qu'elle m'a témoignée et pour les conseils et les encouragements qu'elle a su me prodiguer aux moments opportuns.

Je suis très reconnaissante à Monsieur BOUTARFAIA Ahmed., Professeur à l'Université de BISKRA, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je tiens à remercier vivement Monsieur DJABRI Larbi., Professeur à l'Université d'ANNABA, d'avoir accepté bien volontiers de juger ce travail et d'en être également examinateur.

Il m'est agréable de remercier Monsieur BARKAT Djamel., Maître de conférences à l'Université de BISKRA, pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et pour sa présence en tant qu'examineur.

Mes vifs remerciements s'adressent également à tous les chercheurs du laboratoire LARHYSS, en particulier à M^{me} GUERGAZI S., M^{me} YUCEF L. et M^{me} SEGHAIRI N., qui m'ont apporté leurs connaissances et leur amitié.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur ACHOUR Bachir., Directeur du laboratoire LARHYSS, et à Monsieur BOUZIANE Toufik., Directeur de l'institut d'Hydraulique, pour leurs encouragements.

Enfin, j'adresserai un grand merci à ma sœur Amel et mon beau frère AYACHE M^{cd} L. et sa fille Hadjer, pour leur collaboration à la réalisation de ce mémoire.

Chloration de bases puriques et pyrimidiques en présence de sels minéraux

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre général de traitement des eaux

Elle a pour objectif d'étudier la réactivité du chlore sur des bases puriques et pyrimidiques (uracile, cytosine, guanine) composant l'acide nucléique (ADN, ARN) dans des milieux de minéralisation variable.

La chloration des solutions synthétiques de composés organiques a montré que les substances testées restaient très réactives vis-à-vis du chlore quelle que soit la minéralisation de leur milieu de dilution. La réactivité de ces composés s'est traduite également par une variation de l'absorbance en U.V. Cependant, elle est fonction du pH, du temps de réaction, du taux de chloration et de la présence d'éléments minéraux spécifiques.

Mots clés :

Chloration, Bases puriques et pyrimidiques, ADN et ARN, Minéralisation, Absorbance en U.V, Eléments minéraux spécifiques.

Abstract

This study achieves in the general framework of the water treatment. It has objective to examine the interaction of chlorine and the bases uracil, cytosine and guanine, which are the fundamental building blocks of nucleic acids DNA and RNA.

The results obtained show that the organic compounds tested remain very reactive towards chlorine, whatever the mineralization of the dilution media.

This reactivity was equally been provided by the variability of absorption in U.V. However, it depends of pH, contact time, chlorine dose applied and the presence of specific inorganic elements.

Key words:

Chlorination, Purine and Pyrimidine bases, DNA and RNA, Absorption in U.V, Mineralization, Specific inorganic elements.

)
(

pH :

:

Sommaire.

Remerciements	I
Résumé.....	II
Sommaire.....	III
Liste des tableaux	VII
Liste des figures	VIII
Nomenclature	X
Introduction générale.....	1
Première partie : Etude bibliographique	
Introduction à la première partie	4
Chapitre I : Principales classes de composés organiques azotés des eaux naturelles	5
I.1 Introduction	5
I.2 Forme et origine de composés azotés	6
I.2.1 Les substances azotées d'origine naturelle.....	7
I.2.2 Les substances azotées résultant de l'activité humaine.....	7
I.3 Risques sanitaires des composés azotés	7
I.4 Les composés organiques azotés majeurs dans les eaux.....	8
I.4.1 Les substances humiques	8
I.4.2 Les acides aminés	10
I.4.3 Les protéines et les peptides	11
I.4.4 Les nucléotides et les acides nucléiques	11
I.4.5 Les bases puriques et pyrimidiques.....	13
I.5 Propriétés physico-chimiques des bases puriques et pyrimidiques	14
I.5.1 Bases puriques.....	14
I.5.1.1 L'adénine ou 6-amino-purine	15
I.5.1.2 La guanine ou 2-amino-6-hydroxy-purine	15
I.5.2 Bases pyrimidiques	15
I.5.2.1 La cytosine ou 2-hydroxy-4-Amino-pyrimidine	15
I.5.2.2 L'uracile ou 2,4-Dihydroxy-pyrimidine.....	16
I.5.2.3 La thymine ou 5-Méthyl-Uracile	16
I.6 Conclusion.....	18

Chapitre II : La chloration des composés organiques azotés	19
II.1 Introduction.....	19
II.2 Généralités sur la chloration.....	19
II.2.1 Propriétés physiques du chlore	20
II.2.2 Propriétés chimiques du chlore	20
II.2.2.1 Le chlore gazeux	20
II.2.2.2 L'hypochlorite de sodium.....	22
II.2.3 Pratique de la chloration	22
II.2.4 Dosage du chlore résiduel	23
II.3 Action désinfectante du chlore	23
II.4 Action du chlore sur les constituants minéraux de l'eau.....	24
II.4.1 Azote ammoniacal	25
II.4.2 Ions bromures et iodures.....	26
II.4.3 Fer et Manganèse.....	27
II.4.4 Nitrites et Sulfures	27
II.4.5 Cyanures.....	27
II.5 Action du chlore sur les composés organiques azotés	28
II.5.1 Chloration des substances humiques	28
II.5.2 Chloration des acides aminés	29
II.5.3 Chloration des bases puriques et pyrimidiques	29
II.5.4 Effet de la minéralisation sur la demande en chlore.....	31
II.6 Conclusion	33
Conclusion à la première partie	34
Deuxième partie : Etude expérimentale	
Introduction à la deuxième partie	35
Chapitre I : Procédure expérimentale	36
I.1 Introduction	36
I.2 Préparation des solutions	36
I.2.1 Solutions des composés organiques	36
I.2.1.1 Choix des composés organiques testés	36
I.2.1.2 Milieux de dilution	37
I.2.2 Solutions de chlore.....	38
I.3 Méthodes de dosage.....	39
I.3.1 Dosage du chlore résiduel.....	39

I.3.2 Suivi de l'aromaticité	39
I.3.3 Détermination des paramètres physico-chimiques des eaux	40
I.4 Description des essais de chloration.....	41
I.5 Conclusion.....	42
Chapitre II : Chloration des bases puriques et pyrimidiques en eau distillée.....	43
II.1 Introduction.....	43
II.2 Potentiels de consommation en chlore des bases azotées	43
II.2.1 Résultats	43
II.2.2 Discussion.....	45
II.3 Influence du pH et du temps de contact sur les potentiels de consommation en chlore.....	49
II.3.1 Résultats	49
II.3.2 Discussion.....	53
II.4 Influence du taux de chloration sur les potentiels de consommation en chlore	55
II.4.1 Résultats	55
II.4.2 Discussion.....	56
II.5 Effet de sels minéraux spécifiques sur la chloration des bases azotées en eau distillée	59
II.5.1 Résultats	59
II.5.2 Discussion.....	64
II.5.2.1 En présence des chlorures et sulfates	64
II.5.2.2 En présence des bicarbonates.....	66
II.5.2.3 En présence des bromures	66
II.5.2.4 En présence de l'azote ammoniacal	67
II.6 Conclusion	69
Chapitre III : Chloration des bases puriques et pyrimidiques en milieux minéralisés	70
III.1 Introduction	70
III.2 Chloration des bases puriques et pyrimidiques en eaux souterraines.....	70
III.2.1 Effet de la minéralisation totale sur les potentiels de consommation en chlore	71
III.2.1.1 Résultats	71
III.2.1.2 Discussion	72
III.2.2 Effet du pH et du temps de contact sur les potentiels de consommation en chlore.....	76
III.2.2.1 Résultats	76
III.2.2.2 Discussion	82
III.2.3 Influence du taux de chloration sur les potentiels de consommation en chlore	84
III.2.3.1 Résultats	84

III.2.3.2 Discussion	86
III.3 Conclusion.....	87
Conclusion à la deuxième partie	88
Conclusion générale	90
Références bibliographiques	95
Annexe	102

Liste des tableaux.

Tableau1 : Composition élémentaire moyenne des SH.....	9
Tableau2 : Structure des principaux acides aminés	10
Tableau3 : Proportions des bases principales dans l'ARN et l'ADN d'Escherichia coli	12
Tbleau4 : Quelques caractéristiques du chlore gazeux	20
Tableau5 : Structure et masse molaire des bases puriques et pyrimidiques testées	37
Tableau6 : Eléments minéraux utilisés	38
Tableau7 : Longueursd'onde à l'optimum d'absorbance de bases azotées testées.....	40
Tableau8 : Potentiels de consommation en chlore de bases azotées en eau distillée	44
Tableau9 : Evolution de l'aromaticité des bases azotées en eau distillée	44
Tableau10 : Principaux produits de chloration des bases azotées testées.....	48
Tableau11 : Potentiels de consommation en chlore des bases azotées testées en fonction du pH en eau distillée.....	49
Tableau12 : Evolution de la consommation en chlore en fonction du temps et du pH en eau distillée.....	50
Tableau13 : Evolution de l'absorbance en U.V des bases azotées en eau distillée	50
Tableau14 : Récapitulatif de l'effet des chlorures, des sulfates et des bicarbonates sur les potentiels de consommation en chlore des bases azotées en eau distillée	63
Tableau15 : Récapitulatif de l'effet des bromures et de l'azote ammoniacal sur les potentiels de consommation en chlore des bases azotées en eau distillée.....	63
Tableau16 : Variation du pH des solutions synthétiques en fonction de doses croissantes de chlorures	65
Tableau17 : Variation du pH en présence des bicarbonates	66
Tableau18 : Potentiels de consommation en chlore des bases azotées en eaux minéralisées	71
Tableau19 : Variation de la densité optique en milieux minéralisés.....	71
Tableau20 : Ecart entre les P.C.C dans l'eau distillée et les différents milieux de dilution	72
Tableau21 : Demandes en chlore des eaux minéralisées brutes	73
Tableau22 : Influence du pH sur les P.C.C des bases azotées en eaux minéralisées.....	76
Tableau23 : Evolution des P.C.C des bases azotées en fonction du temps en eaux minéralisées à pH=4, 7 et 9.....	77
Tableaus24 : Evolution de l'absorbance en U.V des bases azotées en eaux minéralisées	77
Tableaus25 : Evolution des écarts (E%) en fonction du temps dans les eaux d'Ifri et de Biskra	82

Liste des figures.

Figure1 : Différentes formes de l'azote dans les eaux	6
Figure2 : Cycle de l'azote.....	6
Figure3 : Modèle de structure de substances humiques d'après Dragunov.....	9
Figure4 : Condensation de molécules d'acides aminés conduisant à une protéine.....	11
Figure5 : Différents constituants des nucléotides	11
Figure6 : La double hélice de l'ADN	12
Figure7 : Structure de l'ARN.....	12
Figure8 : Bases puriques et pyrimidiques constituant l'ADN et l'ARN	13
Figure9 : Autres dérivés puriques et pyrimidiques	14
Figure10 : Appariement des bases complémentaires	17
Figure11 : Courbes d'absorption dans l'U.V de bases puriques et pyrimidiques à pH=7	17
Figure12 : Les différentes formes du chlore selon le pH de l'eau chlorée.....	21
Figure13 : Courbe de Break-point d'une eau naturelle	26
Figure14 : Influence du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore par les bases azotées en eau distillée	51
Figure15 : Evolution de l'absorbance en U.V des bases azotées en fonction du temps en eau distillée.....	52
Figure16 : Dissociation de (a) l'acide hypochloreux (b) la cytosine	53
Figure17 : Evolution du chlore résiduel en fonction du taux de chloration en eau distillée.....	56
Figure18 : Influence des teneurs variables des chlorures sur la consommation en chlore des bases azotées en eau distillée	60
Figure19 : Influence des teneurs variables des sulfates sur la consommation en chlore des bases azotées en eau distillée	61
Figure20 : Influence des teneurs variables d'ions minéraux sur la consommation en chlore des bases azotées en eau distillée	62
Figure21 : Réactions compétitives du chlore sur les bromures et le composé organique	67
Figure22 : Réactions compétitives du chlore sur l'ammoniac et le composé organique	68
Figure23 : Réactions compétitives du chlore sur l'azote ammoniacal, les bromures et le composé organique.....	75
Figure24 : Influence du temps de contact sur la chloration des bases azotées en eaux minéralisées à pH=4.....	78

Figures25 : Influence du temps de contact sur la chloration des bases azotées en eaux
minéralisées à pH=7 79

Figures26 : Influence du temps de contact sur la chloration des bases azotées en eaux
minéralisées à pH=9..... 80

Figure27 : Evolution de l'absorbance en U.V des bases azotées en eaux minéralisées..... 81

Figure28 : Cinétique de consommation en chlore des eaux souterraines brutes 83

Figure29 : Evolution du chlore résiduel en eaux minéralisées en présence des bases azotées 85

Nomenclature

A :	Adénine.
Abatt % :	Abattement de l'absorbance en UV.
Abs :	Absorbance en UltraViolet.
ADN :	Acide désoxyribonucléique.
Agm % :	Augmentation de l'absorbance en UV.
ARN :	Acide ribonucléique.
C :	Cytosine.
Cl₂_{int} :	Chlore introduit.
Cl₂_{cons} :	Chlore consommé.
Cl₂_{résid} :	Chlore résiduel.
COD :	Carbone organique dissous.
DCA et TCA :	Acides dichloro et trichloroacétiques.
E % :	Ecart entre les potentiels de consommation en chlore.
G :	Guanine.
P.C.C :	Potentiel de consommation en chlore (mole/mole).
r :	Rapport molaire.
S.H :	Substances humiques.
T :	Thymine.
TAC :	Titre alcalimétrique complet (°F).
TA :	Titre hydrotimétrique (°F).
U :	Uracile.
λ :	Longueur d'onde en UV (nm).

Introduction générale.

L'eau de boisson est absolument nécessaire à la vie mais peut représenter une source de contamination par ingestion de microorganismes pathogènes responsables d'infections hydriques. Ces infections présentent un caractère épidémique du fait du nombre élevé de consommateurs d'une eau distribuée par un réseau collectif. En effet, l'organisme mondial de la santé estime que près de la moitié de la population mondiale souffre de maladies associées à une pénurie d'eau ou à la consommation d'une eau contaminée (Rejsek, 2002).

L'eau destinée à la consommation humaine ne doit pas donc faire courir des risques directs ou indirects pour la santé. Dans ce cadre, l'élimination des microorganismes constitue un objectif essentiel d'une chaîne de traitement d'eau potable. Si les filières de coagulation, clarification et filtration ne permettent pas une totale élimination, même s'ils constituent déjà des barrières désinfectantes, celle-ci est effectuée par une étape de désinfection (Celerier et Faby, 2003).

La désinfection consiste en une élimination et/ou inactivation des bactéries, parasites et autres microorganismes présents dans l'eau naturelle. L'objectif visé n'est pas une stérilisation de l'eau mais la production d'une eau bactériologiquement potable, tout en y maintenant un résiduel de désinfectant pour empêcher la survie des microorganismes dans le réseau de distribution et prévenir ainsi le risque de contamination (Desjardins, 1997). En eau potable, la désinfection est assurée par des oxydants chimiques tels que le chlore, le dioxyde de chlore, l'ozone et dans un certain nombre de cas, par un procédé physique comme le rayonnement U.V (Cardot, 1999). Les caractéristiques de l'oxydant sont déterminées par les potentiels d'oxydoréduction qui, longtemps, ont servi de base à l'interprétation de l'efficacité de la désinfection. Toutefois, au fil des séquences du traitement, la propriété de diffusion des oxydants actifs et leurs modes d'action sur les constituants cellulaires peuvent s'avérer dominants. Une meilleure connaissance des mécanismes d'inactivation des microorganismes par les oxydants permettrait sans doute au traiteur d'eau de mieux dominer dans certains cas le traitement de désinfection ou d'élargir l'éventail de produits à utiliser (Block, 1982).

En raison de son efficacité, de sa rémanence et pour des questions économiques et technologiques le chlore est encore utilisé préférentiellement aux autres oxydants. Son emploi a permis d'améliorer sensiblement l'innocuité des réserves d'eau potable et de réduire les risques de transmission de maladies par l'eau. Toutefois, à côté de son action biocide, le chlore réagit également avec les matières organiques d'origine naturelle présentes dans l'eau. Cette réaction chimique produit une famille de composés organohalogénés en particulier des trihalométhanes (Norwood et al., 1987 ; Achour et Moussaoui, 1993) potentiellement toxiques (Le Curieux et al., 1996 ; Reif et al., 2000). A ce niveau, il est très intéressant d'identifier les composés organiques présents dans les eaux naturelles et d'étudier leur comportement vis-à-vis des oxydants, notamment le chlore. Les composés organiques azotés d'origine naturelle qui font la majeure partie du carbone organique dissous peuvent réagir avec le chlore en induisant la diminution du potentiel désinfectant et la formation de sous-produits susceptibles d'affecter la santé. Cependant, le problème se complique encore par l'intervention de la composition minérale des eaux à traiter.

L'objectif général de ce travail est donc d'examiner l'action du chlore, sous forme d'hypochlorite de sodium, sur des hétérocycles organiques azotés présents dans la structure de l'ADN et l'ARN des organismes vivants et d'apporter une contribution à la connaissance de l'effet de la minéralisation totale ainsi que de certains éléments minéraux spécifiques sur la chloration de ces molécules. Il s'agit de quelques bases puriques et pyrimidiques (uracile, cytosine, guanine). Le choix des composés organiques s'est orienté vers les bases nucléiques à cause de leur susceptibilité d'être présentes dans les eaux naturelles et d'être des monomères des structures des substances humiques, principaux précurseurs de trihalométhanes, et aussi parce que les bases nucléiques peuvent représenter des molécules cibles pour l'inactivation des microorganismes lors de la désinfection des eaux.

Notre étude est scindée en deux grandes parties. La première partie est relative à une synthèse bibliographique qui va nous permettre d'effectuer un état de connaissances sur les principales catégories de matières organiques azotées susceptibles d'être rencontrées dans les eaux naturelles et tout particulièrement les bases azotées puriques et pyrimidiques. Les différents aspects théoriques et pratiques de la chloration ainsi que l'action du chlore sur quelques classes de produits organiques azotés seront aussi exposés. L'incidence de la minéralisation totale ou spécifique des eaux à potabiliser sur la réactivité de composés organiques est abordée.

La seconde partie de l'étude concerne le regroupement et l'interprétation des résultats expérimentaux. Après une brève présentation des méthodes expérimentales et les étapes suivies au cours de l'étude en laboratoire, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotées étudiées dissoutes en eau distillée. Cette réactivité est encore appréhendée par le biais de l'évolution de l'aromaticité de ces molécules. L'influence de quelques paramètres réactionnels tels que le pH, le temps de contact et la dose de chlore introduite est examinée. L'observation de la réactivité des hétérocycles testés en présence d'une minéralisation spécifique a également été effectuée en considérant plus particulièrement l'incidence de sels minéraux constitutifs de la dureté totale et permanente. Dans un second temps, l'étude est consacrée à l'action du chlore sur les composés précités mais dissoutes dans des milieux naturellement minéralisés sous les mêmes conditions contrôlées qu'en eau distillée. Il s'agit de considérer des eaux souterraines algériennes.

PREMIERE PARTIE
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction à la première partie.

L'eau ne doit pas contenir une concentration d'organismes, de parasites ou toutes autres substances constituant un danger potentiel pour la santé des personnes. Elle doit notamment satisfaire à des limites de qualité pour les paramètres dont la présence dans l'eau induit des risques immédiats ou à plus ou moins long terme pour la santé humaine. A cet effet, on procède à l'étape de chloration à différents stades du traitement d'une eau destinée à la consommation humaine afin d'empêcher la prolifération d'algues, d'oxyder la matière organique et minérale et surtout d'assurer la désinfection et garantir un effet bactériostatique suffisant dans le réseau de distribution.

La chloration joue un rôle crucial dans la protection de la population contre les agents infectieux transmis par l'eau ; cependant la réaction du chlore avec des matières organiques naturelles conduit à la formation d'un grand nombre de sous produits qui peuvent présenter des risques sanitaires différents selon leur nature et leur concentration.

La première partie de notre travail est donc consacrée à une synthèse bibliographique concernant les principaux composés organiques azotés susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles ainsi que leur réactivité vis-à-vis du chlore.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les différentes classes des composés azotés qui peuvent jouer un rôle important dans l'évolution de la qualité bactériologique de l'eau en réseau de distribution ou de la consommation en chlore. Nous examinerons en particulier ceux qui résultent de la décomposition des matières organiques naturelles, en insistant sur les bases azotées puriques et pyrimidiques qui sont les constituants fondamentaux des acides nucléiques des organismes vivants.

Le second chapitre permettra de décrire le procédé de chloration et l'action germicide du chlore ainsi que sa réactivité vis-à-vis de la matière minérale et organique. Dans ce même chapitre, nous présenterons les principaux travaux réalisés sur la consommation en chlore des composés organiques azotés d'origine naturelle présents dans les eaux. La réactivité des bases puriques et pyrimidiques lors de la chloration sera également précisée car ces molécules peuvent représenter des structures vitales dont la destruction ou la modification entraînera l'inactivation des micro-organismes responsables de la transmission de maladies hydriques.

Chapitre I

Principales classes de composés organiques azotés des eaux naturelles.

I.1 Introduction.

Des études récentes ont mis en évidence que certaines classes de composés organiques comme les substances humiques, les acides aminés, les sucres et les bases azotées jouaient un rôle non négligeable dans l'évaluation de la qualité bactériologique de l'eau en réseau de distribution, du fait de leur bonne aptitude à la biodégradation ou de leur forte demande en chlore (Dossier-Berne et al., 1996). Il est admis aussi que la génotoxicité identifiée dans les extraits d'eau potable provient principalement de l'action du chlore sur la matière organique naturelle qui donne naissance à des dérivés organohalogénés susceptibles d'affecter la santé humaine (Le curieux et al., 1996). Cependant, une meilleure connaissance de ces composés spécifiques permet l'évaluation des procédés de traitement et le contrôle de la qualité de l'eau traitée. Parmi ces composés, les substances organiques azotées peuvent représenter une partie considérable de la charge organique des eaux naturelles.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'étude de différentes classes de composés azotés présentes dans les eaux naturelles. Nous insisterons sur ceux organiques dont l'origine est naturelle. Ensuite, nous examinerons les bases azotées puriques et pyrimidiques, principales constituant d'acides nucléiques (ADN, ARN), en présentant plus particulièrement leurs propriétés physiques et chimiques.

I.2 Forme et origine des composés azotés.

L'azote est un élément essentiel des systèmes vivants. Il intervient dans les constituants cellulaires (protéines, acides aminés, acides nucléiques, bases azotées, etc.) et joue un rôle déterminant dans les grandes réactions (fixation, assimilation, ammonification, nitrification et dénitrification) réalisées par les algues et les bactéries qui se trouvent dans les eaux naturelles. L'azote peut être présent dans l'eau sous quatre formes principales, qu'on peut schématiser par la figure 1.

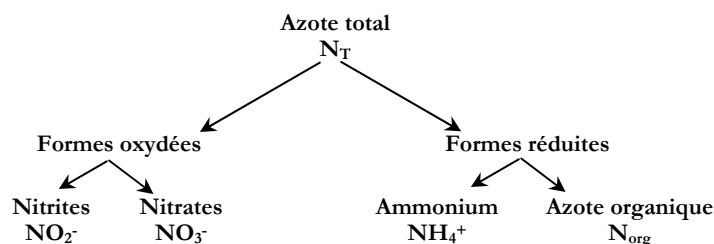


Figure 1 : Différentes formes de l'azote dans les eaux (Doré, 1989).

Les diverses formes de l'azote font partie du cycle de l'azote (figure 2), et sont naturellement présentes dans les eaux. Cependant, les différentes activités humaines que sont l'industrie, l'agriculture et l'urbanisation en accroissent considérablement les teneurs et aussi la diversité en ce qui concerne les molécules organiques azotées (Houel et al., 1982).

De nombreux facteurs d'environnement tels que la température, la pression, la diffusion, la vaporisation et les divers microorganismes font que le cycle de l'azote dans les eaux est très difficile à cerner (Doré, 1989).

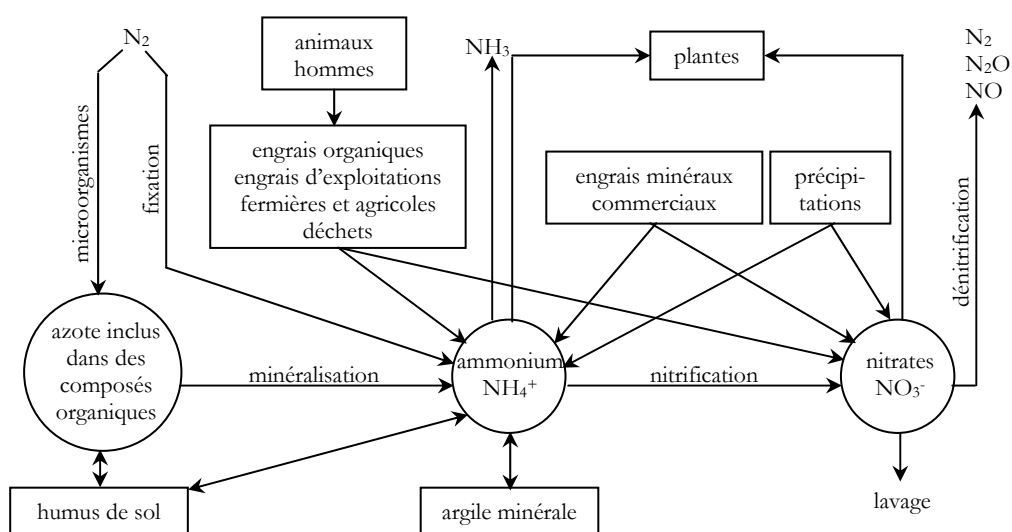


Figure 2 : Cycle de l'azote (Bliefert et Perrand, 2003).

I.2.1 Les substances azotées d'origine naturelle.

On rencontre l'azote dans les eaux naturelles sous forme de composés en solution d'origine organique et minérale, qu'il est difficile de dissocier à cause des conversions des différentes formes entre elles (Doré, 1989). Parmi les produits azotés majoritaires, d'origine naturelle, on distingue l'azote ammoniacal et les sels ammoniacaux, les nitrites, les nitrates et l'azote organique principalement constitué par les substances humiques et les composés d'origine biologique.

Il est également important de noter que la dégradation des composés organiques azotés par les microorganismes contenus dans les eaux produit l'azote ammoniacal. Ce dernier s'oxyde graduellement en nitrites et en nitrates (Tardat-Henry, 1984).

I.2.2 Les substances azotées résultant de l'activité humaine.

Plusieurs produits azotés sont rejetés dans les eaux naturelles. Ils résultent des activités domestiques, agricoles et industrielles, tels les produits phytosanitaires et pharmaceutiques, engrais, colorants, détergents, etc. (Doré, 1989).

L'ammoniaque, résidu de la décomposition de déchets organiques azotés, provient généralement des rejets d'effluents industriels et d'eaux usées insuffisamment épurées. Les nitrates, présents surtout dans les eaux souterraines, sont souvent liés aux activités agricoles à cause de l'accroissement de l'utilisation des engrais ; ils atteignent les nappes par infiltration dans les sols. Les nitrites représentent un stade intermédiaire assez fugace de l'oxydation des composés azotés et leur concentration dans les eaux reste en général assez faible (Houel et al., 1982 ; Rejsek, 2002). L'azote organique rassemble, quant à lui, des composés d'origines diverses : pesticides ou herbicides provenant d'épandages, protéines ou acides aminés provenant des eaux résiduaires et de la dégradation d'algues et de bactéries, antibiotiques, tensioactifs, vitamines, etc. (Houel et al., 1982).

I.3 Risques sanitaires des composés azotés.

Les composés azotés présents dans les eaux naturelles contribuent à la prolifération d'algues et peuvent être toxiques. Ils représentent des risques sanitaires à court et à long terme. A court terme, le risque le plus souvent évoqué est la méthémoglobinémie causée par l'absorption de nitrites ou de nitrates.

Les nitrites réagissent avec l'hémoglobine pour former la méthémoglobine, une hémoglobine dont le fer oxydé à l'état ferrique, a perdu sa propriété de fixer l'oxygène dans le sang, par liaison réversible pour le transporter des poumons aux tissus (Coin et Erb, 1981).

Tandis qu'à long terme, la formation des composés N. Nitrosés (nitrosamines, nitrosamides) à partir de nitrites ou nitrates ou de toute une variété de précurseurs, constituants de l'azote organique fréquemment rencontrés dans l'eau (amines, amides, pesticides,...), augmente considérablement les risques mutagènes et cancérigènes (Houel et al., 1982 ; Rejsek, 2002). Par ailleurs, l'azote organique se transforme en ammoniacque par ammonification au long de réseaux de distribution et conduit aux risques de postprolifération bactérienne en procurant aux bactéries une source d'azote. De même, l'oxydation biologique de l'ammoniacque peut créer dans le réseau des zones anaérobies et par conséquent des problèmes de mauvais goût et de corrosion des conduites (Rizet et Gomella, 1981).

I.4 Les composés organiques azotés majeurs dans les eaux.

La matière organique azotée des eaux naturelles constitue un milieu très hétérogène, comprenant des molécules à structures très complexes et de masses moléculaires très élevées, mais aussi des composés simples généralement présents à l'état de traces. Les principaux composés organiques azotés d'origine naturelle, que nous pouvons rencontrer dans les eaux sont les substances humiques (SH), les acides aminés, les protéines, les peptides, les acides nucléiques, les bases azotées et les chlorophylles, résultant de la putréfaction des végétaux et des animaux morts, ainsi que des produits du métabolisme des animaux et de l'homme.

I.4.1 Les substances humiques.

Les substances humiques sont des composés organiques d'origine naturelle résultant de la dégradation biologique et d'oxydation chimique de la matière végétale et des détritux animaux (Thurman, 1985). Dans les eaux naturelles, ces composés représentent la fraction la plus importante du carbone organique dissous (COD), soit 40 à 60 % et parfois même 90 % dans certaines eaux colorées (Thurman et Malcolm, 1983 ; Astruc, 1986 ; Dossier-Berne et al., 1996). Ce sont des composés macromoléculaires souvent considérés comme des polymères provenant de la condensation de structures aromatiques portant des groupements hydroxyles, carboxyliques ou méthoxy reliés par des chaînes aliphatiques contenant de multiples groupements fonctionnels organiques ou minéraux (alcool, phénol, acide aminé, protéine,...) (Doré, 1989 ; Mazet et al., 1992).

Les substances humiques sont généralement divisées en acides humiques et en acides fulviques. Ces derniers sont plus solubles et représentent 80 à 85 % de SH des eaux naturelles (Thurman, 1985). Parmi les modèles proposés pour identifier la structure de ces composés organiques celui de Dragunov présenté sur la figure 3.

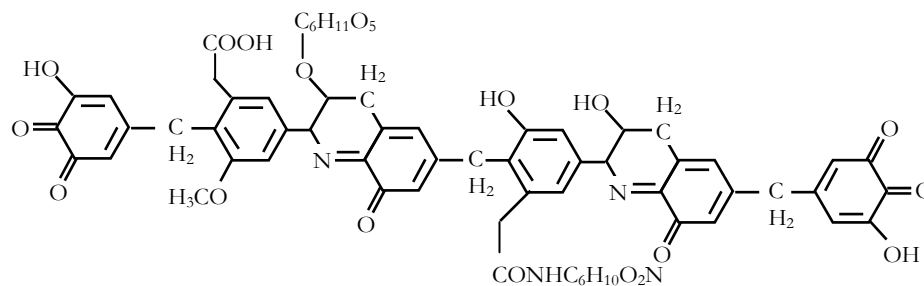


Figure 3 : Modèle de structure de substances humiques d'après Dragunov (DeSchuytner, 2000).

Les substances humiques représentent une fraction importante de la matière organique azotée, ceci est confirmé par plusieurs études (Christman et Gjessing, 1983 ; Reckhow, 1984 ; Croue, 1987) qui ont montré que l'azote constitue un élément principal dans la composition chimique des SH étudiées (tableau 1).

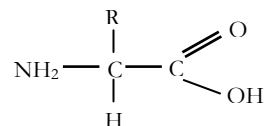
Tableau 1 : Composition élémentaire moyenne des SH (Croué, 1987).

Composition chimique	C %	O %	H %	N %	S %	P %
Substances humiques	40 - 60	30 - 50	4 - 7	0.5 - 2	< 1	< 1

La présence de composés humiques dans les eaux naturelles implique de nombreux problèmes du fait qu'elles sont responsables de la coloration intense des eaux et de la complexation de plusieurs substances toxiques. De même des composés organohalogénés sont susceptibles de se former par oxydation de ces substances (Achour et Moussaoui, 1993).

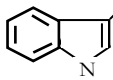
I.4.2 Les acides aminés.

Les acides aminés (aminoacides) sont des composés organiques contenant à la fois un groupe amine ($-\text{NH}_2$) et un groupe carboxyle ($-\text{COOH}$). A l'heure actuelle, on a isolé plus de 100 aminoacides à partir de sources naturelles dont vingt représentent les constituants fondamentaux des protéines. Ce sont les α -aminoacides standards qui ont la formule semi développée suivante : (Allinger et Johnson., 1984 ; Fisher et Arnold, 2001).



Les acides aminés susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont rassemblés dans Le tableau 2. Ils sont présents à de très faibles concentrations, de quelques dizaines à quelques centaines de n mole/l, soit 1 à 10 % du carbone organique dissous (COD). Mais ils ont la caractéristique d'être à la fois solubles, facilement biodégradables et fortement consommateurs de chlore (Thurman, 1985 ; Dossier-Berne et al., 1996).

Tableau 2 : Structure des principaux acides aminés (Doré, 1989).

Structures	Noms	Structures	Noms
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCO}_2\text{H}$ NH_2	Valine	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2	Acide aspartique
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2	Leucine	$\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2	Alanine
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} - \text{CHCO}_2\text{H}$ $\text{CH}_3 \text{NH}_2$	Isoleucine	$\text{NH} = \text{C} - \text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CHCO}_2\text{H}$ $\text{NH}_2 \text{NH}_2$	Arginine
$\text{CH}_3\text{CH} - \text{CHCO}_2\text{H}$ $\text{CH}_3 \text{NH}_2$	Thréonine	$\text{HSCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2	Cystéine
$\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2	Méthionine	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2	Acide glutamique
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2	Phénylalanine	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Glycine
 $\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2	Tryptophane	$\text{CH} = \text{CCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ $\text{N} \quad \text{NH} \quad \text{NH}_2$ CH	Histidine
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2	Lysine	$\text{HOCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2	Sérine

I.4.3 Les protéines et les peptides.

Les protéines sont le principal composant des cellules. Elles représentent plus de 50 % de leur poids sec et jouent un rôle fondamental dans les réactions biochimiques (Weil, 2001). Chez toutes les espèces, les protéines sont composées d'une même série de vingt acides aminés standards mais chaque protéine correspond à un arrangement précis d'acides aminés (figure 4).

Dans les eaux naturelles, les protéines représentent 17 à 50 % de la matière azotée d'origine naturelle, elles résultent essentiellement de la décomposition des cellules vivantes après la mort.

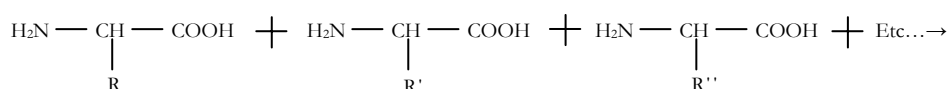


Figure 4 : Condensation de molécules d'acides aminés conduisant à une protéine (Arnaud, 1983).

I.4.4 Les nucléotides et les acides nucléiques.

Les nucléotides sont les blocs unitaires qui constituent les acides nucléiques (ADN, ARN) chez les bactéries, les virus, les champignons, comme dans toutes les cellules eucaryotes (Louisot, 1983). Un nucléotide comporte trois composants liés de manière covalente (figure 5) : (Doré, 1989).

- Une base azotée purique ou pyrimidique.
- Un ose (ribose dans ARN et désoxyribose dans ADN).
- L'acide phosphorique.

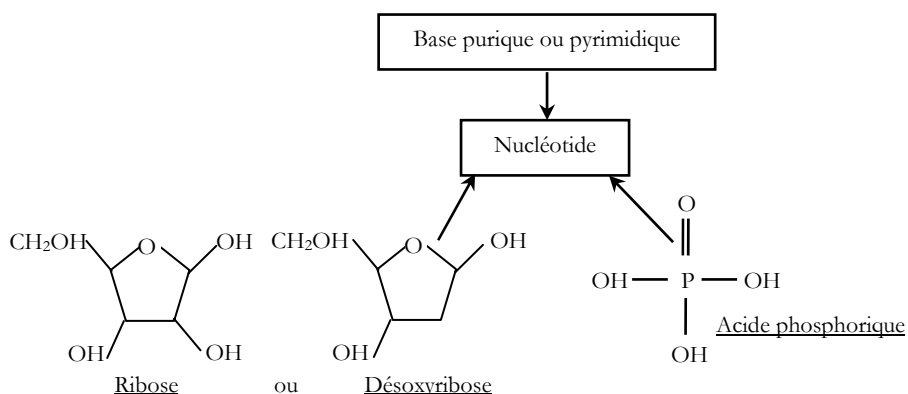


Figure 5 : Différents constituants des nucléotides (Doré, 1989).

Les acides nucléiques sont les principaux constituants des noyaux cellulaires (Arnaud, 1983). Ces macromolécules résultent de la polymérisation d'un nombre élevé de nucléotides. On peut distinguer deux grands types : les acides désoxyribonucléiques (ADN) et les acides ribonucléiques (ARN).

L'ADN est le support de l'information génétique et de sa transmission, c'est le principal constituant des chromosomes. Il est composé de quatre bases azotées (figure 6) : deux bases puriques (Adénine (A) et Guanine (G)), et deux bases pyrimidiques (Thymine (T) et Cytosine (C)) (Stryer et al., 2003). Cependant, l'ARN est l'acide nucléique permettant la traduction en protéines de l'information contenue dans les gènes. Sa structure est similaire à l'ADN, sauf qu'il contient le sucre ribose à la place de désoxyribose et la base pyrimidique uracile à la place de la thymine (figure 7). (Nicklin et al., 2000).

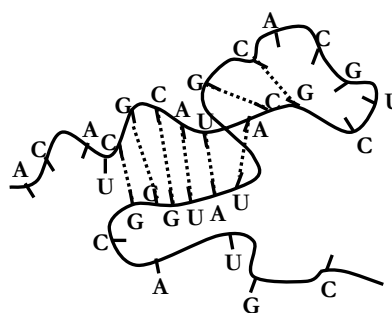
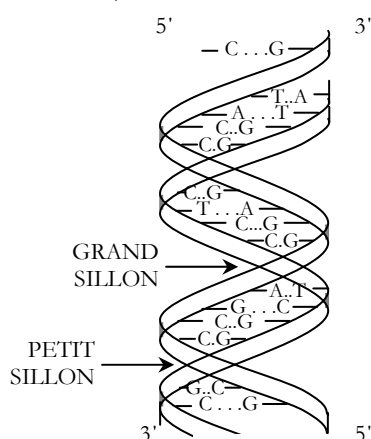


Figure 6 : La double hélice de l'ADN (Hames et al., 2000).

Figure 7 : Structure de l'ARN (Louisot, 1983).

Chez les bactéries et les virus, l'ADN et l'ARN sont les supports des propriétés génétiques et en particulier du pouvoir infectieux (Leclerc, 1995). Le tableau 3 montre les proportions des quatre bases azotées dans l'ARN et l'ADN d'*Escherichia coli*, l'un des germes pathogènes rencontrés dans les eaux naturelles.

Tableau 3 : Proportions des bases principales dans l'ARN et l'ADN d'*Escherichia coli* (p.100) (Louisot, 1983).

Acide nucléique	Adénine	Guanine	Cytosine	Uracile	Thymine
ARN	25.3	28.8	24.7	21.2	-
ADN	26.0	24.9	25.2	-	23.9

I.4.5 Les bases puriques et pyrimidiques.

La purine et la pyrimidine sont deux systèmes hétérocycliques ayant une importance fondamentale en biologie. Comme ces systèmes contiennent des atomes d'azote, avec des doublets libres, ils sont souvent appelés bases hétérocycliques azotées (Fisher et Arnold, 2001). Parmi ces systèmes, les plus rencontrés aussi bien dans l'acide désoxyribonucléique (ADN) que dans l'acide ribonucléique (ARN) sont l'adénine, la guanine et la cytosine. On trouve aussi la thymine dans l'ADN et l'uracile dans l'ARN (figure 8). Dans la cellule, les bases puriques et pyrimidiques jouent un rôle de porteurs de l'information génétique, tandis que les autres constituants ont un rôle structural. Il existe d'autres dérivés puriques et pyrimidiques qu'on peut rencontrer dans les tissus vivants. Les plus connues sont la caféine (ou la théine), la théobromine, la nicotine et la xanthine (figure 9).

Dans les eaux naturelles, les bases organiques azotées font partie de la matière organique non volatile qu'on peut trouver à de faibles concentrations (Shang et al., 2000).

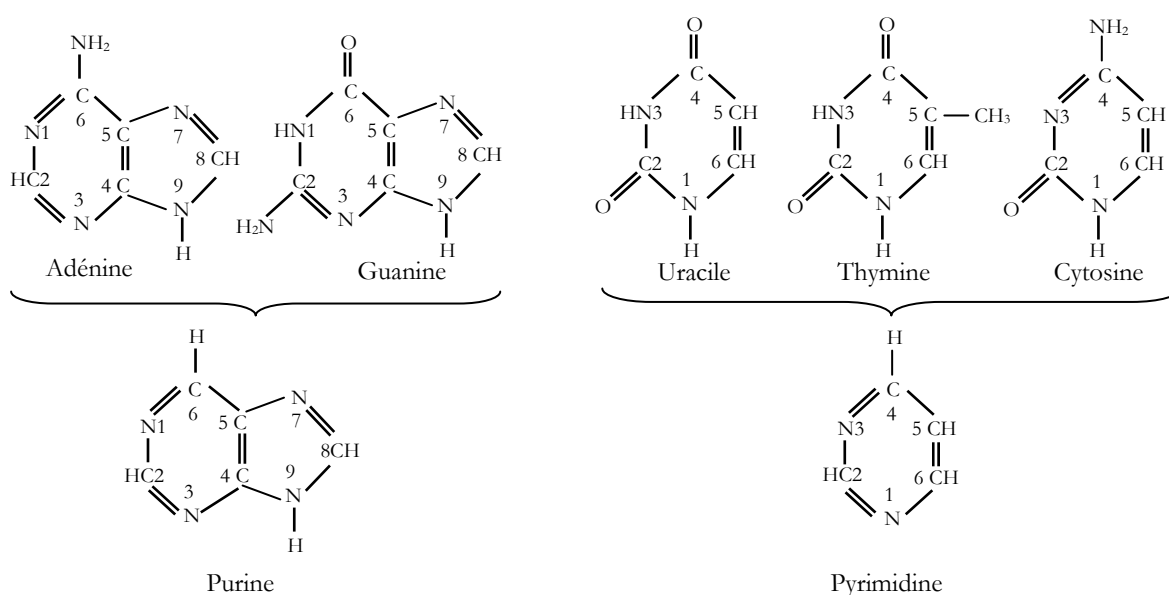


Figure 8 : Bases puriques et pyrimidiques constituant l'ADN et l'ARN (Doré, 1989).

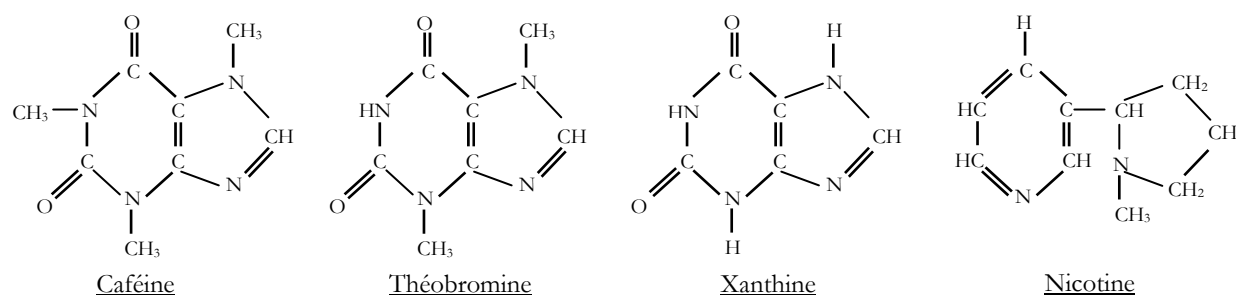


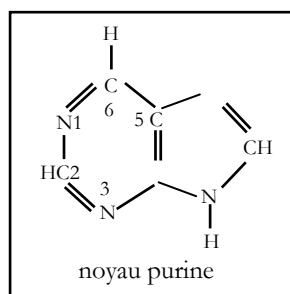
Figure 9 : Autres dérivés puriques et pyrimidiques (Pavlov et Téréntiev, 1975).

I.5 Propriétés physico-chimiques des bases puriques et pyrimidiques.

Les bases puriques et pyrimidiques comportent des structures hétérocycliques (en anneau) carbone-azote. La présence d'atome d'azote a conduit à l'appellation de bases azotées. Il y a deux types de structures cycliques : l'adénine et la guanine, sont des dérivées de la purine, chacune d'elles a deux hétérocycles carbone-azote réunis mais avec différentes chaînes latérales. Tandis que la thymine, la cytosine et l'uracile sont des dérivées de la pyrimidine, chacune d'elles a un seul noyau carbone-azote et elles diffèrent également par leurs chaînes latérales (cf. figure 8). Pour une espèce donnée, la nature et les proportions de chaque base sont déterminées, mais l'ordre dans lequel elles sont disposées sur les motifs glucidiques donne la spécificité au niveau de l'individu (Arnaud, 1983).

On rencontre ces bases dans les eaux naturelles soit sous forme libre, résultant de la dégradation complète des acides nucléiques, soit dans les nucléotides ou les acides nucléiques.

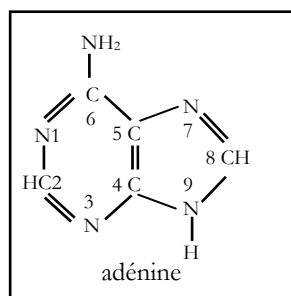
I.5.1 Bases puriques.



Le terme purine a été initialement attribué par E. Fisher au système hétérocyclique fondamental de l'acide urique. Les dérivés naturels du noyau purine sont très nombreux, ils résultent de la substitution d'atomes d'hydrogène de l'hétérocycle par des radicaux hydroxylés, aminés, hydroxyméthylés, etc.

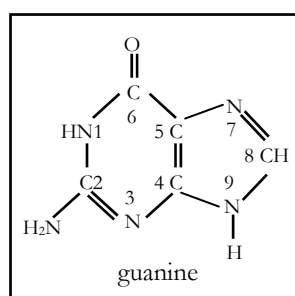
Les propriétés physiques et chimiques de ces dérivés dépendent en partie de la nature des substituants, tous ont cependant des caractères aromatiques très marqués et résistent bien à l'oxydation (Louisot, 1983).

I.5.1.1 L'adénine ou 6-amino-purine.



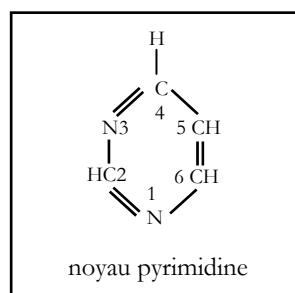
Elle a été extraite par Kossel (1885) à partir d'un hydrolysât d'acides nucléiques pancréatiques. On la trouve dans tous les acides ribonucléiques et désoxyribonucléiques et dans de nombreux coenzymes. A l'état libre, l'adénine existe dans les matières fécales, le lait de vache et certains végétaux (thé, café, tabac) ; chez l'homme, le sang en contient environ 100 mg/litre (Louisot, 1983).

I.5.1.2 La guanine ou 2-amino-6-hydroxy-purine.



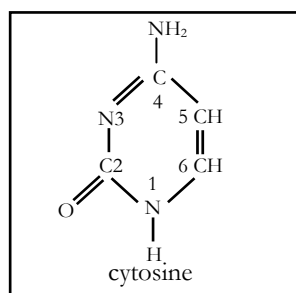
Elle a été extraite par Magnus (1844) à partir du guano d'engrais azoté et phosphaté, provenant de l'accumulation des excréments d'oiseaux innombrables. La guanine est également présente dans les excréta humains, les écailles des poissons et l'iris de certains poissons. Cette base est présente dans tous les acides nucléiques (Louisot, 1983).

I.5.2 Bases pyrimidiques.



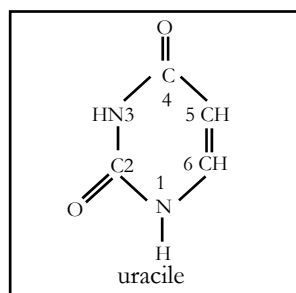
Ce sont des dérivés du noyau pyrimidine, les principales bases présentes dans les acides nucléiques sont la cytosine, l'uracile et la thymine, présentées par un cycle hexagonal d'atomes d'azote et de carbone. Il existe d'autres dérivés pyrimidiques de synthèse tels que le fluoro-uracile et le nitro-uracile.

I.5.2.1 La cytosine ou 2-hydroxy-4-Amino-pyrimidine.



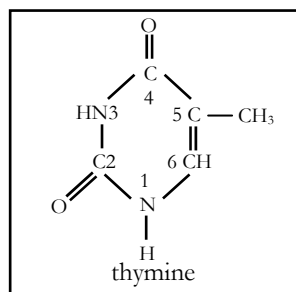
Elle a été extraite par Kossel (1894) à partir de l'acide désoxyribonucléique du thymus. Elle existe dans tous les acides nucléiques. On trouve, dans certains acides nucléiques, des quantités minimales de deux dérivés de la cytosine, 5-méthyl-cytosine et la 5-hydroxyméthyl-cytosine (Louisot, 1983).

I.5.2.2 L'uracile ou 2,4-Dihydroxy-pyrimidine.



Extraite par Ascoli (1900) de l'acide ribonucléique de levure, l'uracile est présente dans tous les acides ribonucléiques (ARN) mais n'existe pas dans les acides désoxyribonucléiques (ADN). On a isolé un dérivé rare de l'uracile, le 5-Hydroxy-Méthyl-Uracil (Louisot, 1983).

I.5.2.3 La thymine ou 5-Méthyl-Uracil.



Elle a été isolée par Kossel (1893) à partir de l'acide désoxyribonucléique du thymus. Elle est présente dans tous les acides désoxyribonucléiques à la place de l'uracile (Hames et al., 2000).

Dans toutes les bases azotées cycliques, que nous venons décrire, les atomes d'azote ont des doublets libres donnant à ces systèmes un certain caractère nucléophile et basique. En effet, les anneaux de purine dans l'adénine et dans la guanine, sont des systèmes ayant dix électrons pi (π) avec des doublets libres sur l'atome d'azote. Ces doublets libres font qu'ils agissent comme des bases d'amines. Les pyrimidines dans la cytosine, l'uracile et la thymine ont chacun un système à six électrons pi (π), en plus, ici aussi, d'un doublet libre sur l'atome d'azote pouvant produire une activité basique (Fisher et arnold, 2001).

De par leurs formes, la cytosine s'associe toujours à la guanine, et l'adénine s'associe toujours à la thymine dans l'acide désoxyribonucléique et à l'uracile dans l'acide ribonucléique, plus précisément l'adénine forme un double pont d'hydrogène avec la thymine (ou l'uracile), tandis que la guanine forme un triple pont d'hydrogène avec la cytosine (figure 10) (Leclerc et al., 1995).

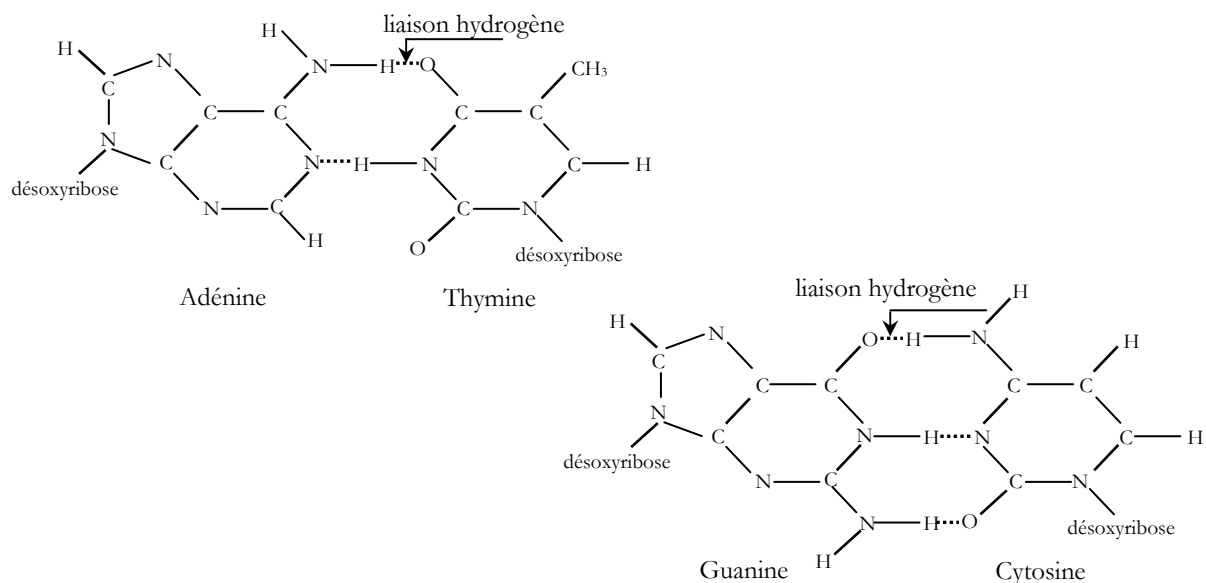


Figure 10 : Appariement des bases complémentaires (Leclerc et al., 1995).

En ce qui concerne l'absorbance dans l'ultraviolet, les bases puriques et pyrimidiques, du fait de la présence de système de doubles liaisons conjuguées, absorbent de manière intense dans l'ultraviolet. Cette propriété d'absorption varie avec le pH du milieu, elle est largement utilisée pour leur caractérisation. La figure 11 donne les spectres ultraviolets des bases puriques et pyrimidiques.

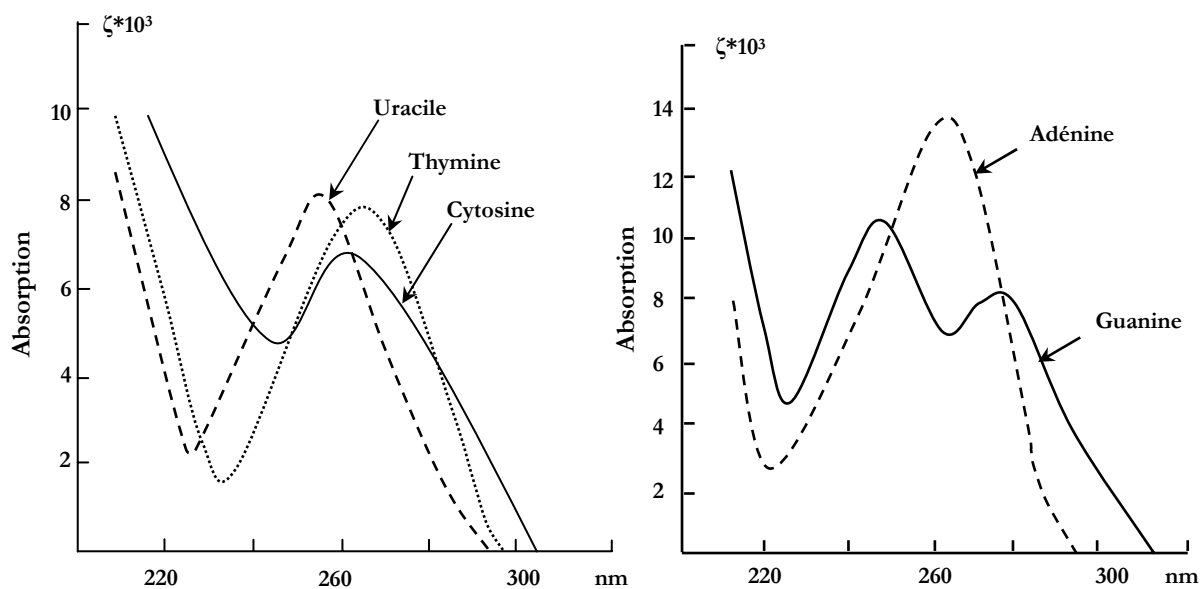


Figure 11 : Courbes d'absorption dans l'U.V de bases puriques et pyrimidiques à pH=7 (Louisot, 1983).

(ζ =coefficient d'absorption molaire).

I.6 Conclusion.

L'azote est naturellement présent dans les eaux sous forme gazeuse N_2 qui résulte de la dissolution de l'azote atmosphérique et/ou sous forme de composés en solution, d'origine organique et minérale. Cependant, les différentes activités humaines en accroissent les teneurs et la diversité en ce qui concerne les molécules organiques azotées. La croissance de la pollution azotée peut être dangereuse, tant à court terme qu'à long terme. Les risques les plus évoqués sont surtout la méthémoglobinémie, l'exposition aux dérivés N-Nitrosés et la postprolifération bactérienne dans le réseau de distribution.

Le flux d'azote organique qui transite dans les eaux naturelles est constitué d'une part par des macromolécules qui sont les substances humiques et d'autre part par des molécules simples. Les bases puriques et pyrimidiques font partie de ces dernières, leur présence dans les eaux naturelles résulte de la décomposition des cellules. Lors du traitement des eaux, une partie non négligeable de l'azote organique traverse les étapes de clarification et se trouve au niveau de la désinfection finale. Sa réaction avec le chlore peut former des sous produits susceptibles d'affecter la santé humaine. Néanmoins, la connaissance de l'action du chlore sur les bases azotées puriques et pyrimidiques, principaux constituants des acides nucléiques des microorganismes, peut contribuer à l'identification des mécanismes d'inactivation des germes pathogènes à l'origine de maladies graves.

Chapitre II

La chloration des composés organiques azotés.

II.1 Introduction.

Dans les filières de traitement d'eau potable, la désinfection vise à éliminer les micro-organismes pathogènes ainsi qu'une partie de la pollution organique et minérale (Kemmer, 1984 ; Desjardins, 1997). Cette opération est assurée par plusieurs oxydants chimiques dont le plus utilisé est le chlore à cause de son efficacité, sa rémanence et pour des questions économiques et technologiques (Ellis, 1991). Cependant, l'action du chlore avec la matière organique naturelle présente des inconvénients organoleptiques et sanitaires évidents.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques physiques et chimiques du chlore, son pouvoir désinfectant, son action sur les constituants minéraux et organiques des eaux, et en particulier, sa réactivité vis-à-vis des bases organiques azotées, ainsi que l'incidence de la présence d'éléments minéraux sur la demande en chlore et la production des composés organohalogénés.

II.2 Généralités sur la chloration.

Les produits chimiques les plus utilisés pour obtenir une désinfection des eaux par le chlore sont : le chlore gazeux (Cl_2), les hypochlorites de sodium (NaOCl), les hypochlorites de calcium (CaOCl_2), les mono-chloramines (NH_2Cl) et le dioxyde de chlore (ClO_2) (Degrémont, 1989 ; Desjardins, 1997). Parmi ces produits c'est le chlore gazeux et l'hypochlorite de sodium auxquels on a le plus recours pour la désinfection des eaux potables.

II.2.1 Propriétés physiques du chlore.

Sous forme libre, le chlore est un gaz jaune verdâtre plus lourd que l'air et se distingue par son odeur irritante (Degrémont, 1989). Il fait partie de la famille des halogènes comme le brome, l'iode et le fluor. A concentration suffisante (1000 ml/m³ de Cl₂ dans l'air), le chlore gazeux provoque une asphyxie fatale (Beaudry, 1984). C'est le premier gaz de combat utilisé lors de la guerre mondiale 1914. Quelques caractéristiques physiques du chlore gazeux sont rassemblées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Quelques caractéristiques du chlore gazeux (Tchobanoglous et al., 2003).

Propriété	Unité	Chlore (Cl ₂)
Masse moléculaire	g	70.91
Température de liquéfaction	°C	-33.97
Masse volumique (0 °C et 1 atm)	Kg/m ³	3.213
Densité comparée à l'air (0 °C et 1 atm)	-	2.486
Température critique	°C	143.9
Pression critique	K Pa	7811.8
Solubilité dans l'eau à 15.5 °C	g/l	7.0

II.2.2 Propriétés chimiques du chlore.

II.2.2.1 Le chlore gazeux.

L'introduction du chlore gazeux dans l'eau conduit à son hydrolyse, il se forme rapidement l'acide hypochloreux (HOCl) (Ellis, 1991).



La constante d'hydrolyse K_h de cette réaction est la suivante :

$$K_h = \frac{[\text{HClO}] [\text{Cl}^-] [\text{H}^+]}{[\text{Cl}_2]} = 4.5 \times 10^{-4} (\text{mole} / \text{l})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} .$$

L'acide hypochloreux est un acide faible qui s'ionise facilement en milieu aqueux de la façon suivante : $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$.

La constante d'ionisation de cette réaction s'écrit :

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HClO}]} = 3 \times 10^{-8} (\text{mole/l}) \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

La forme du chlore présent dans l'eau est fonction du pH comme le montre bien la figure 12. Lorsque le pH est supérieur à 3, l'eau ne peut pas contenir le chlore sous forme Cl_2 . Le chlore se trouve sous forme d'acide hypochloreux. A pH compris entre 5 et 10 l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite OCl^- coexistent telle que la concentration en OCl^- augmente avec le pH (Welté et Durand, 2002 ; Rejsek, 2002).

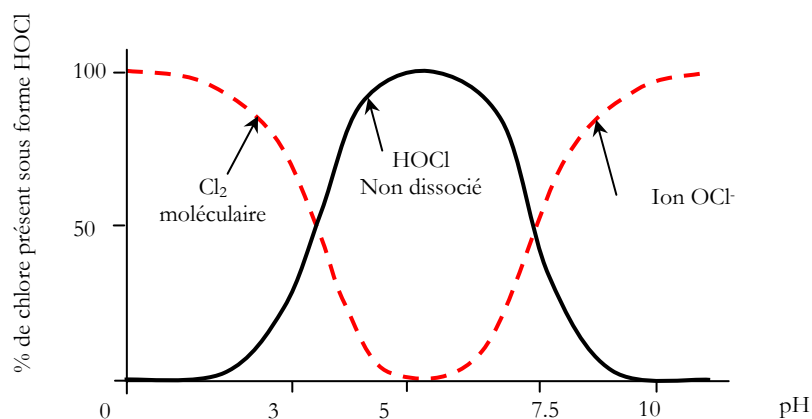


Figure 12 : Les différentes formes du chlore selon le pH de l'eau chlorée (Rejsek, 2002).

Sachant que l'oxydation chimique des eaux d'alimentation est effectuée généralement à un pH compris entre 5 et 7.5, on se trouve donc dans une gamme de pH favorisant la prédominance de HOCl qui est le véritable agent désinfectant. Son efficacité bactéricide est 40 à 80 fois supérieure à celle de l'ion ClO^- (Tchobanoglous et al., 2003). Lorsque le pH de l'eau traitée est largement supérieur à 8, il est préférable d'utiliser du bioxyde de chlore (ClO_2) et non du chlore en désinfection (Welté et Durand, 2002).

II.2.2.2 L'hypochlorite de sodium.

L'hypochlorite de sodium (NaClO) résulte de la réaction du chlore avec une solution alcaline (Nekrassov, 1969) : $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Comme le chlore gazeux, l'hypochlorite de sodium réagit rapidement dans l'eau pour former de l'acide hypochloreux suivant cette réaction : $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

On remarque que la différence principale concerne les produits secondaires. En effet, l'addition d'hypochlorite de sodium augmente le pH (Libère des ions OH^-), alors que l'addition de chlore gazeux abaisse le pH (Libère des ions H^+) (Faujour, 1978 ; Desjardins, 1997).

Sous forme de solution, l'hypochlorite de sodium est appelé eau de javel. Il est formé d'un mélange d'hypochlorite de sodium (NaClO) et de chlorure de sodium (NaCl) en solution dans l'eau avec de faibles quantités d'hydroxyde de sodium pour stabiliser la solution. Cette solution est définie par son degré chlorométrique. Une solution à 1° chlorométrique contient une masse de chlore de $71/22.4=3.17$ g/l (Cardot, 1999).

II.2.3 Pratique de la chloration.

On pratique la chloration de diverses façons selon la qualité de l'eau à traiter et les objectifs à réaliser : (Beaudry, 1984 ; Rejsek, 2002)

- Quant à l'endroit d'injection, le chlore peut être utilisé en début de traitement afin de détruire les microorganismes vivants (algues) et d'oxyder des molécules organiques ou minérales ou en fin de traitement dans le but de désinfection.
- Quant à l'importance du dosage du chlore, on peut pratiquer une chloration simple en vue de maintenir une certaine concentration résiduelle en chlore dans le réseau ou une chloration au point critique qui vise à assurer l'oxydation de contaminants réducteurs et la destruction de l'ammoniac et des chloramines.

Dans tous les cas, la mise en œuvre de la chloration est étroitement liée au principe du $C \times T$, c'est à dire, le maintien d'un résiduel de chlore désigné par C pendant un temps T (Cardot, 1999).

En ce qui concerne le stockage du chlore, le chlore gazeux est stocké dans des bouteilles en acier de 30 à 50 kg ou des tanks de 500 à 1000 kg, à l'état liquide sous une pression de 5 bars. Quant à l'eau de javel, elle peut être livrée par containers, doit être stockée dans des cuves plastiques à l'intérieur d'un cuvelage étanche de rétention et à l'abri de la lumière (Tchobanoglous et al., 2003).

II.2.4 Dosage du chlore résiduel.

Il existe de nombreuses méthodes de dosage du chlore résiduel, différentes dans leur sensibilité et leur spécificité. Les plus couramment utilisées sont la mesure colorimétrique à la DPD, la mesure ampérométrique et la mesure volumétrique ou iodométrique. Cette dernière reste la méthode de base pour le dosage du chlore total des eaux traitées et du chlore actif d'une eau de javel. Ce dosage comporte deux étapes : (Rejsek, 2002)

- En premier lieu, le dichlore va agir, à pH de 3-4, sur l'iodure de potassium en excès, selon la réaction suivante : $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Cl}^- + 2\text{K}^+$.
- Le diiode formé est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium selon la réaction suivante : $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{Na}^+$.

II.3 Action désinfectante du chlore.

Pour préserver la santé du consommateur, l'eau distribuée doit être dépourvue de tout germe pathogène constituant un risque microbiologique infectieux. Cet impératif nécessite l'emploi d'un désinfectant énergique et puissant comme le chlore. Le mode d'action du chlore sur les microorganismes est dû principalement à une réaction chimique d'oxydoréduction. Cependant, les sites d'action de cet oxydant dépendent de la nature du microorganisme et de sa structure chimique (Boisdon, 1995). En effet, le chlore pourra avoir une action destructrice directe sur la structure de la cellule vivante, mais cela à des doses résiduelles élevées. De même, la pénétration du chlore dans la cellule et son action sur les constituants cellulaires permet l'inactivation du microorganisme (Deguin, 1996 ; Bourbigot, 1996).

La cinétique de la stérilisation des germes est ainsi gouvernée, d'une part par la vitesse de diffusion des molécules oxydantes à travers la membrane cellulaire et d'autre part par la dénaturation de molécules vitales à l'intérieur de la cellule (Block, 1982). L'efficacité de la désinfection dépend alors de trois paramètres :

- Le potentiel d'oxydoréduction de la solution : L'augmentation du potentiel redox permet de diminuer le temps nécessaire pour détruire les microorganismes et d'accélérer la cinétique de leur inactivation (Lund, 1963).
- La charge électrique de la molécule oxydante : La charge négative gêne l'approche de la molécule oxydante des microorganismes eux aussi chargés négativement à pH voisin de la neutralité. Inversement la forme oxydante chargée positivement est plus réactive (Cramer et al., 1976).
- La diffusion de l'oxydant au sein du microorganisme : Le transfert des formes oxydantes au travers des différentes enveloppes limitant la bactérie ou le virus conditionne très nettement l'efficacité de la désinfection (Block, 1982). D'une manière générale, l'espèce non dissocié HClO traverse plus facilement que l'espèce dissocié OCl⁻ à cause de sa faible taille moléculaire (Lauburch, 1964 ; Garnerone et al., 1982 ; Roubaty, 1988). La valeur du pH de l'eau a donc une grande importance sur l'efficacité de la désinfection au chlore : celle ci est plus efficace à pH acide ou neutre (Butterfield et al., 1943 ; Jarrol et al., 1981 ; Rizet et al., 1986).

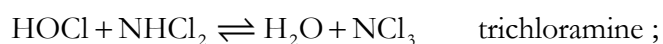
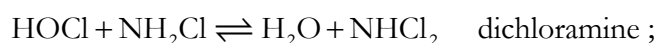
Dans la pratique, l'effet germicide du chlore est influencé par les substances réductrices contenues dans l'eau. Il est alors nécessaire de tenir compte de la demande chimique en chlore avant de décider de la concentration optimale de chlore à appliquer pour la désinfection proprement dite (Cheval, 1982). On doit donc assurer, la demande de chlore de l'eau avec un léger excès résiduel (0.1 à 0.5 mg/l). Ce résiduel présente un pouvoir rémanent important et empêche tout développement de microorganismes à condition que cela ne produise pas un goût ou une odeur de chlore dans l'eau traitée (Merlet, 1986 ; Rejsek, 2002).

II.4 Action du chlore sur les constituants minéraux de l'eau.

Lors de la chloration, plusieurs composés minéraux présents dans les eaux réagissent avec le chlore, tels que le fer, les sulfures, les nitrites, les bromures, et en particulier l'azote ammoniacal (Doré, 1989).

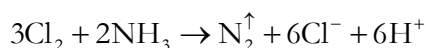
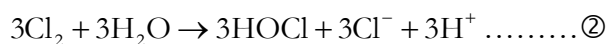
II.4.1 Azote ammoniacal.

En solution aqueuse, l'acide hypochloreux réagit rapidement sur l'azote ammoniacal pour former trois types de chloramines selon les réactions suivantes : (Saunier, 1976 ; Ellis, 1991).



Ces réactions dépendent du pH du milieu, de la température, du temps de réaction et du rapport initial chlore/ammoniac. En général, ce sont les monochloramines et les dichloramines qui prédominent et ont un certain pouvoir oxydant et désinfectant. Elles constituent en effet ce que l'on appelle le chlore actif combiné.

En présence d'un excès de chlore, la réaction globale conduit à la dégradation totale de l'azote ammoniacal (réaction ①). Notons que, si on prend en considération la réaction d'hydrolyse du chlore dans l'eau (réaction ②), nous pouvons écrire :



Cette réaction globale implique la consommation de 3 moles de chlore pour 2 moles d'azote ammoniacal, ce qui correspond à un rapport molaire $\text{Cl}_2/\text{NH}_3=1.5$ et à un rapport massique $\text{Cl}_2/\text{NH}_3=7.6$. Le point correspondant à cette dégradation totale de l'azote ammoniacal est appelé point critique ou Break-point (Doré, 1989).

Dans le domaine de traitement des eaux, la courbe représentant la relation entre le dosage de chlore et le chlore résiduel total est connue sous la dénomination de courbe de Break-Point. Cette courbe peut être décomposée en quatre zones (figure 13). Elle permet de vérifier l'oxydation totale de l'azote ammoniacal (Tchobanoglous et al., 2003).

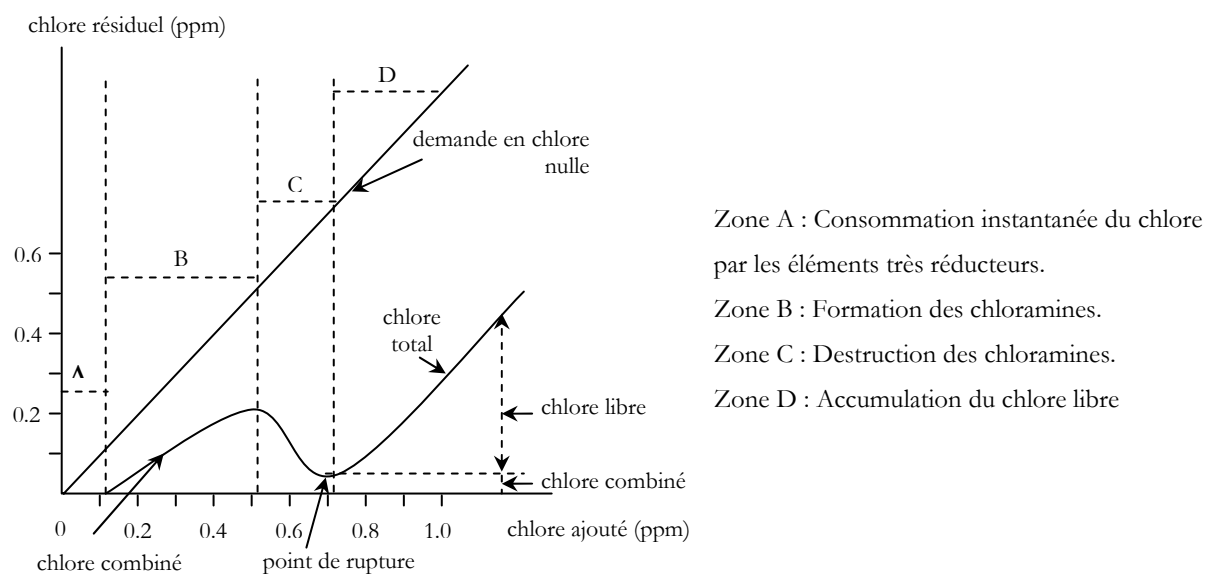
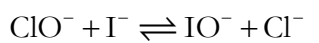
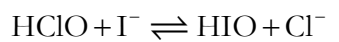
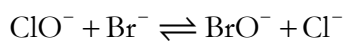
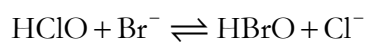


Figure 13 : Courbe de Break-point d'une eau naturelle (Doré, 1989).

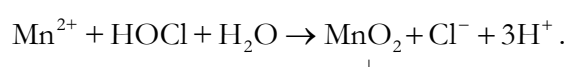
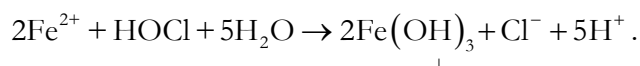
II.4.2 Ions bromures et iodures.

Les ions iodures se trouvent dans les eaux naturelles à des très faibles concentrations, tandis que les ions bromures se rencontrent à des taux très variables. En présence du chlore, les bromures et les iodures s'oxydent facilement en iode et en brome, ces entités présentent un comportement similaire à celui du chlore. Ils réagissent en combinaison avec le chlore sur les composés organiques pour conduire aux composés organobromés et organoiodés (Merlet, 1986 ; Legube, 1996). Les réactions susceptibles de se produire sont les suivantes : (Doré, 1989)



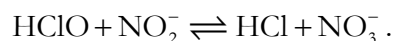
II.4.3 Fer et Manganèse.

Le chlore est utilisé comme oxydant puissant pour déferriquer et démanganiser les eaux naturelles. En sa présence les espèces solubles Fe^{2+} et Mn^{2+} se transforment en composés insolubles, éliminés ensuite par filtration. Knocke et al. (1990) ont remarqué que l'ion ferreux est oxydé en quelques secondes par le chlore libre à $\text{pH}=6$ et à $25\text{ }^\circ\text{C}$, alors que seulement 10 % de Mn^{2+} a été oxydé après 120 min à $\text{pH}=8$. Les réactions impliquées sont les suivantes : (Doré, 1989)

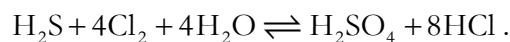
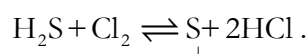


II.4.4 Nitrites et sulfures.

Les nitrites peuvent être présents dans les eaux à potabiliser ou apparaître comme des composés transitoires lors de l'oxydation biologique de l'azote ammoniacal. Pour leur élimination, les nitrites devront être oxydés en nitrates (Rejsek, 2002). En utilisant le chlore, cette oxydation se produit selon la réaction suivante : (Doré, 1989)



Quant aux sulfures, le chlore détruit l'hydrogène sulfuré contenu dans les eaux et générateur de mauvaises odeurs, en le précipitant sous forme de soufre élémentaire ou pour former de l'acide sulfurique suivant les réactions : (White, 1972)



II.4.5 Cyanures.

Les cyanures sont des éléments toxiques provenant d'un certains nombre d'effluents industriels surtout ceux du traitement de surface des métaux et de galvanoplastie. On trouve des cyanures simples de sodium ou de potassium et des cyanures complexes de métaux lourds (Faujour, 1978 ; Doré, 1989). Avec l'hypochlorite de sodium, on a la réaction suivante : (Degrémont, 1989).



II.5 Action du chlore sur les composés organiques azotés.

Il existe trois modes d'action du chlore sur les molécules organiques. On peut citer l'oxydation des fonctions réductrices ou réduites, l'addition sur des liaisons insaturées et des substitutions électrophiles (Cardot, 1999). Ces dernières conduiront à la formation de composés organohalogénés dont les plus connus sont les trihalométhanés (THM). Notons que depuis la mise en évidence, au milieu des années 70, de la présence de trihalométhanés dans les eaux d'alimentation, de nombreuses études ont cherché à détecter une activité génotoxique dans des extraits d'eau potable (Le curieux et al., 1996). C'est en 1982 que l'équipe de Bull démontre pour la première fois l'existence d'une activité mutagène dans un concentrât d'eau d'alimentation (Bull et al., 1982). Les travaux de Meier (1988), Cotruvo et Regelski (1989) et Morris et al. (1992) ont ensuite montré que les sous produits de chlore pouvaient présenter une activité mutagène et/ou cancérigène.

A cet aspect, plusieurs recherches ont été effectuées sur la chloration des substances humiques qui sont généralement responsables de la formation des trihalométhanés (Owen et al., 1995 ; Gainer et Garret, 1996 ; Reif et al., 2000). Mais la réactivité du chlore vis-à-vis de substances particulières a été assez peu étudiée. Les composés organiques azotés dans l'eau sont à considérer plutôt comme un cas particulier des matières organiques ; on connaît encore relativement mal leur évolution au travers des différentes étapes de traitement à cause de l'absence d'une méthode d'analyse fiable (Houel et al., 1982).

II.5.1 Chloration des substances humiques.

Le chlore et ses dérivés peuvent réagir avec les substances humiques constituées principalement d'acides humiques et d'acides fulviques. Cette réactivité se traduit par une forte demande en oxydant, une diminution de la couleur et la formation de nombreux produits chlorés et non chlorés dont les plus identifiés sont le chloroforme, les acides dichloroacétiques (DCA) et trichloroacétiques (TCA) capables d'induire des effets sur la santé (Norwood et al., 1987 ; Page et al., 2002). La formation de ces composés est influencée par plusieurs facteurs tels le taux de chloration (Croué, 1987 ; Doré, 1989), le pH du milieu (Reckhow, 1984 ; Merlet, 1986), le temps de contact (Croué, 1987 ; Jadast-Hecart, 1989 ; Ivancev-Tumbas et al., 1999) ; et la température (Noack et Doerr, 1978 ; Oliver, 1980 ; Galapate et al., 1999).

Les substances humiques possèdent des sites potentiellement réactifs avec le chlore et constituent de fait les précurseurs majoritaires des composés organohalogénés (TOX) et des THM (Reckhow, 1984 ; Achour, 1992), ces derniers sont des composés mutagènes et cancérigènes (Kuivinen et Johnson, 1999 ; Taha, 2000 ; Takanachi et al., 2001).

II.5.2 Chloration des acides aminés.

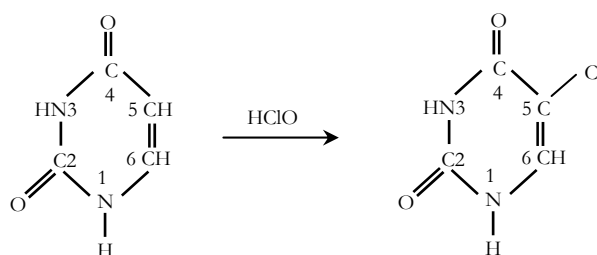
De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de l'action du chlore sur les acides aminés. Ainsi les travaux de Kantouch et Abdel-Fatah (1971), Stambro et Smith (1979) ont montré que les acides aminés sont oxydés rapidement par le chlore et que plusieurs sous-produits sont observés. Cependant, Dossier-Berne et al. (1996) notent que les acides aminés présents dans les eaux sous forme combinée réagissent lentement vis-à-vis du chlore, contrairement aux acides aminés libres très réactifs. De Laat et al. (1982) indiquent que la demande en chlore est de l'ordre de 2 moles par fonction $-NH_2$ pour les acides aminés aliphatiques, toutefois, cette valeur est beaucoup plus importante pour les aminoacides qui présentent un cycle aromatique activé par un groupement donneur d'électrons. De même, Hureiki (1993) a montré que la demande en chlore sur 72 heures varierait de 2.5 à 16.5 mg Cl_2 /mg C dans le cas d'acides aminés libres, et de 2.5 à 4 mg Cl_2 /mg C dans le cas d'acides aminés combinés. Cette réactivité est largement influencée par le pH du milieu.

D'après Jadas-Hécart (1989) et Agbekodo (1994), les acides aminés seraient à l'origine de 20 à 30 % du potentiel total de demande en chlore d'une eau traitée. En ce qui concerne les produits de chloration, les travaux (Pereira et al., 1973 ; Le Cloirec-Renaud, 1984 ; Stambro et Smith, 1979 ; Alouini et Seux, 1987) confirment la formation d'aldéhyde et d'ammoniaque d'une part, et mettent en évidence la formation de nitrile d'autre part.

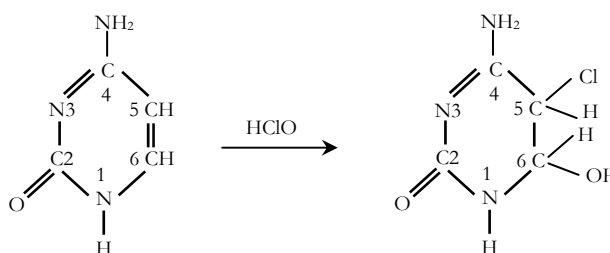
II.5.3 Chloration des bases puriques et pyrimidiques.

Nous avons vu dans le premier chapitre que les bases puriques et pyrimidiques sont des hétérocycles azotés intervenant dans la structure des constituants cellulaires. Les bases pyrimidiques sont constituées par un hétérocycle insaturé à six centres tandis que les bases puriques possèdent un hétérocycle à cinq centres accolé à un hétérocycle à six centres. Ces deux types d'hétérocycles présentent un caractère aromatique (Doré, 1989). L'action du chlore sur les bases puriques et pyrimidiques se manifeste donc par trois types de réactions :

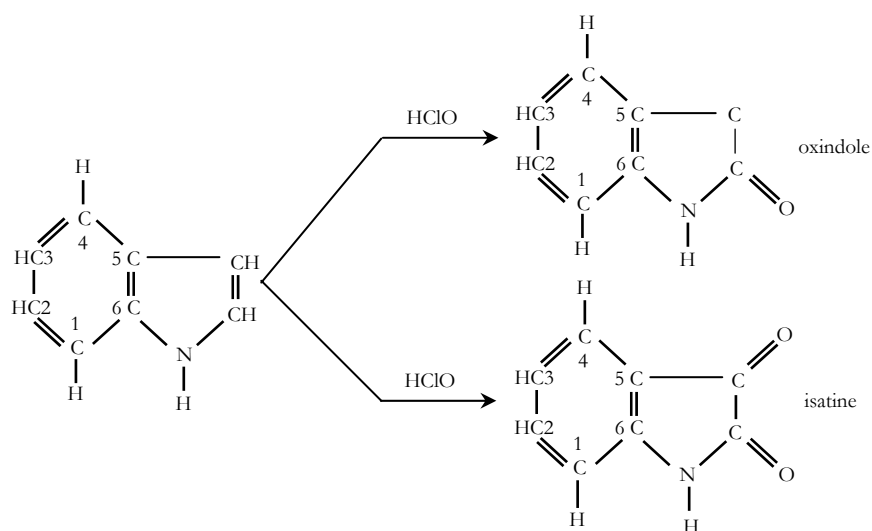
- Des réactions de substitution : de telles réactions ont été mises en évidence dans la chloration de l'uracile avec formation de chloro-5uracile (Gould et Hay, 1982).



- Des réactions d'addition avec formation de chlorhydrine : (Doré, 1989)



- Des réactions d'oxydation, c'est le cas de l'indole : (Doré, 1989)



Plusieurs travaux ont été réalisés sur la chloration des bases puriques et pyrimidiques (Patton et al., 1972 ; Hoyano et al., 1973 ; Dennis et al., 1979 ; Gould et Hay, 1982 ; Shang et al., 2000). Ils ont montré que les bases pyrimidiques sont très réactives vis-à-vis du chlore, elles consomment facilement l'oxydant en solution diluée avec formation d'un mélange complexe de composés, selon des réactions de substitution ou de rupture de l'hétérocycle. Cependant, les bases puriques tendent à être résistantes à la chloration dans le milieu aqueux (Doré, 1989 ; Gillian et al., 1988). Gould et Hay (1982) observent que le produit majoritaire formé lors de la chloration de l'uracile est le chloro-5uracile, et que le pH du milieu et le taux de chloration influent sur la réaction.

Quant à la chloration de la cytosine, elle est tout à fait compliquée au regard à ses interactions avec le chlore. Cette complexité est due à la présence de la fonction amine libre portée par la cytosine, ce qui conduit à la formation de chloramines stables (Gould et Hay, 1982 ; Doré, 1989). Cependant, plusieurs produits de chloration peuvent être formés tels que les chloro-1 et 3 cytosine et 3,5 dichlorocytosine. Le degré d'avancement de la réaction est fonction du taux de chlore appliqué et du pH du milieu (Gillian et al., 1988).

En ce qui concerne l'adénine et la thymine, les travaux (Patton et al., 1972 ; Bernofsky, 1990 ; whiteman et al., 1997 ; Masuda et al., 2001) rapportés par Suzuki et al. (2002) indiquent que la réaction de l'acide hypochloreux avec ces bases azotées conduit à la formation de plusieurs dérivés chlorés tels que le chloro-5thymine et le chloro-8adénine ainsi qu'à des chloramines organiques azotées. Tandis que la réaction de la guanine avec l'acide hypochloreux était très compliquée.

Par ailleurs, plusieurs expérimentations ont prouvé que les acides nucléiques des bactéries sont modifiées par les oxydants ayant diffusé au travers des enveloppes cellulaires. Les bases puriques et surtout pyrimidiques y sont particulièrement sensibles (Prat et al., 1968 ; Scott, 1975). De même Dennis et al. (1979), Olivieri et al. (1975), Roy et al. (1981), ont prouvé que l'acide nucléique du poliovirus était plus sensible au chlore que les protéines de la capsid et que la rupture de la capsid sous l'effet du chlore ne libérait qu'un acide nucléique dénaturé (O'Brien et Newman, 1979).

II.5.4 Effet de la minéralisation sur la demande en chlore.

Dans un milieu aqueux, le chlore donne lieu à un ensemble de réactions chimiques compétitives avec les micropolluants organiques et minéraux, en particulier, les ions bromures et l'ammonium (NH_4^+) (Merlet et al., 1982 ; Merlet, 1986). Ainsi, la présence de certains métaux tels le fer et le manganèse soit en solution, soit combinés à d'autres substances chimiques peut encore compliquer la réaction du chlore avec les constituants de l'eau (Knocke et al., 1990). Il faut également souligner que les études concernant ce sujet sont peu nombreuses. Néanmoins, diverses études ont été élaborées, au sein du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface LARHYSS à l'université de Biskra, pour mettre en évidence l'influence du paramètre minéralisation sur le processus de chloration.

Guergazi (1998), Achour et al. (2002) et Achour et Guergazi (2002), notent que la minéralisation totale n'est pas le seul paramètre à prendre en considération mais plutôt sa composante et ses principaux constituants. Ces mêmes études ont pu montrer que la dureté permanente (TH-TAC) liée généralement aux chlorures et aux sulfates a un effet inhibiteur de la réaction de chloration des composés organiques testés, tandis que la présence des bromures et d'azote ammoniacal provoquant une élévation des potentiels de consommation du chlore par les substances humiques. Achour et al. (2002) ont également montré que des composés organiques aromatiques simples substitués par des fonctions phénols ou azotées (phénol, résorcinol, aniline, uracile), des acides aminés (alanine, tyrosine, phénylalanine) ainsi que des substances humiques d'origine commerciale (humate de sodium) ou naturelle (acide fulvique), présentent une réactivité importante vis-à-vis du chlore en milieux minéralisés. Cette réactivité a semblé fortement dépendre des proportions relatives en éléments minéraux promoteurs ou inhibiteurs.

Toutefois, la chloration des acides aminés en présence de sels minéraux peut induire la formation de produits différents, soit par complexation des composés minéraux avec l'acide aminé, soit par combinaison avec les produits de la chloration de ces substances (Guergazi et Achour, 2004). Par ailleurs, la réactivité des S.H reste importante en présence des sels métalliques (Fer et Manganèse). Cette réactivité peut varier en fonction de la nature du métal (Achour et Guergazi, 2003). De plus, l'étude (Achour et Guergazi, 2002) sur la chloration des eaux de surface du sud Algérien, fortement minéralisées, a permis de vérifier que leur réactivité était directement liée à leur caractéristiques physicochimiques et que la présence d'ions bromures induit en particulier une formation plus importante des THM bromés.

En général, tous ces travaux ont confirmé l'écart entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées, ce qui a mis en exergue l'incidence de la minéralisation sur la réaction chlore/matière organique essentiellement durant la phase rapide de cette réaction.

II.6 Conclusion.

L'exigence d'absence de microorganismes pathogènes dans l'eau destinée à la consommation humaine nécessite la pratique d'une étape ultime de désinfection. Dans les filières de traitement d'eau potable, la barrière désinfectante est en générale assurée par l'utilisation des oxydants. Le réactif le plus communément utilisé est le chlore à cause de son efficacité, de son coût modique et surtout de son effet rémanent. L'utilisation du chlore a un double but, d'une part la désinfection de l'eau et d'autre part la neutralisation par oxydation de certains contaminants nuisibles. Lorsqu'on introduit le chlore dans une eau, on obtient des réactions avec certains produits organiques et minéraux contenus dans l'eau, ce qui augmente de façon significative la demande en chlore, réduit la quantité disponible pour contrôler les microorganismes et conduit à la formation de composés organohalogénés suspectés d'être toxiques.

En effet, les données de la littérature mettent en évidence la grande réactivité des composés organiques azotés étudiés vis-à-vis du chlore en particulier ceux aromatiques. L'action du chlore sur ces composés se manifeste par des réactions de substitution et/ou par un clivage du cycle aromatique par oxydation. Ainsi, la chloration des bases puriques et pyrimidiques induit la formation de produits aliphatiques et aromatiques notamment ceux de substitution tels que le chloro-5uracile, les chloro-1 et 3cytosine et le chloro-8adénine. La minéralisation des eaux marque son effet inhibiteur sur la réaction chlore/matière organique par les chlorures et les sulfates.

Notons enfin, que la réactivité des bases puriques et pyrimidiques entrant dans la composition des acides nucléiques des microorganismes est invoquée pour interpréter l'inactivation des germes pathogènes.

Conclusion à la première partie.

Au cours de ces deux chapitres nous avons présenté les principales données bibliographiques concernant les classes des composés organiques azotés susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles et leur réactivité vis-à-vis du chlore durant le traitement.

Les composés organiques azotés d'origine naturelle font partie du carbone organique dissous. Ils constituent un milieu très hétérogène qui peut être divisé en deux fractions. Une fraction humique (S.H) généralement réfractaire à la biodégradation et une fraction non humique (protéines, acides aminés, bases azotées,...) facilement biodégradable. Leur présence dans les eaux naturelles implique de nombreux problèmes du fait qu'elles sont responsables de certains risques sanitaires, de la prolifération des microorganismes dans le réseau de distribution et de l'augmentation de la demande en chlore. La réaction du chlore avec ces composés organiques peut conduire à la formation de composés organohalogénés notamment les THM.

L'ensemble des travaux confirme la réactivité des composés d'origine naturelle testés et indique la formation de plusieurs sous-produits dont la majorité n'est pas encore identifiée. Néanmoins, quelques composés de substitution ont pu être détectés lors de la chloration des bases puriques et pyrimidiques. Les éléments minéraux en présence peuvent influencer la réaction de chloration par le biais d'éléments inhibiteurs et réducteurs.

Les substances organiques azotées apparaissent donc comme un paramètre de choix pour évaluer la qualité d'une eau traitée, tant sur le plan de leur biodégradabilité que sur le plan de leur réactivité en chlore. Ainsi, la réactivité en chlore des bases puriques et pyrimidiques, permet de connaître le mode d'inactivation des microorganismes. Selon ce contexte, la seconde partie de notre travail aura pour but d'étudier la réactivité du chlore vis-à-vis de bases puriques et pyrimidiques dissoutes en eau distillée et en eaux minéralisées souterraines. Nous examinerons en particulier l'incidence de certains éléments minéraux prédominants dans les eaux algériennes.

DEUXIEME PARTIE
ETUDE EXPERIMENTALE

Introduction à la deuxième partie.

En se basant sur la bibliographie synthétisée dans la première partie de notre étude, le principal objectif de l'étude expérimentale présentée dans cette seconde partie est d'apporter une contribution à la connaissance de l'incidence de la minéralisation totale ainsi que des éléments minéraux spécifiques sur la chloration d'hétérocycles organiques azotés. Pour cette raison, nous avons examiné l'action du chlore, sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel), sur des bases puriques et pyrimidiques telles que la guanine, la cytosine et l'uracile présentes dans la structure des acides nucléiques (ADN et ARN) des organismes vivants. Cette contribution expérimentale sera présentée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation globale des modes opératoires suivis lors de nos essais expérimentaux et au cours desquels il a été nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'eaux utilisées comme milieux de dilution, préparer les solutions des composés organiques testés ainsi que les solutions mères des éléments minéraux et réaliser des essais de chloration pour des conditions opératoires bien définies.

Le second chapitre a pour but de présenter et discuter les résultats obtenus en eau distillée dopée en composés organiques. Au cours de nos essais, différents paramètres réactionnels sont variés (pH, temps de contact et taux de chloration) et leur influence sera observée au cours du suivi des consommations en chlore et de l'aromaticité des structures des composés étudiés.

Afin de comparer ces résultats à ceux que nous aurons pour des milieux de dilution minéralisés, nous avons examiné l'influence de certains éléments minéraux spécifiques sur les potentiels de consommation en chlore.

Le dernier chapitre de cette étude expérimentale a pour objectif d'observer la réactivité du chlore vis-à-vis des composés testés dans des milieux de dilution plus complexes que l'eau distillée. A cet effet, nous avons utilisé des eaux souterraines de minéralisation différente et qui sont les eaux de Youkous, d'Ifri, de Drauh et de Biskra.

Chapitre I

Procédure expérimentale.

I.1 Introduction.

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons de décrire les caractéristiques des réactifs et solutions utilisées ainsi que leurs modes de préparation. Nous présenterons également, les différentes méthodes analytiques qui nous ont permis de réaliser le suivi de nos essais. Enfin, les principales étapes de l'étude expérimentale seront exposées et permettront d'appréhender la méthodologie adoptée pour la réalisation de nos essais.

I.2 Préparation des solutions.

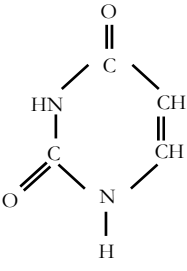
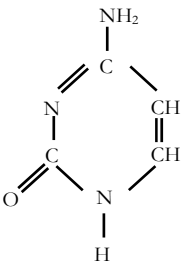
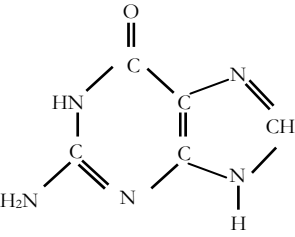
I.2.1 Solutions des composés organiques.

I.2.1.1 Choix des composés organiques testés.

Le choix des composés a été orienté sur des hétérocycles organiques azotés d'une grande importance biologique. Ce sont les bases puriques et pyrimidiques présentes dans la structure des acides nucléiques ARN et ADN des organismes vivants.

Pour notre étude, nous avons utilisé deux bases pyrimidiques (uracile, cytosine) et une base purique (guanine), produits commercialisés par Aldrich. Le tableau 5 précise la structure chimique et la masse molaire de ces composés.

Tableau 5 : Structure et masse molaire des bases puriques et pyrimidiques testées.

 <p style="text-align: center;">Uracile Masse molaire=112.09</p>	 <p style="text-align: center;">Cytosine Masse molaire=111.10</p>	 <p style="text-align: center;">Guanine Masse molaire=151.13</p>
---	--	---

I.2.1.2 Milieux de dilution.

Les solutions synthétiques de composés organiques (uracile, cytosine, guanine) sont préparées par dissolution dans différents milieux de dilution à une concentration molaire de 10^{-5} mole/l. Une solution mère de 10^{-2} mole/l de composé organique est préparée.

Les milieux de dilution sont l'eau distillée seule puis enrichie par des sels minéraux spécifiques et des eaux souterraines.

I.2.1.2.1 Eau distillée.

Nos expériences ont d'abord été conduites en eau distillée qui s'est caractérisée par une conductivité de $5 \mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH variant entre 5.68 et 6.7.

Quelques essais ont été réalisés en enrichissant l'eau distillée par des sels minéraux à base de chlorures, sulfates, bicarbonates, bromures et d'azote ammoniacal (Tableau 6). Une solution mère de chacun de ces éléments est préparée à une concentration de 20 g/l pour les chlorures, les sulfates et les bicarbonates, et à une concentration de 0.5 g/l pour les bromures et l'azote ammoniacal.

Tableau 6 : Eléments minéraux utilisés.

Eléments minéraux	Teneurs (mg/l)	Nature du sel
Chlorures (Cl^-)	0--1500	Chlorure de sodium NaCl
		Chlorure de magnésium $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$
		Chlorure de calcium $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
Sulfates (SO_4^{2-})	0--1500	Sulfate de sodium Na_2SO_4
		Sulfate de magnésium MgSO_4
Bicarbonates (HCO_3^-)	0--1000	Bicarbonate de sodium NaHCO_3
Bromures (Br^-)	0--2	Bromure de potassium KBr
Azote ammoniacal (NH_4^+)	0--2	Chlorure d'ammoniaque NH_4Cl

1.2.1.2.2 *Eaux souterraines.*

Afin d'apprécier l'influence de la minéralisation totale sur l'oxydation des composés organiques étudiés par le chlore, nous avons choisi de travailler sur quatre eaux de minéralisations différentes, toutes ces eaux sont destinées à la consommation. Elles sont exemptes initialement de matière organique et de chlore résiduel. Les eaux minéralisées sont :

- Deux eaux commercialisées moyennement minéralisées, l'une provenant de la région Hammamet de la wilaya de Tébessa, c'est l'eau de Youkous ; l'autre provenant de la région de Bedjaïa, est l'eau d'Ifri.
- Une eau relativement minéralisée, une eau de forage situé dans la région de Drauh (au Sud Est de la ville de Biskra).
- Une eau fortement minéralisée d'un forage situé à proximité de l'université de Biskra (EL Alia) et à une profondeur de 40 m.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux déterminées en laboratoire sont résumées dans le tableau 1 en annexe.

I.2.2 Solutions de chlore.

Elles sont utilisées sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO (eau de javel) d'environ 13° chlorométriques dilué dans l'eau distillée. Avant utilisation, cette solution est ramenée à pH=7.5 à 8 par addition d'acide chlorhydrique concentré HCl. Le chlore actif est donc présent sous forme d'un mélange d'acide hypochloreux HClO et d'ions hypochlorites ClO⁻. Son titre exact en g/l est régulièrement vérifié par la méthode iodométrique (Rodier, 1996) à l'aide de solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃, 5H₂O (N/10). La solution d'eau de javel est conservée à l'abri de la lumière.

I.3 Méthodes de dosage.

I.3.1 Dosage du chlore résiduel.

Le chlore résiduel est déterminé par la méthode iodométrique déjà décrite dans le deuxième chapitre de la partie bibliographique. Cette méthode qui implique un pH acide permet le dosage du chlore sous forme Cl₂. Les résultats correspondent donc à des équivalents oxydants (HClO, ClO⁻) que l'on exprime en mg/l. le chlore résiduel est calculé par :

$$Cl_{2\text{résid}} \text{ (mg/l)} = \frac{N_1 V_1}{V_2} .35,5.10^3$$

N₁ : Normalité de thiosulfate de sodium en équivalents gramme par litre.

V₁ : Volume de thiosulfate de sodium versé en ml.

V₂ : Volume de la prise d'essais (10 ml).

I.3.2 Suivi de l'aromaticité.

L'évolution de l'aromaticité des structures chimiques des bases azotées étudiées est suivie par la mesure de l'absorbance en ultra-violet dans les différents milieux de dilution. Ces mesures sont réalisées par un spectrophotomètre de type U.V-visible WPA light wave, le trajet optique étant de 1cm avec des cuves en quartz. Les longueurs d'onde utilisées sont présentées dans le tableau 7 et correspondent, pour chaque composé, au maximum d'absorbance.

Tableau 7 : Longueurs d'onde à l'optimum d'absorbance de bases azotées testées (Louisot, 1983).

Base azotée	Longueurs d'onde (nm)
Uracile	260
Cytosine	260
Guanine	240

Le pourcentage d'abattement en absorbance en U.V est exprimé par :

$$\text{Abatt \%} = \frac{\text{abs}_0 - \text{abs}_{\text{fin}}}{\text{abs}_0} \cdot 100$$

abs_0 et abs_{fin} représentent respectivement les absorbances initiales et finales en U.V.

I.3.3 Détermination des paramètres physico-chimiques des eaux.

Les méthodes analytiques utilisées sont décrites par Rodier (1996) et Tardat-Henry (1984) ou par les catalogues de l'appareillage utilisé.

- Le pH est mesuré par un pH-mètre digital (OP211/1). L'étalonnage de cet appareil est effectué avant chaque essai à l'aide des solutions tampons 4, 7 et 9.
- La conductivité a été mesurée en utilisant un conductimètre électrique de type «WEILHEIM LF 90 ».
- Le titre hydrotimétrique TH et le titre alcalimétrique complet TAC, sont déterminés respectivement par complexométrie à l'EDTA et par acidimétrie.
- Le dosage des éléments SO_4^{2-} et K^+ a été effectué par un photomètre du type « PALINTEST PHOTOMETR 5000 ».
- Le dosage de Mn^{2+} , Fe^{2+} , NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- , Br^- a été effectué par un photomètre du type « HANNA C100 Multiparameter ion specific meter ».
- Le dosage des chlorures Cl^- est réalisé par la méthode de Mohr.
- Le dosage de calcium Ca^{2+} est effectué par complexométrie à l'EDTA en présence de murexide.

- Le dosage du sodium Na^+ est réalisé par un photomètre à émission de flamme du type « JENWAY PFP7 » à une longueur d'onde $\lambda=589\text{nm}$. Le tableau 2 et la figure 1 en annexe, représentent l'étalonnage du sodium.
- Le dosage du fluor F^- a été effectué par potentiométrie grâce à une électrode spécifique aux ions fluorures « ELIT8221F55907 ». Le tableau 3 et la figure 2 en annexe représentent l'étalonnage du fluor.

I.4 Description des essais de chloration.

Nos essais ont porté sur des solutions synthétiques d'uracile, de cytosine et de guanine préparées à une concentration de 10^{-5} mole/l, dans des fioles de 200 ml. L'oxydation par le chlore est réalisée à une température ambiante (16 à 23°C), par ajout de microvolumes d'eau de javel dilué au 1/10. Après agitation, les fioles sont maintenues à l'obscurité.

Ce mode opératoire a été suivi afin de déterminer les consommations en chlore par les bases puriques et pyrimidiques testées. Le chlore consommé est déduit de la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré.

Au cours de ces essais, différents paramètres réactionnels ont été pris en compte, définis et variant comme suit :

- Taux de chloration molaire, $r=\text{masse molaire du chlore introduit}/\text{masse molaire de composé organique}$, variant de 0 à 20.
- Temps de contact, constant de 24 heures ou variable.
- pH constant ou variable de 4 à 9.
- Minéralisation variable du milieu de dilution des bases azotées.

Afin de mener à bien notre étude, différentes étapes expérimentales ont été nécessaires. La première étape s'est déroulée sur des solutions de composés organiques en eau distillée et a permis la détermination des potentiels de consommation en chlore ainsi que le suivi des cinétiques de la réaction chlore/base azotée.

L'évolution de l'aromaticité des composés organiques a été suivie par la mesure de l'absorbance en ultra-violet.

L'effet du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis des composés organiques a été examiné en ajustant le pH initial des solutions en eau distillée par des solutions tampons commerciales (pH=4, 7, 9). En eau minéralisée, le pH a été ajusté par ajout d'acide chlorhydrique (0.1N) ou de soude (1N).

L'influence de la minéralisation sur la consommation en chlore a fait l'objet de la seconde étape de notre étude expérimentale.

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur des solutions des bases azotées dissoutes en eau distillée et auxquelles nous ajoutons des teneurs variables en éléments minéraux précédemment décrits (chlorures, sulfates, bicarbonates, bromures, ammoniac), pris individuellement. Dans un second temps, les essais de chloration ont porté sur des solutions de composés organiques dissous dans des eaux souterraines de minéralisation variable (Eau d'Ifri, Eau de Youkous, Eau de Drauh, Eau de Biskra).

I.5 Conclusion.

Ce chapitre nous a permis de présenter la procédure expérimentale suivie pour la réalisation de nos essais en laboratoire. Nous avons ainsi décrit d'une part, la nature et la préparation des réactifs utilisés, les méthodes analytiques de dosage et d'autre part les différentes étapes intervenant dans les essais expérimentaux.

Chapitre II

Chloration des bases puriques et pyrimidiques en eau distillée.

II.1 Introduction.

L'objectif de cette première étape de l'étude expérimentale est d'examiner et interpréter la réactivité des bases puriques et pyrimidiques testées (guanine, uracile, cytosine) vis-à-vis du chlore. Les essais sont tous réalisés en eau distillée et différents paramètres réactionnels sont variés (pH, temps de contact et taux de chloration). Leur influence sera observée au cours du suivi des consommations en chlore et de l'aromaticité des structures étudiées.

Afin de mener à bien notre étude, nous avons étudié l'effet de la présence de quelques éléments minéraux spécifiques sur le devenir de la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique considérée.

II.2 Potentiels de consommation en chlore des bases azotées.

II.2.1 Résultats.

Les essais de chloration ont été réalisés sur des solutions synthétiques de composés organiques (10^{-5} mole/l) en eau distillée à un taux de chloration $r=20$, correspondant à une dose de chlore égale à 14.2 mg /l, et à pH=7. Après agitation, les fioles contenant les solutions chlorées sont maintenues à l'obscurité pendant 24 heures. Les demandes en chlore ou les potentiels de consommation en chlore (P.C.C) exprimés en mole de chlore consommé par mole de produit organique, sont rapportés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Potentiels de consommation en chlore de bases azotées en eau distillée.

Conditions expérimentales	P.C.C (moles Cl ₂ /mole de composé)		
	Uracile	Cytosine	Guanine
[Base azotée]= 10 ⁻⁵ mole/l, r=20, pH=7, Temps=24 heures.	13.50	14	15

Ces résultats montrent que les potentiels de consommation en chlore (P.C.C) sont importants et proches pour les trois bases azotées testées. Cependant, l'augmentation des potentiels apparaît dans l'ordre suivant (tableau 8) :

P.C.C (Uracile) < P.C.C (Cytosine) < P.C.C (Guanine).

Par ailleurs, la mesure de l'absorbance en U.V aux longueurs d'onde optima correspondantes pour chaque composé, nous a permis de constater une diminution de l'absorbance dans le cas des bases pyrimidiques (uracile, cytosine). Alors que, dans le cas de la base purique (guanine), nous remarquons une augmentation de ce paramètre. Les valeurs illustrées dans le tableau 9 présentent l'absorbance en U.V avant l'ajout du chlore aux solutions synthétiques (Abs₀) et après 24 heures de contact (Abs_{fin}) ainsi que l'évolution de l'aromaticité.

Tableau 9 : Evolution de l'aromaticité des bases azotées en eau distillée.

[Base azotée]=10⁻⁵ mole/l ; r=20 ; pH=7 ; Temps=24 heures.

Composé organique	Uracile	Cytosine	Guanine
	(λ=260 nm)	(λ=260 nm)	(λ=240 nm)
Abs ₀ (avant l'ajout du chlore)	0.120	0.094	0.066
Abs _{fin} (après l'ajout du chlore)	0.023	0.057	0.090
Evolution de l'aromaticité	Abattement 80.83 %	Abattement 39.36 %	Augmentation 26.27 %

II.2.2 Discussion.

Les résultats que nous avons obtenus lors de la chloration des bases puriques et pyrimidiques testées montrent la forte réactivité de ces composés organiques vis-à-vis du chlore. Ces fortes demandes en chlore peuvent s'expliquer par la structure aromatique stable de ces composés, ce qui leur donne une grande aptitude aux réactions de substitution. D'après Arnaud (1983) et Doré (1989), les réactions de substitution électrophile sont les plus caractéristiques de la chloration en série aromatique et la facilité avec laquelle elles se produisent est une particularité essentielle du caractère aromatique. En effet, la présence des électrons π délocalisés, fortement polarisables, confère au cycle une réactivité nucléophile, ce qui facilite l'attaque du noyau par des réactifs électrophiles.

Rappelons que, pour des pH égaux ou voisins de la neutralité, le chlore en solution est essentiellement sous la forme d'acide hypochloreux (HClO) en équilibre avec l'anion hypochlorite (ClO^-). Cette molécule est caractérisée par la polarisation de la liaison $\text{Cl}-\text{O}$ dans le sens $\text{Cl}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$. L'action du chlore sur les bases puriques et pyrimidiques peut donc se manifester par trois modes de réactions : réactions de substitution, d'addition et d'oxydation (Brezonik, 1994).

Cependant, les réactions de substitution sont les plus favorisées à cause de la forte réactivité de l'entité $\text{Cl}^{\delta+}$. Le bilan de ces réactions peut se schématiser par le remplacement d'un atome d'hydrogène du cycle par un atome de chlore. Pratiquement, le mécanisme des réactions de substitution suit trois étapes : (Lalande et Le Meur, 1997)

- Formation de l'électrophile à partir du réactif.
- Formation d'un intermédiaire réactionnel qui résulte d'une réaction d'addition électrophile entre l'électrophile et le composé aromatique.
- Obtention des produits de substitution.

De plus, la réactivité nucléophile et basique de ces hétérocycles azotés est due aussi au doublet libre (non partagé) de l'azote (Arnaud, 1983 ; Lalande et Le Meur, 1997) qui est probablement à l'origine de l'attaque électrophile initiale de la molécule de chlore. Nous devons signaler aussi que dans le cas de la guanine et la cytosine, la présence d'un cycle aromatique activé par un groupement donneur d'électrons ($-\text{NH}_2$) pourrait expliquer leur forte réactivité vis-à-vis du chlore. Car et comme connu (Pavlov et Téréntiev, 1975 ; Arnaud, 1983 ; Doré, 1989) le couple d'électrons libres de l'atome d'azote de ce substituant augmente la densité électronique du noyau, exalte sa réactivité et dirige les substitutions suivantes principalement vers les positions ortho et para.

Dans le domaine du traitement des eaux, peu d'études ont été réalisées sur la chloration des bases pyrimidiques. De même, les études concernant la réactivité des bases puriques sont très limitées. En général, l'objectif principal des études réalisées sur ce sujet était surtout l'identification des produits chlorés formés par les méthodes spectroscopiques ou par les analyses chromatographiques. Ceci a rendu l'interprétation de nos résultats très difficile étant donné le manque d'informations sur les mécanismes de réactions ainsi que l'influence de certains paramètres réactionnels tels que le pH, temps de contact, taux de chloration, etc.

Toutefois, les travaux de Watts et al., Gould et Hay (1982), Doré (1989), Henderson et al. (1999), Jiang et al. (2003) ont montré la réactivité importante de l'uracile ainsi que la formation de plusieurs produits de chloration dont la chloro-5 uracile était la plus identifiée et la plus répandue. La formation du chloroforme était aussi signalée par Shang et al. (2000).

Par ailleurs, les auteurs Patton et al. (1972), Gillian et al. (1988), Shang et al. (2000), Suzuki et al. (2002) s'accordent sur le fait que la consommation du chlore par la cytosine conduit à la formation de divers produits chlorés de substitution tels que la chloro-5 cytosine, chloro-3 cytosine, dichloro-3,5 cytosine et les chloramines organiques.

Pour ce qui est de la guanine, les études qui ont été réalisées sur sa chloration sont très limitées, probablement à cause de sa complexité (Hayatsu et al., 1971 ; Hoyano et al., 1973). Selon Doré (1989), la prévision de la réactivité et la nature des produits de chloration dans le cas des molécules complexes à plusieurs noyaux aromatiques et plusieurs substituants, devient plus compliquée par rapport aux composés monocycliques monosubstitués. Cependant, tous les résultats disponibles dans la littérature concernent la chloration de la guanine sous forme de nucléoside (guanine+sucre). C'est ainsi que Masuda et al. (2001) ont indiqué la réactivité de la guanosine (guanine+ribose) vis-à-vis de l'acide hypochloreux, comme ils ont pu détecter les produits chloro-8 guanosine et 8-oxo-guanosine. Toutefois, Suzuki et Ohshima (2002), Suzuki et al. (2002) ont pu identifier le chloro-8 désoxyguanosine et le 8-oxo-désoxyguanosine lors de la chloration de la désoxyguanosine (guanine+désoxyribose).

Il faut noter que, tous les travaux précités indiquent la formation de divers produits de chloration qu'ils soient aromatiques ou aliphatiques. Mais, actuellement, la plus part de ces produits n'ont pas pu être caractérisés par les méthodes d'identification mises en œuvre.

Il paraît important aussi de signaler que, des travaux antérieurs (De Laat et al., 1982 ; Doré, 1989 ; Guergazi, 1998 ; Achour et Guergazi, 2002) avaient pu également mettre en évidence que les composés aromatiques simples (phénol, resorcinol, aniline) étaient très réactifs vis-à-vis du chlore. Ainsi, plusieurs auteurs cités par Doré (1989) et Guergazi (1998) ont expliqué la grande réactivité des substances humiques, principaux précurseurs de THM, par la présence de noyaux aromatiques (phénols, acides aminés, etc.) dans leur structures.

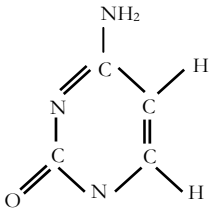
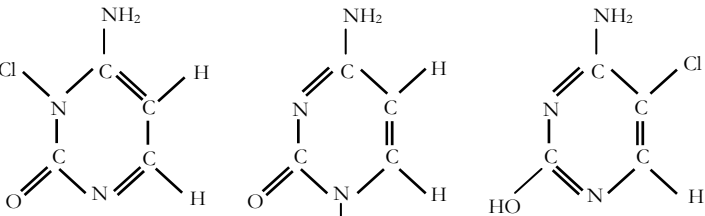
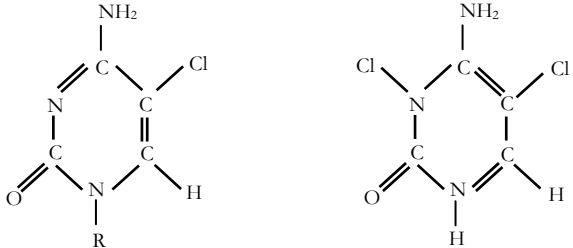
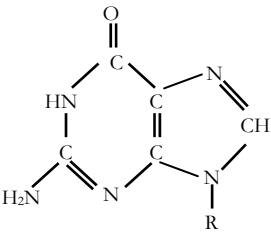
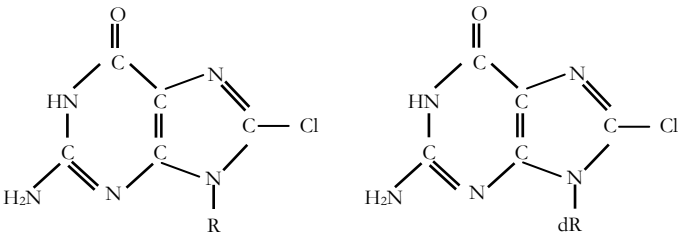
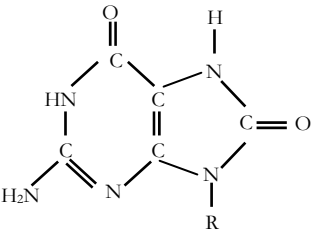
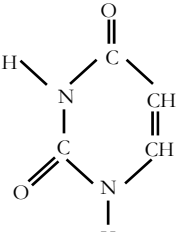
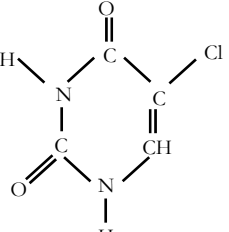
L'évolution de l'absorbance en U.V des composés organiques testés après 24 heures de la chloration met en exergue la grande réactivité de ces composés vis-à-vis du chlore et donne un aperçu sur les mécanismes de réactions. Pour l'uracile, nous avons constaté que l'abattement de l'absorbance dans l'ultraviolet est important, de l'ordre de 80.83 %. Cet abattement s'explique tout à fait par la grande réactivité du chlore sur les structures aromatiques, ce qui implique la disparition d'une large fraction de cycles aromatiques et l'apparition éventuelle de composés aliphatiques dus probablement à la rupture de l'hétérocycle.

Pour ce qui est de la cytosine, l'abattement de l'aromaticité est de l'ordre de 39.36 %.il est moins important que celui de l'uracile bien que la cytosine est plus réactive. Ceci implique que la plupart des produits formés sont aromatiques absorbant à la longueur d'onde choisie ($\lambda=260$ nm). Certains auteurs (Gould et Hay, 1982 ; Doré, 1989 ; Shang et al., 2000) expliquent ce phénomène par la prédominance des réactions de substitution sur celles d'oxydation d'une part et par la formation de chloramines organiques très stables d'autres part. Nos résultats sont en accord avec les données de la littérature (Hayatsu et al., 1971 ; Patton et al., 1972 ; Gould et Hay, 1982) qui indiquent que la chloration des bases pyrimidiques se manifeste par des réactions de substitution et par un clivage de l'hétérocycle.

Cependant, l'augmentation de l'absorbance en U.V dans le cas de la guanine peut être interprétée comme une absence de dégradation des cycles aromatiques due à une résistance à l'oxydation (Hoyano et al., 1973). Cette augmentation de l'U.V pourrait également être due à la formation de composés absorbant plus fortement à la longueur d'onde adoptée ($\lambda=240$ nm). Ce serait probablement des produits d'oxydation aromatiques chlorés ou de forme quinonique.

Le tableau 10 peut donner un aperçu de quelques produits de chloration des bases azotées testées, obtenus au cours de travaux antérieurs aux notres.

Tableau 10 : Principaux produits de chloration des bases azotées testées.

Composé	Produits identifiés	Référence
 <p>Cytosine</p>	 <p>Chloro-3cytosine Chloro-1cytosine Chloro-5cytosine</p>  <p>R=H, Ribose, désoxyribose Dichloro-3,5cytosine</p>	<p>Gillian et al. (1988)</p> <p>Henderson et al. (1999)</p>
 <p>Guanosine</p>	 <p>Chloro-8guanosine Chloro-8desoxyguanosine</p>  <p>8-Oxoguanosine</p>	<p>Suzuki et al. (2002)</p> <p>Masuda et al. (2001)</p>
 <p>Uracile</p>	 <p>Chloro-5uracile</p>	<p>Doré (1989)</p>

II.3 Influence du pH et du temps de contact sur les potentiels de consommation en chlore.

II.3.1 Résultats.

Nous nous sommes proposés d'observer la réactivité des bases azotées testées vis-à-vis du chlore sur les solutions synthétiques (10^{-5} mole de composé/l) en eau distillée, en considérant une gamme de pH entre 4 et 9 et pour un temps de contact de 24 heures. Nous avons également suivi la variation de la consommation en chlore (cinétiques) par les composés organiques en considérant trois pH (4, 7 et 9) pour un temps de contact variant entre 2 minutes et 4 heures. Par ailleurs, l'évolution de l'aromaticité est appréciée par le suivi de l'absorbance en U.V aux longueurs d'onde adoptées.

Les résultats regroupés dans le tableau 11 montrent que les potentiels de consommation en chlore restent toujours importants. Ils sont proches pour les trois bases azotées (uracile, cytosine, guanine) et sont de l'ordre de 12 à 15 mole de chlore/mole de composé, avec toutefois une légère augmentation en passant du pH=4 à pH=9.

Tableau 11 : Potentiels de consommation en chlore des bases azotées testées en fonction du pH en eau distillée.

[Base azotée] = 10^{-5} mole/l ; r=20 ; Temps=24 heures.

Composé organique	P.C.C (moles Cl ₂ /mole de composé)		
	pH= 4	pH= 7	pH= 9
Uracile	12.75	13.5	14
Cytosine	13.5	14	14.5
Guanine	13.5	15	15.25

Cependant, les cinétiques de consommation en chlore se présentent en deux étapes distinctes pour l'ensemble des composés testés et pour les pH (4, 7, 9) comme en témoignent les résultats de la figure 14. Une étape de consommation rapide au cours des premières minutes de la réaction suivie d'une étape de consommation lente qui peut se prolonger jusqu'à 24 heures.

Le tableau 12 présente quelques valeurs, parmi l'ensemble de points déterminés, concernant l'évolution des consommations en chlore.

Tableau 12 : Evolution de la consommation en chlore en fonction du temps et du pH en eau distillée.

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

Composé organique	P.C.C (moles Cl ₂ /mole de composé)											
	Uracile				Cytosine				Guanine			
Temps (min)	5	10	30	60	5	10	30	60	5	10	30	60
pH= 4	6.5	7	8	8	7	7.25	8	8	6	6.5	7.5	7.5
pH= 7	8.5	8.5	9.25	9.25	8	8.25	8.5	8.5	7.25	7.25	8.25	8.5
pH= 9	9	9.25	9.75	9.75	8.5	8.5	9.5	9.5	7.75	8	9.5	9.5

En parallèle, l'évolution de l'absorbance en U.V en fonction du temps de contact et à pH=7 montre une diminution en présence de l'uracile. Alors qu'elle augmente durant les premières 30 minutes, dans le cas de la cytosine, elle décroît ensuite pour tout le temps de contact considéré. Cependant, elle accuse une augmentation en présence de la guanine, comme il est exprimé par le tableau 13 et la figure 15.

Tableau 13 : Evolution de l'absorbance en U.V des bases azotées en eau distillée.

$$[\text{Base azotée}] = 10^{-5} \text{ mole/l}; r=20; \text{pH}=7.$$

Temps (min)	Absorbance en U.V				
	0	5	30	60	180
Composé organique					
Uracile ($\lambda=260$ nm)	0.12	0.022	0.016	0.015	0.015
Cytosine ($\lambda=260$ nm)	0.094	0.118	0.125	0.122	0.107
Guanine ($\lambda=240$ nm)	0.066	0.073	0.081	0.088	0.092

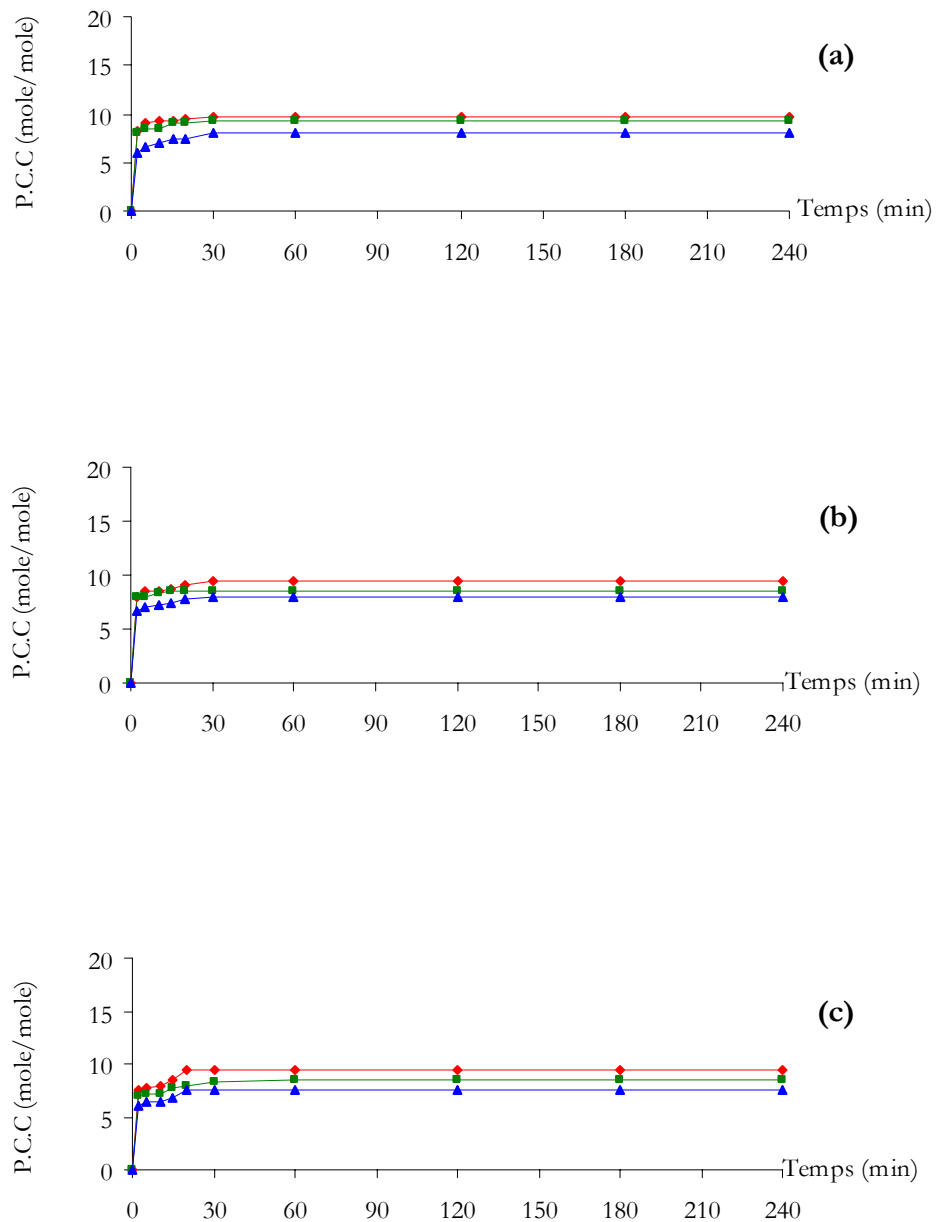


Figure 14 : Influence du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore par les bases azotées en eau distillée

(a) Uracile ; (b) Cytosine ; (c) Guanine.

(♦) pH=9 ; (■) pH=7 ; (▲) pH=4.

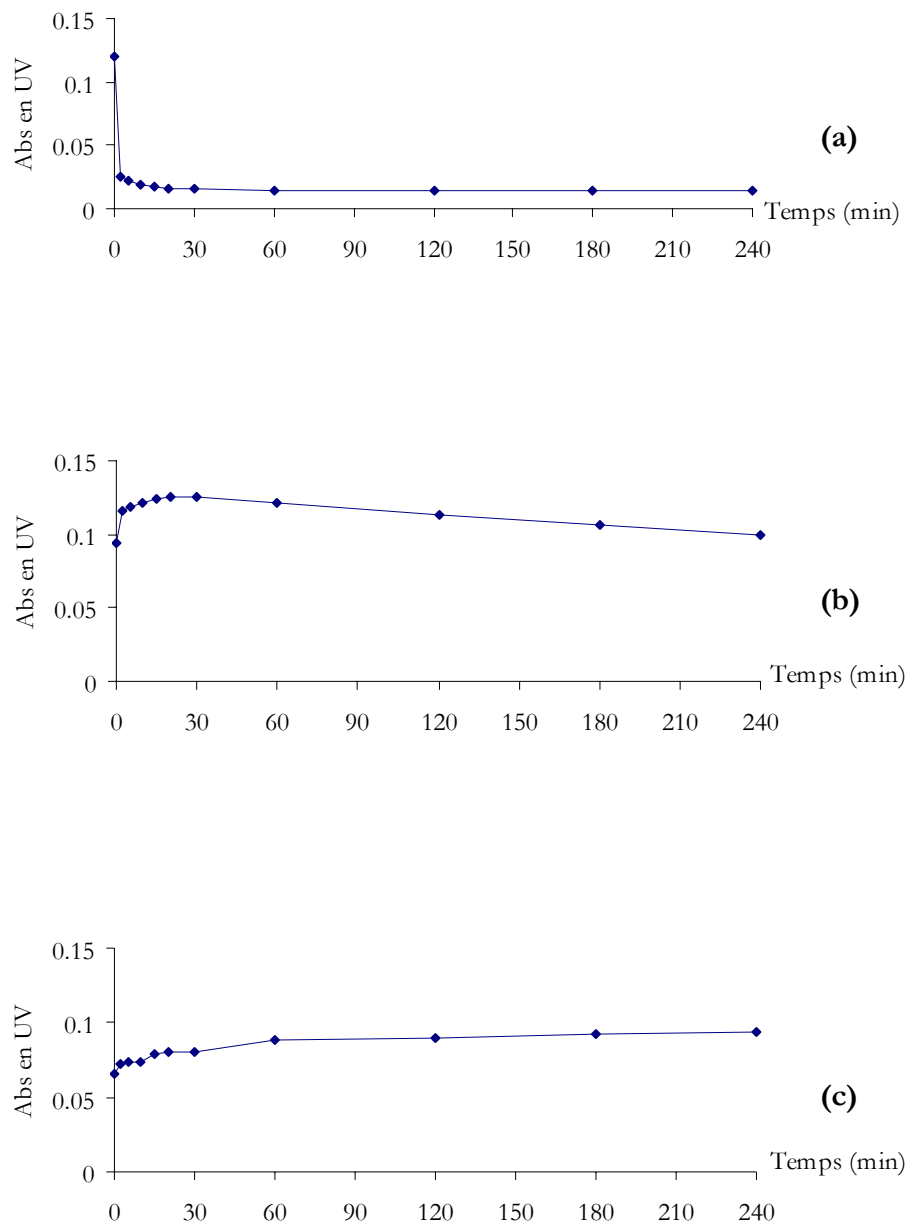


Figure 15 : Evolution de l'absorbance en U.V des bases azotées en fonction du temps en eau distillée.

$[Base\ azotée]=10^{-5}\ mole/l$; $pH=7$; $r=20$.

(a) Uracile ; (b) Cytosine ; (c) Guanine.

II.3.2 Discussion.

Au vu des résultats présentés, il semble que les trois composés organiques testés présentent généralement une bonne réactivité vis-à-vis du chlore quelque soit le pH du milieu. Toutefois, la réactivité maximale apparaît à pH basique, avec une augmentation des potentiels dans l'ordre suivant (cf. tableau 11) :

Potentiel à pH= 9 ≥ potentiel à pH= 7 > potentiel à pH= 4.

Notons que, le pH peut s'avérer un paramètre important dans la mesure où il conditionne la spéciation du chlore, l'état du substrat (protoné, neutre ou chargé négativement) et la dissociation des groupements fonctionnels dans la structure des composés organiques étudiés.

Suite à cette hypothèse, nos résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'en milieu acide la réaction est moins favorisée, bien qu'à ce pH le chlore est sous forme d'acide hypochloreux qui possède des propriétés oxydantes importantes. Ceci est confirmé par le fait que, l'atome de l'azote est protoné de telle sorte qu'il ne peut plus participer à la conjugaison avec les électrons du cycle, et qu'il en résulte une perte du pouvoir nucléophile du composé organique aromatique. De même, la protonation du groupement amine en milieu acide sous forme (NH_3^+) fait disparaître son effet donneur et activant (Arnaud, 1983 ; Doré, 1989 ; Lalande et Le Meur, 1997). Ceci rend la susceptibilité de la cytosine et la guanine aux attaques électrophiles plus faible. Par contre, en milieu basique la réaction est favorisée à cause de la dissociation du groupe hydroxyle, ce qui va créer un site potentiellement nucléophile ($-\text{O}^-$) et activer ainsi le cycle. A titre d'exemple, la figure 16 (Gillian et al., 1988), présentant la dissociation de l'acide hypochloreux et de la cytosine, peut expliquer les mécanismes cités ci-dessus.

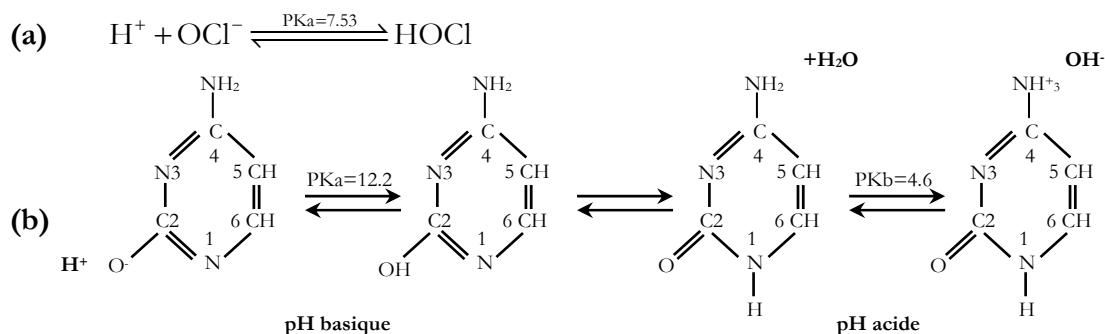


Figure 16 : Dissociation de (a) l'acide hypochloreux (b) la cytosine (Gillian et al., 1988).

Signalons que, malgré la faiblesse de la littérature scientifique dans ce domaine, les résultats que nous avons obtenus sont comparables à ceux établis par Gillian et al.(1988). Selon ce groupe de travail, le potentiel de consommation en chlore par la cytosine est due à l'abondance de la molécule HClO à pH neutre ou acide, et à l'activation du substrat, suite à la dissociation du groupe 2hydroxyle, à pH basique. Par ailleurs, Gould et Hay (1982) ont également indiqué la bonne réactivité de l'uracile à pH basique mais aussi la complexité du système chlore-cytosine. En ce qui concerne la guanine, bien que nos essais montrent que sa réactivité est semblable à celle de l'uracile et la cytosine aux différents pH, aucun résultat bibliographique n'est disponible pour confirmer nos résultats.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les résultats de plusieurs travaux (Croué, 1987 ; Doré, 1989 ; Guergazi, 1998 ; Achour et Guergazi, 2002) réalisés sur la chloration de quelques composés organiques aromatiques tels que le phénol, le résorcinol et l'aniline ont montré que les plus forts potentiels de consommation en chlore sont obtenus lorsque le chlore est essentiellement sous forme de HClO, c'est à dire à pH neutre ou acide. Ceci est interprété par les attaques électrophiles de l'entité $Cl^{\delta+}$ sur les sites nucléophiles de ces composés aromatiques. Cependant, l'influence du pH sur le potentiel de consommation en chlore par les substances humiques (S.H) est variable. Selon Noack et Doerr (1978), Recklow (1984) et Merlet (1986), la demande en chlore de S.H augmente généralement entre les pH 6 et 8.5. Tandis que, les travaux de Reckow (1984) montrent que ce paramètre diminue nettement entre pH=7 et pH=12. Toutefois, les résultats obtenus par Guergazi (1998) et Afoufou (2002) indiquent une augmentation du potentiel en chlore par ces composés à un pH neutre et une diminution à pH=4 et pH=9. Ceci est due principalement à la forme du chlore et à la structure complexe de ces macromolécules dont les sites aromatiques actifs peuvent représenter jusqu'à 30 % du carbone organique.

Ajoutons que, pour mieux comprendre l'effet du paramètre pH sur la réactivité des bases puriques et pyrimidiques vis-à-vis du chlore, nous avons suivi la variation de la consommation en chlore dans une gamme de pH entre 4 et 9 au cours d'un temps de contact de 4 heures. Les courbes rapportées par la figure 14 et les valeurs du tableau 12 montrent que la consommation en chlore est plus importante à pH= 9 qu'à pH= 4 et 7. Ces mêmes courbes indiquent que quelque soit le composé considéré et le pH du milieu, les cinétiques s'effectuent toujours en deux étapes. Une étape de consommation rapide au cours des premières minutes de la réaction (2 à 20 minutes) et qui traduit la grande demande en chlore durant cette phase, suivie d'une étape de consommation lente qui peut se prolonger jusqu'à plusieurs heures.

Ceci peut être en relation d'une part avec la forme du chlore en présence (HClO ou ClO^-) et d'autre part avec l'activité du composé organique (substrat) c'est à dire suivant sa dissociation aux différents pH.

De plus, les évolutions très différentes des absorbances en U.V en fonction du temps et à $\text{pH}=7$ montrent que les produits de chloration peuvent varier. Il est donc intéressant de noter une diminution de la densité optique dans le cas de l'uracile (figure 15) correspondant à une nette dégradation de l'aromaticité variant entre 79 % après 2 minutes et 87 % après une heure de réaction. Le mécanisme le plus probable serait une attaque électrophile qui fait intervenir plusieurs réactions cinétiquement compétitives et responsables de la disparition d'une grande fraction de cycles aromatiques. Ce phénomène conduit à la formation de produits d'ouverture non encore identifiés.

Cependant, la densité optique dans le cas de la cytosine augmente progressivement durant la première heure de contact. Dans ce cas, le mécanisme réactionnel implique probablement la formation de composés aromatiques qui absorbent plus en U.V à la longueur d'onde adoptée ($\lambda=260$ nm). Néanmoins, un abattement de l'absorbance en U.V supérieur à 39 % est observé après 24 heures de contact, ce qui implique une dégradation de l'aromaticité et donc l'apparition probable de composés aliphatiques après un temps suffisant.

En ce qui concerne la guanine, on observe une augmentation de l'absorbance avec le temps. Ceci peut être expliqué avant tout comme une absence de dégradation des cycles aromatiques. Cette augmentation de l'U.V pourrait également être due à la formation supplémentaire de produits absorbant plus fortement à la longueur d'onde adoptée ($\lambda=240$ nm).

II.4 Influence du taux de chloration sur les potentiels de consommation en chlore.

II.4.1 Résultats.

Afin d'observer l'influence du taux de chloration sur la réactivité des bases nucléiques étudiées vis-à-vis du chlore, nous avons ajouté des doses croissantes de chlore variant de 0 à 14.2 mg Cl_2/l ($r=0$ à 20), dans une série de fioles contenant la solution synthétique des composés organiques à la même concentration précédente (10^{-5} mole/l) et à $\text{pH}=7$. Après agitation et un temps de contact d'une heure, nous avons dosé le chlore résiduel par la méthode iodométrique.

Les résultats sont ensuite, comparés avec ceux de la courbe connue en traitement des eaux sous la dénomination de courbe de break-point (cf. II.4.1, 1^{ère} partie).

Le suivi de l'évolution de la concentration en chlore résiduel total en fonction de la dose de chlore appliquée aboutit aux résultats présentés sur la figure 17. L'observation de ces résultats montre que les consommations en chlore pour les trois composés sont assez élevées dès les premiers taux de traitement. Cependant, la figure 17 peut faire apparaître deux zones. Une zone correspondant à un résiduel en chlore nul, l'autre correspondant à une augmentation du chlore résiduel au fur et à mesure que le taux de chloration augmente. Ces résultats montrent, en outre, l'absence du point de rupture ou « break-point » correspondant à la dégradation totale de l'azote.

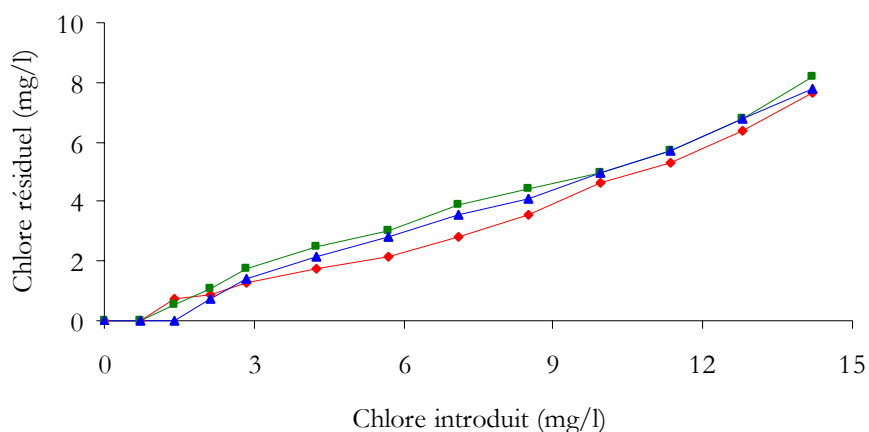


Figure 17 : Evolution du chlore résiduel en fonction du taux de chloration en eau distillée.

$[Base\ azotée]=10^{-5}\ mole/l$; $pH=7$; $Temps=1\ heure$.

(◆) Uracile ; (■) Cytosine ; (▲) Guanine.

II.4.2 Discussion.

Après une heure de réaction, les résultats que nous avons trouvés traduisent l'évolution rapide de la consommation en chlore par les trois bases azotées (uracile, cytosine, guanine) quelque soit la dose du chlore mise en œuvre. Ils confirment alors la grande réactivité des composés étudiés.

De plus, au fur et à mesure de l'augmentation de la dose du chlore introduite les courbes expérimentales illustrées sur la figure 17 font apparaître deux zones :

- La zone **I** avec des taux de chloration inférieurs ou égaux à 1.4 mg Cl₂/l ($r \leq 2$). Dans cette zone, tout le chlore introduit est consommé par les composés azotés. Cette consommation instantanée est toujours due à la grande réactivité de ces composés vis-à-vis du chlore. Elle montre également que pour des faibles taux de chloration, la réaction est très rapide et peut conduire dans ce cas à la formation de divers produits chlorés ainsi qu'à des chloramines.
- La zone **II** pour laquelle le taux de chloration est supérieur à 1.4 mg Cl₂/l ($r \geq 2$) et les valeurs du chlore résiduel sont comprises entre 0.53 et 8.2 mg/l pour les trois composés. Dans cette zone, la consommation en chlore reste importante quelque soit le taux de chloration, comme le traduit la pente des courbes dans cette zone et qui varie dans une gamme située entre 0.4 et 0.6 pour l'ensemble des composés testés. Ce qui implique que presque la moitié ou plus du chlore introduit est consommée par ces composés organiques pendant 1 heure de contact. En conséquence, il aurait la possibilité de formation de différents sous produits chlorés aromatiques ou aliphatiques ainsi que des chloramines organiques et/ou minérales.

Les courbes de la figure 17 nous ont permis de constater l'absence du break-point en comparaison avec la courbe de break-point de la figure 13. Il semble que les taux de chloration appliqués ne sont pas suffisants pour que la réaction mène à la dégradation totale de l'azote des composés organiques contrairement à l'azote ammoniacal.

Rappelons qu'en présence de l'azote ammoniacal, le chlore réagit rapidement et conduit, pour des taux de chloration suffisamment élevés, à la dégradation totale de l'azote ammoniacal (Doré, 1982 ; Desjardins, 1997). Alors que pour l'azote organique, la réaction devient moins rapide (Ellis, 1991) et peut n'être achevée que dans un temps allant jusqu'à quelques jours et même quelques semaines (White, 1972).

Au regard des données bibliographiques, nos résultats sont comparables à ceux obtenus par Shang et al. (2000) lors de la chloration de certains composés organiques azotés y compris des bases nucléiques. Cette étude indique l'absence du break-point lorsque l'uracile, la cytosine et la guanine ont subi un traitement à des taux de chloration croissants. Elle mentionne également que la concentration du chlore libre et des chloramines (mono, dichloramines) augmente avec l'augmentation du taux de chloration.

De plus, des études concernant la chloration de la cytosine en eau distillée et à pH neutre (Gould et Hay, 1982 ; Gillian et al., 1988) montrent que la concentration du chlore résiduel combiné augmente graduellement avec le taux de chloration, et la fraction importante du chlore consommé est transformée en chloramines organiques qui peuvent durer plus de deux semaines, ce qui montre que la cytosine représente un excellent précurseur de chloramines organiques. Ces mêmes travaux notent que le chlore combiné croît lorsque la concentration des produits chlorés aromatiques identifiés (chlorocytosine et dichlorocytosine) diminue. Au maximum du chlore résiduel combiné, les valeurs de l'absorbance en U.V indiquent l'absence totale de l'aromaticité. Ceci permet de proposer que les composés non aromatiques, résultant de la rupture des hétérocycles, sont à l'origine de la formation des chloramines. D'après Doré (1989), les composés organiques azotés sont susceptibles de subir des attaques électrophiles sur les atomes d'azote, ce qui conduit à la formation de chloramines.

Par ailleurs, il semble que la fonction amine portée par l'hétérocycle azoté, comme dans le cas de la cytosine et la guanine, représente la forme la plus réactive de l'azote par rapport à celui de l'hétérocycle lui-même (Shang et al., 2000). Dans ce cas, les hydrogènes de l'ammoniaque sont remplacés successivement par des espèces électrophiles $\text{Cl}^{\delta+}$ suivant des réactions de substitution, ce qui mène à la formation de chloramines organiques (Doré, 1989).

Selon Shang et al. (2000), le groupe amine libre situé sur l'hétérocycle représente aussi la forme de l'azote la plus facile à cliver ce qui induit la formation de chloramines minérales. Ceci explique les résultats obtenus par Gould et Hay (1982) concernant la chloration de l'uracile et qui montrent que le chlore résiduel combiné est moins important que dans le cas de la cytosine. Toutefois, l'état de recherches dans le cas de la guanine ne permet pas de confirmer le type de chloramines formées lors de la chloration.

Il faut signaler en fin que, très peu d'études ont été réalisées sur la toxicité des chloramines organiques azotées. Ainsi, le même manque d'informations est remarqué en ce qui concerne leurs propriétés bactéricides (Shang et al., 2000). Cependant, Scully et al. (1982) ont déduit que la N-chloropiperidine, une des chloramines organiques azotées rencontrées dans les eaux, présente un effet mutagène. Ceci exige plus de recherches sur l'effet des chloramines organiques azotées qui ont un comportement très différent que celui des chloramines minérales que ce soit sur le plan de la stabilité ou sur le plan de la réactivité (Doré, 1989).

II.5 Effet de sels minéraux spécifiques sur la chloration des bases azotées en eau distillée.

Le but de cette phase d'étude est d'apporter des informations à la compréhension de l'effet de sels minéraux spécifiques, pris individuellement, sur la consommation en chlore par les composés étudiés.

A pH=7 et à un taux de chloration $r=20$, les essais ont donc été conduits sur des solutions synthétiques des bases azotées dissoutes en eau distillée (10^{-5} mole/l) enrichies par des teneurs variables en chlorures, sulfates, bicarbonates, bromures et azote ammoniacal (cf. tableau 6).

Notons que les chlorures et les sulfates sont les deux éléments minéraux prédominants dans les eaux du sud algérien, leur concentration dépasse souvent 1000 mg/l (Bacha, 1992 ; Tabouche, 1999). De plus, la plupart des eaux de Sahara septentrional algérien sont susceptibles de contenir plus de 1 mg/l de bromures associés à des teneurs élevées en chlorures (Achour, 2001).

II.5.1 Résultats.

Les figures 18, 19 et 20 représentent l'évolution des potentiels de consommation en chlore en fonction de la concentration en sels minéraux ajoutés, après 24 heures de contact. En comparaison avec les résultats obtenus en eau distillée (cf. tableau 8), nous pouvons remarquer que l'augmentation des ions minéraux dans le milieu s'accompagne d'une diminution de la consommation en chlore des composés organiques testés jusqu'à une certaine dose, variable d'un sel à l'autre, où la consommation devient stable. Cependant, cette consommation augmente continuellement avec celle de la concentration de l'azote ammoniacal. Nous présenterons sur les tableaux 14 et 15 quelques exemples montrant l'incidence de teneurs croissantes en sels minéraux sur le chlore consommé par les trois bases azotées.

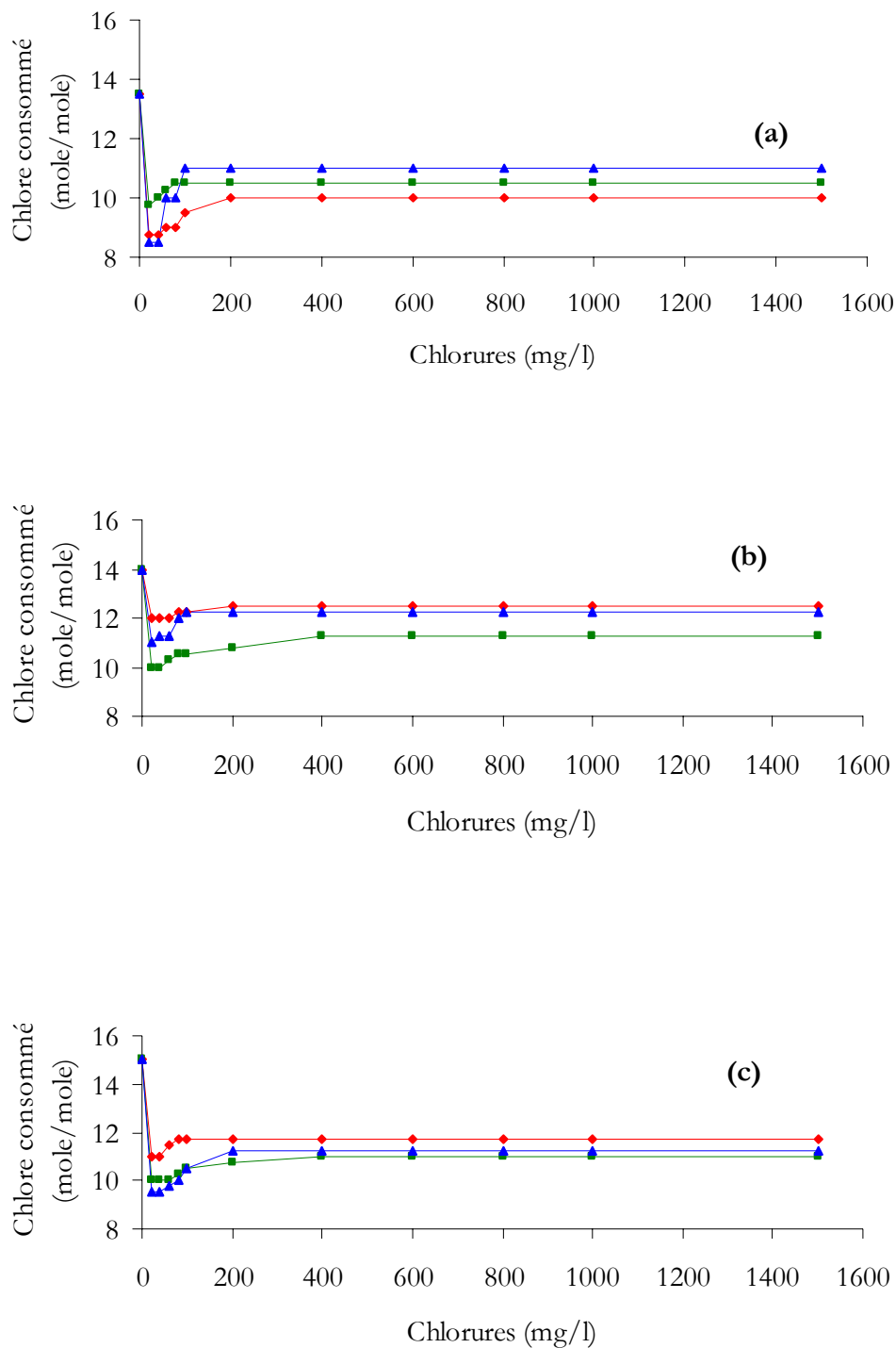


Figure 18: Influence des teneurs variables des chlorures sur la consommation en chlore des bases azotées en eau distillée

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

(a) Uracile ; (b) Cytosine ; (c) Guanine .

(♦) CaCl₂ ; (■) NaCl ; (▲) MgCl₂.

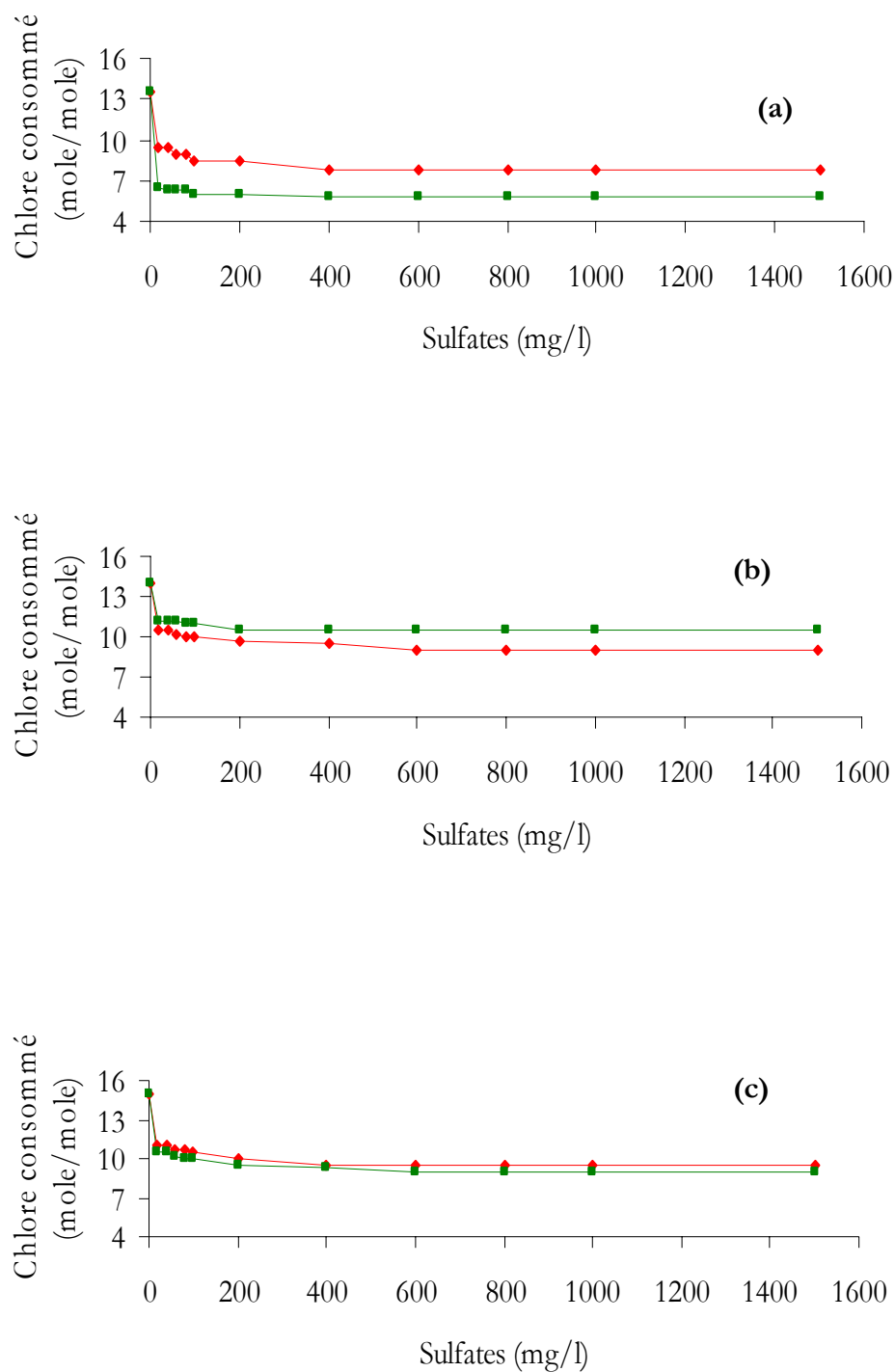


Figure 19 : Influence des teneurs variables des sulfates sur la consommation en chlore des bases azotées en eau distillée

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

(\blacklozenge) Na_2SO_4 ; (\blacksquare) MgSO_4 .

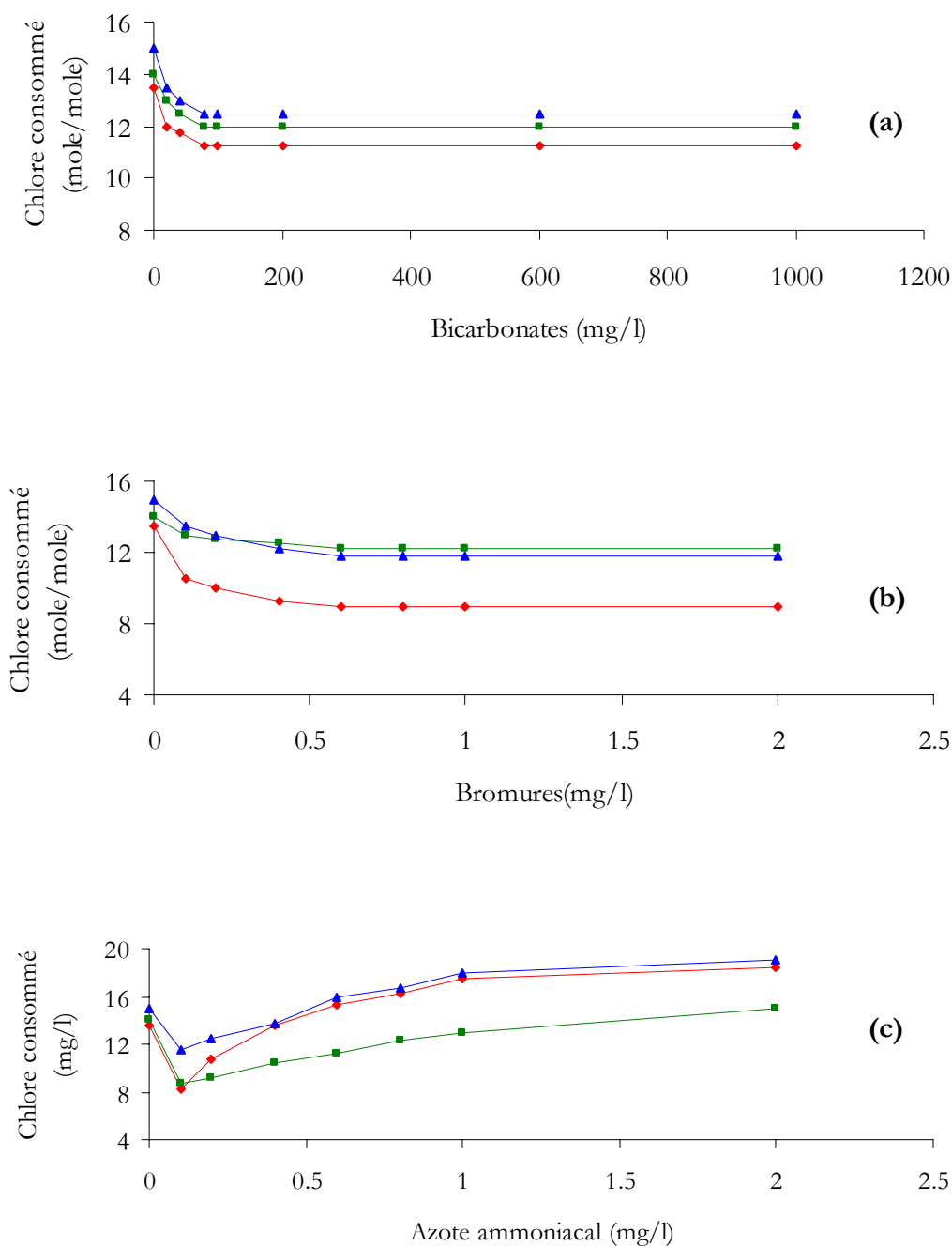


Figure 20 : Influence des teneurs variables d'ions minéraux sur la consommation en chlore des bases azotées en eau distillée.

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

(a) Bicarbonates ; (b) Bromures ; (c) Azote ammoniacal.

(♦) Uracile ; (■) Cytosine ; (▲) Guanine.

Tableau 14 : Récapitulatif de l'effet des chlorures, des sulfates et des bicarbonates sur les potentiels de consommation en chlore des bases azotées en eau distillée.

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

Elément minéral	P.C.C (moles Cl ₂ /mole de composé)									P.C.C (moles /mole)		
	20 mg/l			100 mg/l			600 mg/l			Eau distillée		
	U	C	G	U	C	G	U	C	G	U	C	G
Chlorures										13.5	14	15
NaCl	9.75	10	10	10.5	10.5	10.5	10.5	11.25	11			
CaCl ₂	8.75	12	11	9.5	12.25	11.75	10	12.5	11.75			
MgCl ₂	8.5	11	9.5	11	12.25	10.5	11	12.25	11.25			
Sulfates												
Na ₂ SO ₄	9.5	10.5	11	8.5	10	10.5	7.75	9	9.5			
MgSO ₄	6.5	11.25	10.5	6	11	10	5.75	10.5	9			
Bicarbonates	12	13	13.5	11.25	12	12.5	11.25	12	12.5			

Tableau 15 : Récapitulatif de l'effet des bromures et de l'azote ammoniacal sur les potentiels de consommation en chlore des bases azotée en eau distillée.

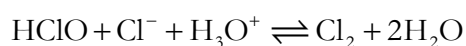
$[Base\ azotée]=10^{-5}\ mole/l$; $pH=7$; $r=20$; $Temps=24\ heures$.

Elément minéral	P.C.C (moles Cl ₂ /mole de composé)									P.C.C (moles /mole)		
	0.1 mg/l			0.6 mg/l			1 mg/l			Eau distillée		
	U	C	G	U	C	G	U	C	G	U	C	G
Bromures	10.5	13	13.5	9	12.25	11.75	9	12.25	11.75	13.5	14	15
Ammoniac	8.25	8.75	11.5	15.25	11.25	16	17.5	15	19			

II.5.2 Discussion.

II.5.2.1 En présence des chlorures et des sulfates.

L'observation des résultats rapportés sur la figure 18 et le tableau 14 montre que, pour les trois bases azotées testées, les potentiels de consommation en chlore en présence des chlorures subissent une diminution (3 à 5 moles/mole) par rapport à ceux obtenus en eau distillée, quelle que soit la nature du sel introduit (NaCl, MgCl₂, CaCl₂). Cependant on remarque une légère augmentation des demandes en chlore relative à l'accroissement des ions chlorures dans le milieu. Cette diminution indique la faible réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique (uracile, cytosine, guanine) en présence des chlorures qui joueraient le rôle d'un agent inhibiteur de la réaction de chloration. Il semble que l'ajout des chlorures provoque un milieu réactionnel complexe, ce qui induit un blocage de la réaction des matières organiques. De plus, une augmentation de la conductivité qui correspondrait à une élévation de la force ionique du milieu conduit à une baisse de l'activité de l'élément chlorant. La diminution des potentiels de consommation en chlore peut également être expliqué en émettant diverses hypothèses. Il est ainsi possible que l'introduction de teneurs croissantes en NaCl pourrait induire la formation de paires d'ions Na⁺ClO⁻. De même qu'un déplacement de l'équilibre de la réaction d'hydrolyse du chlore introduit dans le sens inverse est possible. Ce qui induit l'augmentation du chlore moléculaire selon la réaction : (Hazen et al., 1996 ; Henderson et al., 1999).



Ceci sera accentué lorsque le pH diminue comme nous pouvons le constater pour des teneurs croissantes en chlorures (tableau 16). Cette même réaction peut aussi expliquer la légère augmentation des demandes en chlore observée.

Par ailleurs, la formation de l'ion trichlorure Cl₃⁻ est thermodynamiquement possible : (Doré, 1989)



Ces entités ont généralement des pouvoirs d'oxydation de la matière organique plus faible que l'entité Cl^{δ+}.

Tableau 16 : Variation du pH des solutions synthétiques en fonction de doses croissantes de chlorures.

Temps=24 heures ; r=20.

Composé organique	Sel	Dose de chlorures introduite (mg/l)	pH
Uracile	CaCl ₂	400 - 1500	6.39 - 5.94
Cytosine	NaCl	100 - 1000	6.15 - 5.32
Guanine	MgCl ₂	80 - 1500	6.55 - 6.36

Toutefois, le cation associé aux chlorures semble avoir un effet sur la réactivité des hétérocycles étudiés. Ainsi, l'ordre de la diminution des potentiels de consommation en chlore est le suivant :

En présence de la cytosine et la guanine : **P.C.C (NaCl) < P.C.C (MgCl₂) < P.C.C (CaCl₂)**.

En présence de l'uracile : **P.C.C (CaCl₂) < P.C.C (NaCl) < P.C.C (MgCl₂)**.

En ce qui concerne les sulfates, les résultats représentés dans le tableau 14 et la figure 19 montrent, tout comme les chlorures, une diminution progressive des potentiels de consommation en chlore (4 à 7 moles/mole) lorsqu'on augmente les teneurs en sulfates introduites, soit sous forme de Na₂SO₄ ou MgSO₄. L'augmentation de la conductivité est donc la force ionique du milieu expliquerait également cette diminution par la baisse de l'activité de l'entité chlorée. Cependant, la présence de magnésium (MgSO₄) implique une décroissance de la demande en chlore plus marquée qu'en présence de sodium (Na₂SO₄) dans le cas de l'uracile et la guanine contrairement à la cytosine.

Il convient aussi de signaler que, l'effet inhibiteur de la consommation en chlore est plus important en présence des sulfates que des chlorures. La présence de teneurs élevées en ces deux éléments peut donc avoir une incidence sur la demande en chlore d'une eau naturelle, comme nous allons le vérifier lors d'une application sur des eaux minéralisées souterraines.

Enfin, il est intéressant de noter que l'effet inhibiteur des chlorures et des sulfates était mentionné par des travaux (Guergazi, 1998 ; Achour et Guergazi, 2002) réalisés, au sein du laboratoire LARHYSS à l'université de BISKRA, sur la chloration de composés organiques aromatiques (phénol, résorcinol, aniline) ainsi que sur des substances humiques. Mais l'effet inhibiteur dans le cas de ces composés était plus important en présence des chlorures que des sulfates contrairement à nos résultats.

II.5.2.2 En présence des bicarbonates.

Les résultats représentés dans le tableau 14 et sur la figure 20(a) indiquent globalement que la présence des bicarbonates induit une diminution de la consommation en chlore comprise entre (2 et 2.5 mole/mole pour l'ensemble des composés étudiés. Ils jouent donc un rôle inhibiteur de la réaction chlore/composé organique. Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation de la force ionique du milieu qui va affaiblir la réactivité des entités oxydantes vis-à-vis des composés organiques. De plus, il est probable que des réactions compétitives du chlore sur les bicarbonates et le composé organique ont influencé le rendement de la réaction. Cependant, notre synthèse bibliographique suggère qu'aucun résultat dans ce domaine n'est disponible, ce qui rend l'interprétation de nos résultats très difficile. Néanmoins, l'influence des bicarbonates sur l'alcalinité du milieu peut également expliquer le phénomène observé. Les valeurs du pH mesurés après 24 heures de contact (tableau 17) sont comprises entre 8 et 9. Ce pH, comme nous l'avons vu (cf. II.3, 2^{ème} partie) favorise la réaction du chlore vis-à-vis des bases azotées testées. C'est pour cette raison que l'effet inhibiteur des bicarbonates était plus faible que celui des autres sels minéraux. Notons que le pH initial de l'eau distillée enrichie en bicarbonates avait été ajusté à une valeur égale à 7.

Tableau 17 : Variation du pH en présence des bicarbonates.

Teneurs en bicarbonates (mg/l)	Valeur du pH		
	Uracile	Cytosine	Guanine
40	7.95	8.17	-
80	8.07	-	8.05
600	9.02	9.03	9.09
1000	9.03	9.11	9.19

II.5.2.3 En présence des bromures.

Au regard des résultats rapportés sur la figure 20 (b) et le tableau 15 on observe une diminution de la consommation en chlore (1.5 à 4 mole/mole) au fur et à mesure de l'accroissement des concentrations en bromures mais au-delà d'une concentration généralement supérieure à 0.4 mg/l la consommation reste constante. Ces résultats peuvent être expliqués par la formation d'acide hypobromeux (cf. II.4.2, 1^{ère} partie). Il semble évident, que l'acide hypobromeux ainsi formé constitue une nouvelle espèce oxydante générée dans le milieu, susceptible de réagir sur les composés organiques.

Notons que les pouvoirs oxydants effectifs des espèces chlorées et bromées deviennent comparables en milieu neutre (Doré, 1989). La présence d'acide hypochloreux et hypobromeux a créé donc un système de réactions compétitives selon le schéma réactionnel présenté sur la figure 21. C'est ainsi que, si on augmente la concentration en bromures, on observe une augmentation des concentrations en chlore résiduel.

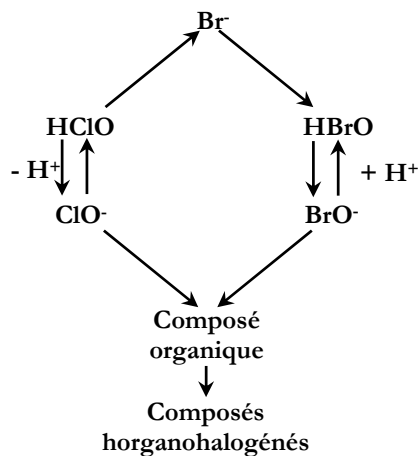


Figure 21 : Réactions compétitives du chlore sur les bromures et le composé organique.

Plusieurs études (Merlet, 1986 ; Doré, 1989) ont montré qu'à l'exception des composés dihydroxy-1-3 aromatiques, tous les autres produits aromatiques semblent présenter une réactivité plus grande avec le brome qu'avec le chlore. Signalons enfin que par analogie au système chlore ammoniacal (cf. II.4.1, 1^{ère} partie) l'acide hypobromeux pourra réagir avec l'ammoniaque et conduit à la formation de bromamines (NH_2Br , NHBr_2 , NBr_3). Bien que, le système brome-ammoniacal ait été moins étudié que son homologue avec le chlore, Doré (1989) a cité des travaux (Galal-Gorchev, 1961 ; Galal-Gorchev et Morris, 1965) qui confirment que les bromamines se forment beaucoup plus rapidement que les chloramines. Ceci nous permet de suggérer, dans le cas de la cytosine et la guanine, une réaction entre l'acide hypobromeux formé et le groupement amine porté par l'hétérocycle. Ce qui conduit à la formation de bromamines organiques. Il s'ensuit de ces résultats que les très faibles concentrations en bromures décelées dans les eaux naturelles vont présenter un impact très important dans le cadre de la chloration.

II.5.2.4 En présence de l'azote ammoniacal.

L'examen des résultats rassemblés dans le tableau 15 et la figure 20 (c) montrent que les potentiels de consommation en chlore évoluent dans le même sens que l'augmentation des teneurs en azote ammoniacal introduites. Mais, ces potentiels ne surpassent ceux obtenus en eau distillée qu'après une certaine dose d'ammoniacal. Cette dose est de l'ordre de 0.4 mg/l pour l'uracile et la guanine et de 1 mg/l pour la cytosine.

Ces observations peuvent être interprétées par la compétition de deux réactions chlore/ammoniaque et chlore/composé organique d'une part, et par la forte réactivité de l'azote ammoniacal même en présence de composés organiques fortement réactifs vis-à-vis du chlore d'autre part.

A la lumière de notre synthèse bibliographique, nous pouvons supposer que la chloration des bases azotées en présence d'azote ammoniacal sera le siège d'un système de réactions compétitives qu'on peut schématiser par la figure 22. La formation des différentes entités dépendra non seulement des concentrations relatives du chlore, du composé organique et de l'ammoniaque mais également de la vitesse des différentes réactions concernées.

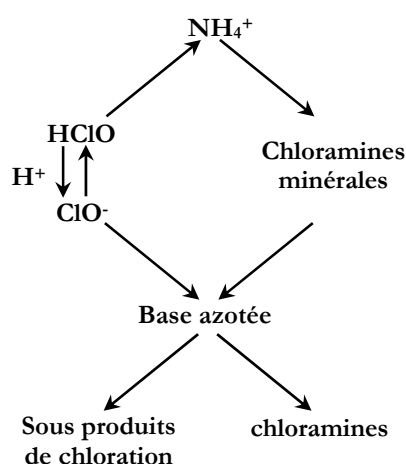


Figure 22 : Réactions compétitives du chlore sur l'ammoniaque et le composé organique.

Il faut noter que, l'azote ammoniacal est présent dans l'eau, soit sous forme moléculaire (NH_3) soit sous forme ionique (NH_4^+). En sa présence, le chlore réagit rapidement et produit des chloramines minérales (cf. II.4.1, 1^{ère} partie) qui modifient considérablement son action oxydante (Faujour, 1974). Dans ces conditions, on peut se demander quelle est la proportion de chlore qui est engagée dans la formation des chloramines minérales par rapport au chlore consommé par le composé organique, et quelle est la probabilité de former des produits avant les chloramines.

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

II.6 Conclusion.

Les essais décrits au cours de ce chapitre ont eu pour but d'étudier la réactivité de quelques bases puriques et pyrimidiques (uracile, cytosine, guanine), dissoutes en eau distillée, vis-à-vis du chlore, ainsi que l'influence de certains éléments minéraux spécifiques sur leur réactivité.

Les résultats obtenus mettent en évidence la grande réactivité des bases azotées testées (12 à 15 moles Cl_2 /mole de composé). Ceci est dû essentiellement à leur structure aromatique soulignée par leur tendance à subir des réactions de substitution électrophile. Toutefois la présence de groupement NH_2 sur la cytosine et la guanine semble augmenter leur réactivité.

En parallèle, l'évolution de l'absorbance en U.V montre que la présence de l'uracile et la cytosine aboutit à une dégradation de l'aromaticité. Par contre, lorsque la guanine est présente, on constate une augmentation de l'absorbance. Ces résultats sont en bon accord avec les données de la littérature qui indiquent, en plus, la formation de plusieurs dérivés de chloration en particulier ceux de substitution.

La réactivité des bases azotées testées a semblé fortement dépendre de certains paramètres réactionnels. En effet, nous avons constaté que les potentiels de consommation en chlore augmentent en passant du $\text{pH} = 4$ à $\text{pH} = 9$. Cependant quelque soit le pH de la solution synthétique, la cinétique de la réaction de chloration s'effectue en deux étapes. Une étape rapide pendant les premières minutes et une autre lente qui se prolonge jusqu'à 24 heures. Par ailleurs, la variation du taux de chloration fait apparaître deux zones distinctes. Pour des taux faibles, le chlore résiduel est nul indiquant la forte réactivité des bases azotées tandis que pour des taux plus élevés, le résiduel augmente avec l'élévation du chlore appliqué en induisant la formation de chloramines très stables.

Les résultats obtenus indiquent également que l'ajout de sels minéraux individuellement a entraîné une diminution des potentiels de consommation en chlore par rapport à ceux en eau distillée. Ainsi, l'intervention des chlorures, des sulfates et des bicarbonates occasionne la modification de la force ionique et donc la baisse de l'activité de l'entité chlorante. Cependant, l'oxydation des ions bromures par le chlore conduit à l'acide hypobromeux qui entre en compétition avec le chlore sur le composé organique. Toutefois, la présence de l'azote ammoniacal excessivement réactif augmente la consommation en chlore. Nous pouvons suggérer alors que la minéralisation totale de milieu de dilution pourrait influencer la réactivité des bases azotées testées. Cet aspect sera observé dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Chloration des bases puriques et pyrimidiques en milieux minéralisés.

III.1 Introduction.

L'objectif de cette étape de notre travail expérimental est d'apporter une contribution à la connaissance de l'effet de la minéralisation totale sur la chloration des bases azotées puriques et pyrimidiques précédemment étudiées en eau distillée (uracile, cytosine, guanine). Nous nous proposons donc de déterminer et de comparer les potentiels de réactivité relatifs aux composés organiques précités dissous dans des milieux de minéralisation variable, qui sont des eaux souterraines algériennes. De même qu'en eau distillée différents paramètres réactionnels ont été variés (pH, temps et taux de chloration). L'effet de ces paramètres est observé par le suivi de la consommation en chlore et l'évolution de l'aromaticité des molécules organiques.

III.2 Chloration des bases puriques et pyrimidiques en eaux souterraines.

Les milieux de dilution sont constitués par quatre eaux souterraines exemptes initialement de matière organique et de chlore résiduel. Deux eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Biskra El-Allia et de Drauh) et deux eaux de source embouteillées (Eaux d'Ifri et de Youkous). Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces eaux sont présentées dans le tableau 1 en annexe.

Tous les essais de chloration ont porté sur des solutions des composés organiques considérés dissous à raison de 10^{-5} mole/l dans les différentes eaux, et à un taux de chloration égal à 20 (14.2 mg Cl_2 /l). Les essais sont réalisés aux pH des milieux naturellement tamponnés. Cependant, l'incidence d'un pH acide ou basique est observée en ajustant le pH.

III.2.1 Effet de la minéralisation totale sur les potentiels de consommation en chlore.

III.2.1.1 Résultats.

Les résultats regroupés dans le tableau 18 montrent que, pour l'ensemble des composés organiques testés, les potentiels de consommation en chlore sont très élevés et généralement du même ordre de grandeur (15.5 à 18 moles/mole) quelle que soit la minéralisation du milieu de dilution. Toutefois, les plus fortes consommations de chlore sont observées dans le cas de l'eau d'Ifri.

Tableau 18 : Potentiels de consommation en chlore des bases azotées en eaux minéralisées.
[Base azotée]= 10^{-5} mole/l ; r=20 ; Temps=24 heures.

Milieux de dilution	Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	P.C.C (moles Cl_2 /mole de composé)		
		Uracile	Cytosine	Guanine
Eau distillée pH= 7	5	13.5	14	15
Eau Youkous pH= 7.82	350	15.5	17.5	17.75
Eau Ifri pH= 7.45	561	17.75	17.75	18
Eau Drauh pH= 7.67	1140	17	17.25	16.5
Eau Biskra pH= 7.73	3700	16.75	17	17.5

Par ailleurs, le suivi de l'évolution de l'absorbance des molécules étudiées indique un abattement de l'aromaticité dans le cas de l'uracile et la cytosine. Alors qu'en présence de la guanine, on constate une augmentation de l'aromaticité comme en témoignent les valeurs du tableau 19.

Tableau 19 : Variation de la densité optique en milieux minéralisés.
[Base azotée]= 10^{-5} mole/l ; r=20 ; Temps=24 heures.

Milieux de dilution	Uracile ($\lambda=260$ nm)	Cytosine ($\lambda=260$ nm)	Guanine ($\lambda=240$ nm)
	Abatt %	Abatt %	Agm %
Eau distillée pH= 7	80.83	39.36	26.27
Eau Youkous pH= 7.82	75.2	13.36	6.5
Eau Ifri pH= 7.45	88.54	36.36	49.53
Eau Drauh pH= 7.67	84.37	52.33	40.43
Eau Biskra pH= 7.73	66.67	45.13	27.75

III.2.1.2 Discussion.

Au vu des résultats présentés dans le tableau18, nous pouvons constater que les bases azotées étudiées restent toujours réactives vis-à-vis du chlore quelle que soit la minéralisation totale et donc la force ionique du milieu de dilution. Cette réactivité est traduite par les fortes demandes en chlore mesurées et qui sont plus importantes que celles obtenues en eau distillée. Ceci est mis en évidence par le calcul des écarts (E) exprimés en pourcentages, entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées :

$$E\% = \left(1 - \frac{\text{Potentiel en eau distillée}}{\text{Potentiel en eau minéralisée}} \right) \times 100$$

Les valeurs du paramètre (E) présentées dans le tableau20 montrent les différences de réactivité selon le milieu de dilution et la structure du composé organique. Elles mettent en exergue l'incidence de la minéralisation sur la réactivité du chlore avec la matière organique présente dans l'eau, soit globalement, soit par le biais d'éléments minéraux spécifiques.

Tableau 20 : Ecart entre les P.C.C dans l'eau distillée et les différents milieux de dilution.

Milieux de dilution	Ecart (E %)		
	Uracile	Cytosine	Guanine
Eau Youkous	13	20	15.49
Eau Ifri	23.94	21.12	16.67
Eau Drauh	20.94	18.84	9.1
Eau Biskra	19.4	17.65	14.28

Bien que les valeurs des écarts sont assez voisines, nous remarquons que, pour un composé donné, l'ordre d'accroissement des écarts diffère de celui de la minéralisation totale des eaux de dilution. Cependant, quelque soit le composé organique considéré, les écarts les plus élevés sont observés dans le cas de l'eau d'Ifri.

Les données du tableau 20 montrent également que pour les eaux d'Ifri, de Drauh et de Biskra l'écart en présence des bases pyrimidiques (uracile, cytosine) est plus important que celui en présence de la base purique (guanine). Cependant, pour l'eau de Youkous l'écart est plus important en présence du cycle substitué par la fonction amine-NH₂ (cytosine, guanine).

Ces observations nous laissent penser que la minéralisation totale n'est pas le seul paramètre à prendre en considération mais plutôt ses principaux constituants minéraux. En outre, la structure des bases azotées et la nature des groupements substitués au cycle aromatique semblent jouer un rôle important dans la réaction de chloration.

Ajoutons que la présence de substances minérales réductrices dans les milieux de dilution telles le Fe²⁺, le Mn²⁺, les NO₂⁻ et le NH₄⁺ peuvent contribuer à l'augmentation des potentiels de consommation en chlore. Afin de confirmer cet aspect, nous avons déterminé les demandes en chlore des différentes eaux brutes. Les résultats illustrés dans le tableau 21 montrent que ces demandes ne sont pas négligeables et croissent dans le sens de la minéralisation.

*Tableau 21 : Demandes en chlore des eaux minéralisées brutes.
Cl_{2 int}=14.2 mg/l; Temps=24 heures.*

Milieux de dilution	Conductivité (µs/cm)	Demande en chlore (mg/l)
Eau Youkous pH=7.82	350	5.68
Eau Ifri pH=7.45	561	6.04
Eau Drauh pH=7.67	1140	7.1
Eau Biskra pH=7.73	3700	7.46

Par suite de ces observations, on aurait pu s'attendre à ce que les consommations en chlore par les bases azotées soient plus élevées en présence des eaux plus minéralisées (Drauh, Biskra). Mais nos résultats aboutissent à une inversion de l'ordre d'accroissement des potentiels entre ces eaux. En effet, nous avons, à titre d'exemple, en présence de la cytosine :

$$P.C.C_{\text{Ifri}} > P.C.C_{\text{Youkous}} > P.C.C_{\text{Drauh}} > P.C.C_{\text{Biskra}} .$$

Ceci met en évidence l'effet inhibiteur de certains éléments spécifiques sur la chloration des composés étudiés. Nous pourrions ainsi remarquer qu'une différence essentielle entre les différentes eaux apparaît dans les duretés et notamment la dureté permanente (TH-TAC). Cette dernière passe de 13.8 °F pour l'eau de Youkous à 109 °F pour l'eau de Biskra (cf. tableau 1 en annexe). Notons également que la dureté permanente est généralement liée à la présence de chlorures et de sulfates. Ces éléments jouent un rôle inhibiteur de la réaction chlore/matière organique comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent (cf. II.5, 2^{ème} partie). Il semble donc que, les quantités appréciables de chlorures et sulfates dans les eaux de Biskra et de Drauh ont induit les consommations en chlore moins élevées par rapport à celles en eau Ifri.

De plus, l'effet inhibiteur observé pourrait être dû à une complexation entre le composé organique et certains éléments minéraux présents dans les eaux de dilution. Le complexe formé pourrait alors être moins réactif vis-à-vis du chlore que le produit initial.

Par ailleurs, il faut signaler que les eaux minéralisées étudiées constituent des milieux fortement tamponnés avec des pH voisins de la neutralité ou légèrement alcalins. Ce qui pourrait favoriser la réaction de chloration des bases puriques ou pyrimidiques, plus réactives à pH neutre à basique.

En ce qui concerne la variation de l'aromaticité des hétérocycles chlorés en présence de sels minéraux, et en comparaison avec les résultats obtenus en eau distillée, les valeurs du tableau 19 indiquent que l'abattement de l'aromaticité en présence de l'uracile reste important (66.67 à 88.54 %) alors qu'en présence de la cytosine, l'abattement varie d'une eau à l'autre. Il est plus important dans les eaux fortement minéralisées (Biskra et Drauh) et dépasse 45 %. Par contre, la présence de la guanine entraîne, dans tous les milieux, une augmentation de l'absorbance plus élevée que celle en eau distillée (27.75 à 49.53 %) excepté l'eau de Youkous. Ces résultats expliquent, à côté de la réactivité des bases azotées testées, la complexité des mécanismes des réactions en milieux minéralisés. En fait, dès le mélange initial de chlore, on a compétition entre trois types de réactions :

- Réactions d'oxydoréduction avec les espèces minérales réductrices
- Réactions de substitution avec l'ammoniaque et formation de chloramines.
- Réactions de substitution, d'addition et/ou d'oxydation avec le composé organique.

Il résulte de ces réactions plusieurs mécanismes compétitifs entre le composé organique et les différentes espèces minérales éventuellement présentes dans le milieu, en particulier les ions bromures et l'azote ammoniacal. Cette compétitivité peut être schématisée par la figure 23. Dans ce cas, les produits de chloration pourraient être sensiblement différents de ceux en eau distillée.

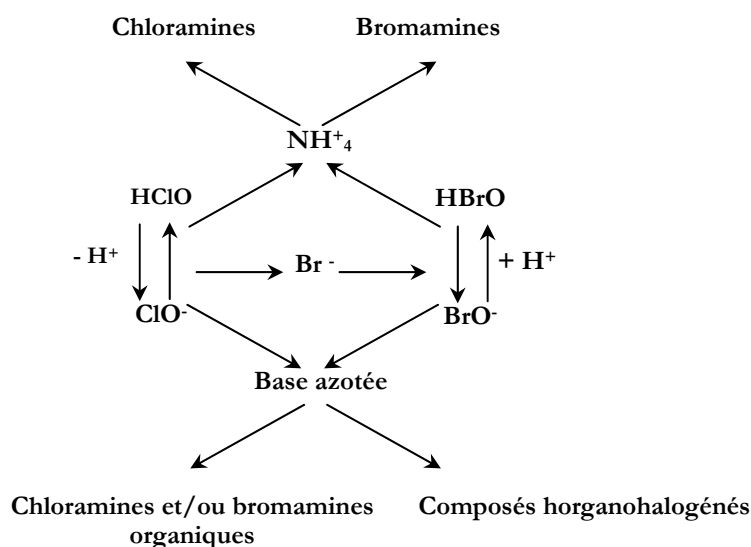


Figure 23 : Réactions compétitives du chlore sur l'azote ammoniacal, les bromures et le composé organique.

Enfin, la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs (Guergazi, 1998; Afoufou, 2000; Achour et Guergazi, 2002) sur la chloration de quelques composés aromatiques simples (phénol, résorcinol, aniline) et substances humiques, dilués dans les mêmes milieux minéralisés utilisés dans cette étude, met en exergue l'influence de la minéralisation totale sur la réactivité de ces composés ainsi que l'effet inhibiteur des ions chlorures et sulfates. Il est donc intéressant de noter que, lors de la chloration des eaux naturelles, la présence d'éléments minéraux inhibiteurs et/ou consommateurs de chlore influence directement l'efficacité de l'oxydation de la matière organique ainsi que l'effet désinfectant du chlore.

III.2.2 Effet du pH et du temps de contact sur les consommations en chlore.

III.2.2.1 Résultats.

Les résultats des essais de chloration réalisés pour trois pH différents (pH= 4, 7 et 9) sont résumés dans le tableau 22. Ils montrent que les potentiels de consommation en chlore sont plus importants que ceux obtenus en eau distillée quelque soit le composé organique considéré ainsi que le pH et la minéralisation de son milieu de dilution. D'une façon générale l'ordre d'accroissement des potentiels en eaux minéralisées est le suivant :

Potentiel à pH= 7 > Potentiel à pH= 9 > Potentiel à pH= 4.

Tableau 22 : Influence du pH sur les P.C.C des bases azotées en eaux minéralisées.

[Base azotée]= 10^{-5} mole/l ; r=20 ; Temps=24 heures.

Milieux de dilution	P.C.C (mole Cl ₂ /mole de composé)								
	Uracile			Cytosine			Guanine		
	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7	pH=9
Eau distillée	12.75	13.5	14	13.5	14	14.5	13.5	15	15.25
Eau Youkous	15	15.5	14	16	17.5	17	16	17.75	16.5
Eau Ifri	17.5	17.75	16.5	15.5	17.75	17.5	17.5	18	16.5
Eau Drauh	15	17	16.25	13.5	17.25	15.5	16	16.5	16.25
Eau Biskra	16	16.75	16.5	15.75	17	16	15	17.5	16.25

En parallèle, le suivi de la cinétique de la consommation de chlore en fonction du temps montre qu'il existe deux phases de consommation. Une première phase rapide et une seconde phase plus ou moins lente (tableau 23 et figures 24, 25, 26). Cependant, les courbes de la figure 27 et les valeurs du tableau 24 montrent que l'évolution de l'absorbance des composés testés à pH des eaux ne diffère pas seulement d'une eau à l'autre mais aussi de celle observée en eau distillée.

Tableau 23 : Evolution des P.C.C des bases azotées en fonction du temps en eaux minéralisées à pH=4, 7 et 9.

[Base azotée]= 10^{-5} mole/l ; r=20 ; Temps=24 heures.

		P.C.C (moles Cl ₂ /mole de composé)									
		Eau Youkous		Eau Ifri		Eau Drauh		Eau Biskra			
Composé organique	pH	Temps (min)		5		180		5		180	
		Uracile	4	6.5	11	8.5	13.75	9.75	13.5	9.5	14.5
7	6		10.5	10	14	10.75	13.75	8.25	13		
9	4.5		8	7	11.5	10	13	9.25	14		
Cytosine	4	11.5	14	8.5	13.5	8.75	11.75	8.25	14		
	7	10.25	14	9.5	14	11.75	14.5	8.25	13.5		
	9	11.5	14.5	9.25	13.5	8.5	11.75	10.5	14		
Guanine	4	5.75	8.75	7	12	9.5	13	9.25	12.25		
	7	4.5	8	10.25	14.5	8.5	12.5	8.5	12.25		
	9	4.5	9	7.25	10.25	8.75	11.5	11.25	14		

Tableau 24 : Evolution de l'absorbance en U.V des bases azotées en eaux minéralisées.

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

		Absorbance en U.V											
		Uracile ($\lambda=260$ nm)				Cytosine ($\lambda=260$ nm)				Guanine ($\lambda=240$ nm)			
Eau	Temps (min)	0	5	30	120	0	5	30	120	0	5	30	120
		Youkous		0.125	0.044	0.035	0.026	0.108	0.13	0.125	0.092	0.115	0.129
Ifri		0.157	0.04	0.027	0.01	0.11	0.119	0.097	0.064	0.054	0.077	0.088	0.106
Drauh		0.16	0.038	0.025	0.014	0.107	0.122	0.096	0.06	0.056	0.084	0.098	0.101
Biskra		0.141	0.051	0.04	0.038	0.113	0.119	0.086	0.056	0.125	0.166	0.175	0.181

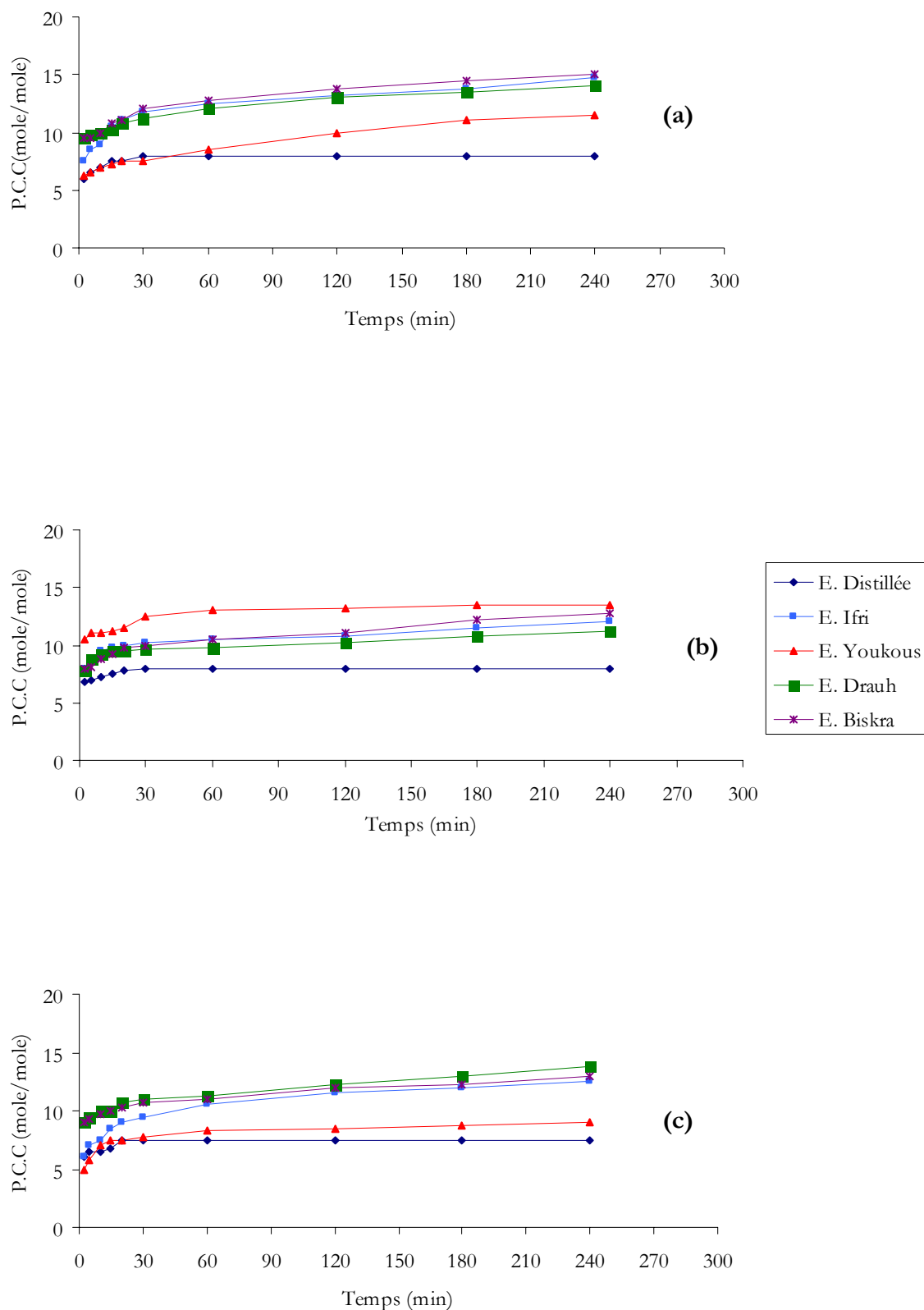


Figure 24 : Influence du temps de contact sur la chloration des bases azotées en eaux minéralisées à pH=4.

(a) Uracile, (b) Cytosine, (c) Guanine.

$[Base\ azotée]=10^{-5}\ mole/l ; r=20.$

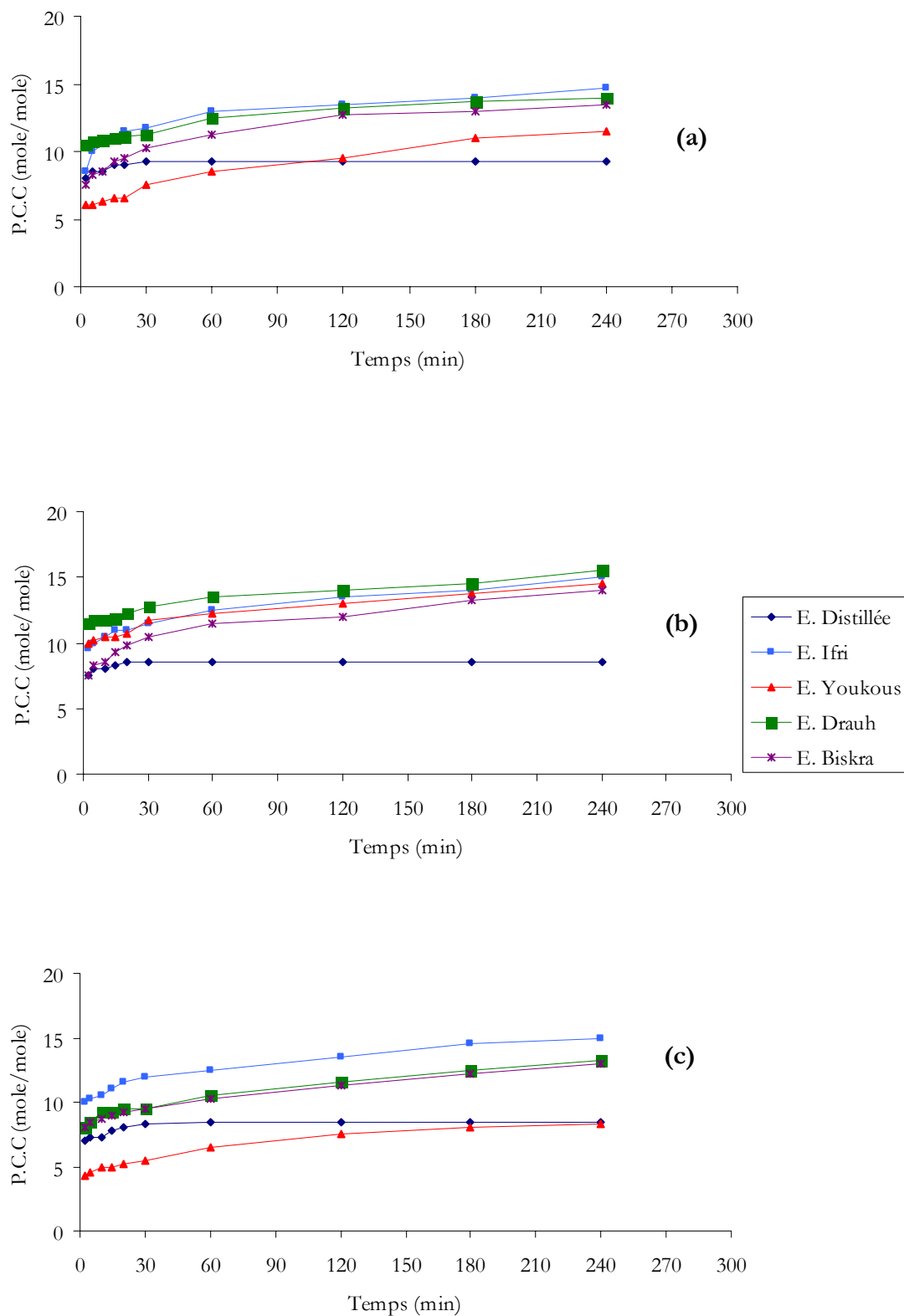


Figure 25 : Influence du temps de contact sur la chloration des bases azotées en eaux minéralisées à pH=7.

(a) Uracile, (b) Cytosine, (c) Guanine.

$[Base\ azotée]=10^{-5}\ mole/l ; r=20.$

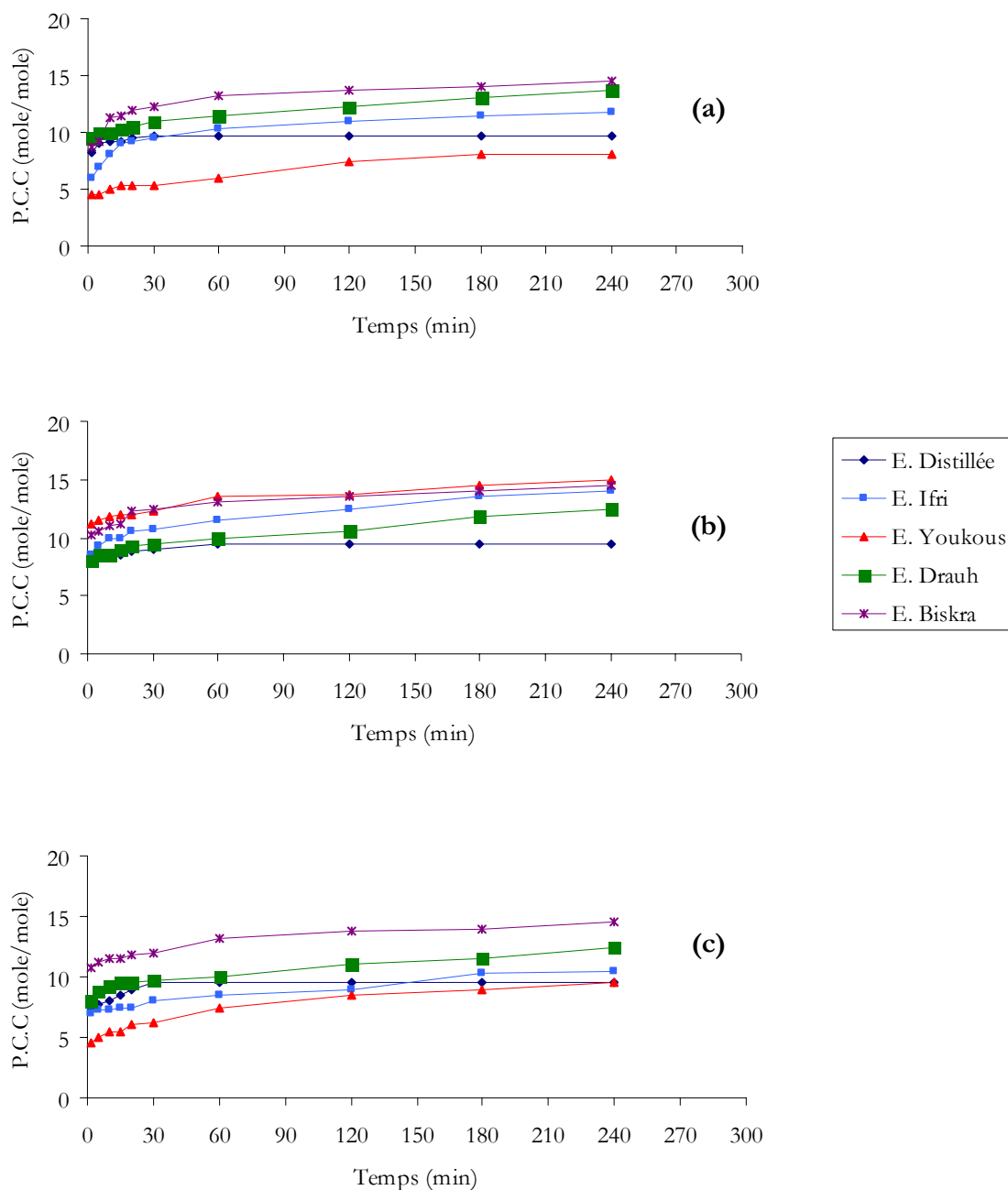


Figure 26 : Influence du temps de contact sur la chloration des bases azotées en eaux minéralisées à pH=9.

(a) Uracile, (b) Cytosine, (c) Guanine.

$[Base\ azotée] = 10^{-5}\ mole/l ; r = 20.$

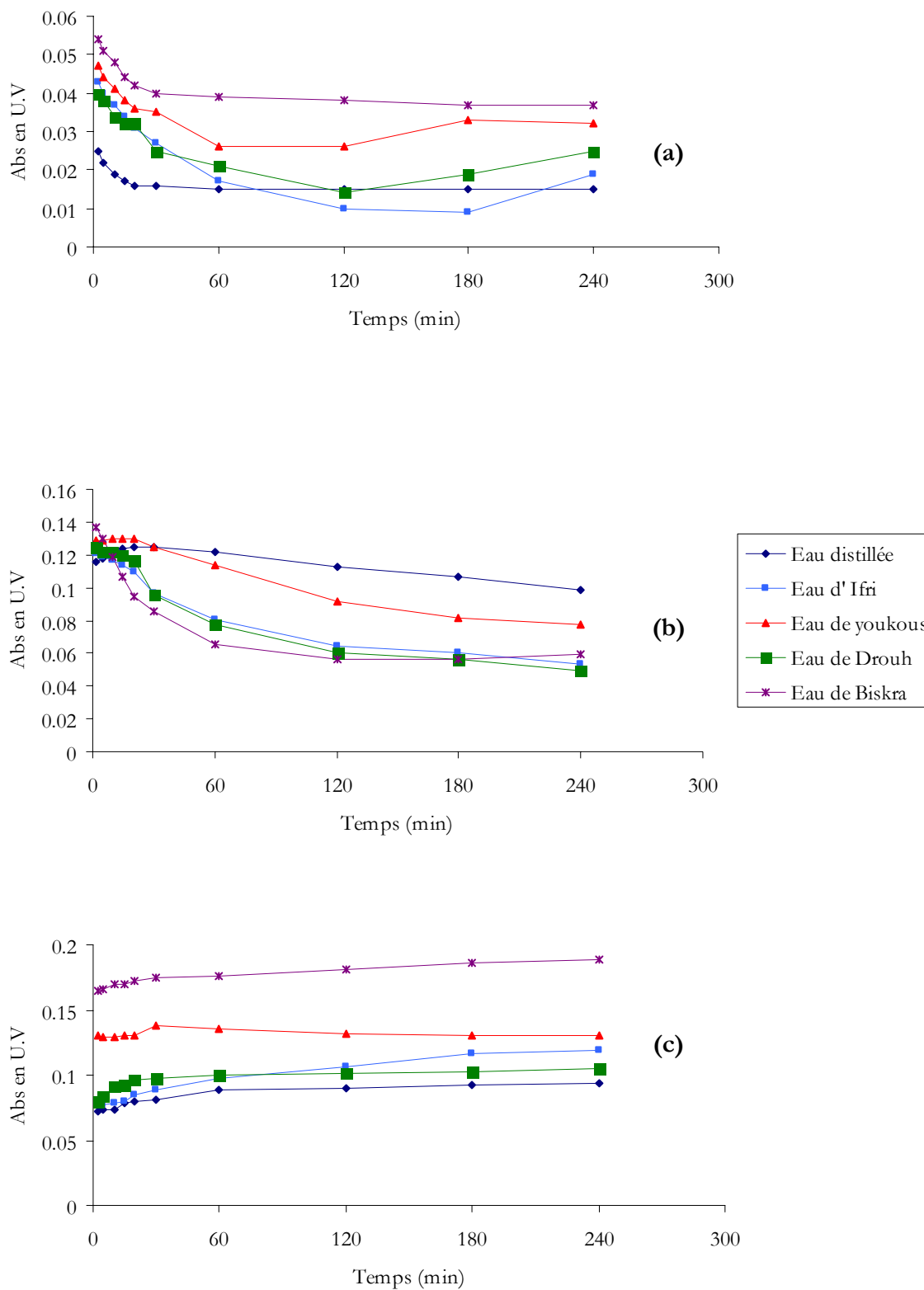


Figure 27 : Evolution de l'absorbance en U.V. des bases azotées en eaux minéralisées.

(a) Uracile, (b) Cytosine, (c) Guanine.

$[Base\ azotée] = 10^{-5}\ mole/l$; $pH = 7$; $r = 20$.

III.2.2.2 Discussion.

A partir des résultats du tableau 22 nous pouvons constater que les bases azotées testées présentent, dans la gamme de pH étudiée, des demandes en chlore importantes même en présence de sels minéraux. Cependant, il paraît que la réaction est favorisée en milieu neutre et basique. Rappelons que les bases azotées étudiées seules ont une réactivité maximale à pH=9, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, alors que les ions minéraux réducteurs réagissent mieux à pH neutre ou acide (AGHTM, 1981; Doré, 1989). Il est évident que le pH exerce une influence sur le déroulement des réactions en conditionnant l'état de la molécule d'une part et la forme du chlore et celle des espèces minérales d'autre part. Ainsi, pour un pH donné les mécanismes des réactions pourraient être différents selon la structure du composé testé et la composition minérale de l'eau.

A la lumière de ces résultats, on peut s'attendre à ce que la chloration des eaux naturelles, dans des conditions normales, c'est-à-dire à pH neutre ou légèrement alcalin, favoriserait la réactivité des bases azotées. Ce qui induit une augmentation de la demande en chlore.

Le suivi de la consommation de chlore des composés organiques étudiés en fonction du temps montre que, dans tous les milieux de dilution, les cinétiques se présentent en deux étapes distinctes. La première étape est rapide et se prolonge jusqu'à quelques heures (cf. tableau 23). Notons qu'en eau distillée, cette étape est observée pendant les premières 20 minutes de réaction. La seconde étape est plus lente et la consommation en chlore augmente progressivement jusqu'au temps de 24 heures. Le calcul des écarts (E %) montre ainsi que l'effet de la minéralisation du milieu s'exerce essentiellement durant la phase rapide de la réaction chlore/matière organique (tableau 25).

Tableau 25 : Evolution des écarts (E %) en fonction du temps dans les eaux d'Ifri et de Biskra.
 [Base azotée]= 10^{-5} mole/l ; pH=7 ; r=20.

Composé organique	Temps (min) Eau de dilution	Ecart (E %)				
		5	10	30	60	180
Uracile	Eau Ifri	15	19	21.27	28.84	33.93
	Eau Biskra	-3	0	9.75	17.78	28.85
Cytosine	Eau Ifri	15.79	23.81	26.09	32	39.29
	Eau Biskra	3	5.88	19.05	24.44	35.85
Guanine	Eau Ifri	29.27	30.95	31.25	32	41.38
	Eau Biskra	14.7	17.41	13.16	17.07	30.61

Signalons cependant que les éléments minéraux seuls réagissent rapidement avec le chlore au cours des 5 premières minutes de la réaction. Cette réaction devient ensuite très lente puis se stabilise jusqu'à 24 heures comme le montre la figure 28 représentant la demande en chlore des eaux souterraines brutes durant les 4 premières heures de contact. D'après AGHTM (1981) et Beaudry (1984), le chlore injecté pour la désinfection entre rapidement en réaction avec les composés réducteurs et l'ammoniaque. Quant aux amines, elles réagissent avec le chlore beaucoup plus lentement. Les réactions de substitution sont en particulier trop lentes pour être vraiment compétitives.

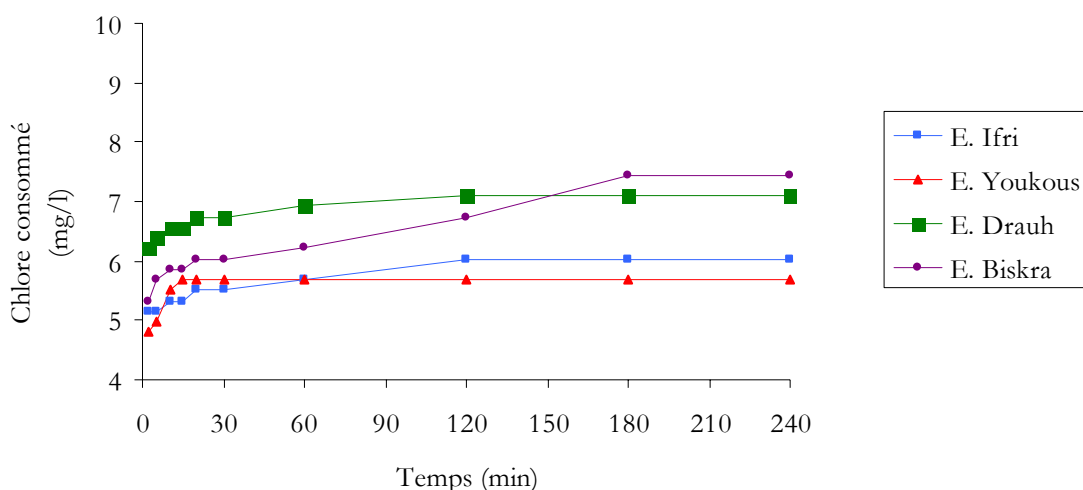


Figure 28 : Cinétique de consommation en chlore des eaux souterraines brutes.

$$Cl_{2\text{ int}} = 14.2 \text{ mg/l}; \text{pH} = 7.$$

En ce qui concerne l'évolution de l'absorbance en U.V en fonction du temps, les courbes de la figure 27 (a) et les valeurs du tableau 24 montrent qu'en présence de l'uracile, l'absorbance accuse des abattements de l'aromaticité dès les premières minutes de réaction tout comme en eau distillée ($Abatt > 62\%$ après 5 minutes). Ces abattements demeurent inférieurs à ceux calculés en eau distillée durant les 4 premières heures pour toutes les eaux sauf le cas d'Ifri. En effet, l'ordre des abattements est :

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

En présence de la cytosine, on constate une augmentation rapide de l'absorbance durant les 5 premières minutes, suivie d'une dégradation (Figure 27(b)). Cependant, l'abattement de l'aromaticité est remarqué seulement après un certain temps de contact variable d'une eau à l'autre (10 à 30 min). Pour les différentes eaux, cet abattement est compris entre (10 à 23 %) après 30 minutes et (29 à 54 %) après 4 heures de réaction. Il est réparti comme suit :

$$\text{Abatt } \%_{\text{Biskra}} > \text{Abatt } \%_{\text{Drauh}} > \text{Abatt } \%_{\text{Ifri}} > \text{Abatt } \%_{\text{Youkou}} .$$

Notons qu'en eau distillée, aucun abattement n'est enregistré au cours des 4 premières heures. Cependant, il est évident après 24 heures de réaction. Ceci indique qu'en présence de la minéralisation la rupture du cycle aromatique et l'apparition de composés aliphatiques est plus rapide.

Dans le cas de la guanine, les absorbances augmentent progressivement avec le temps (figure 27(c)). A l'exception de l'eau de Youkous, elles sont plus élevées que celles observées en eau distillée indiquant également la formation de produits aromatiques. À titre d'exemple, l'ordre de l'augmentation de l'aromaticité en 1 heure de réaction est le suivant :

$$\text{Agm } \%_{\text{Ifri}} > \text{Agm } \%_{\text{Drauh}} > \text{Agm } \%_{\text{Biskra}} > \text{Agm } \%_{\text{Youkous}} .$$

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

III.2.3 Influence du taux de chloration sur les potentiels de consommation en chlore.

III.2.3.1 Résultats.

L'effet de la variation du taux de chloration en eaux minéralisées est réalisé pour les mêmes conditions expérimentales que celles en eau distillée ([base azotée]= 10^{-5} mole/l; $\text{Cl}_{2\text{int}}$ =0 à 14.2 mg/l; Temps=1heure) mais à pH naturellement tamponné. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 29. Ils indiquent que les consommations en chlore augmentent avec l'augmentation de la dose du chlore introduite. Toutefois, pour les faibles doses de chlore ces consommations sont nulles pour les trois composés organiques étudiés.

L'observation des courbes de la figure 29 montre également que même en présence de sels minéraux, le point de rupture ou le break-point n'apparaît pas d'une façon évidente. Néanmoins ces courbes indiquent la formation de chloramines stables.

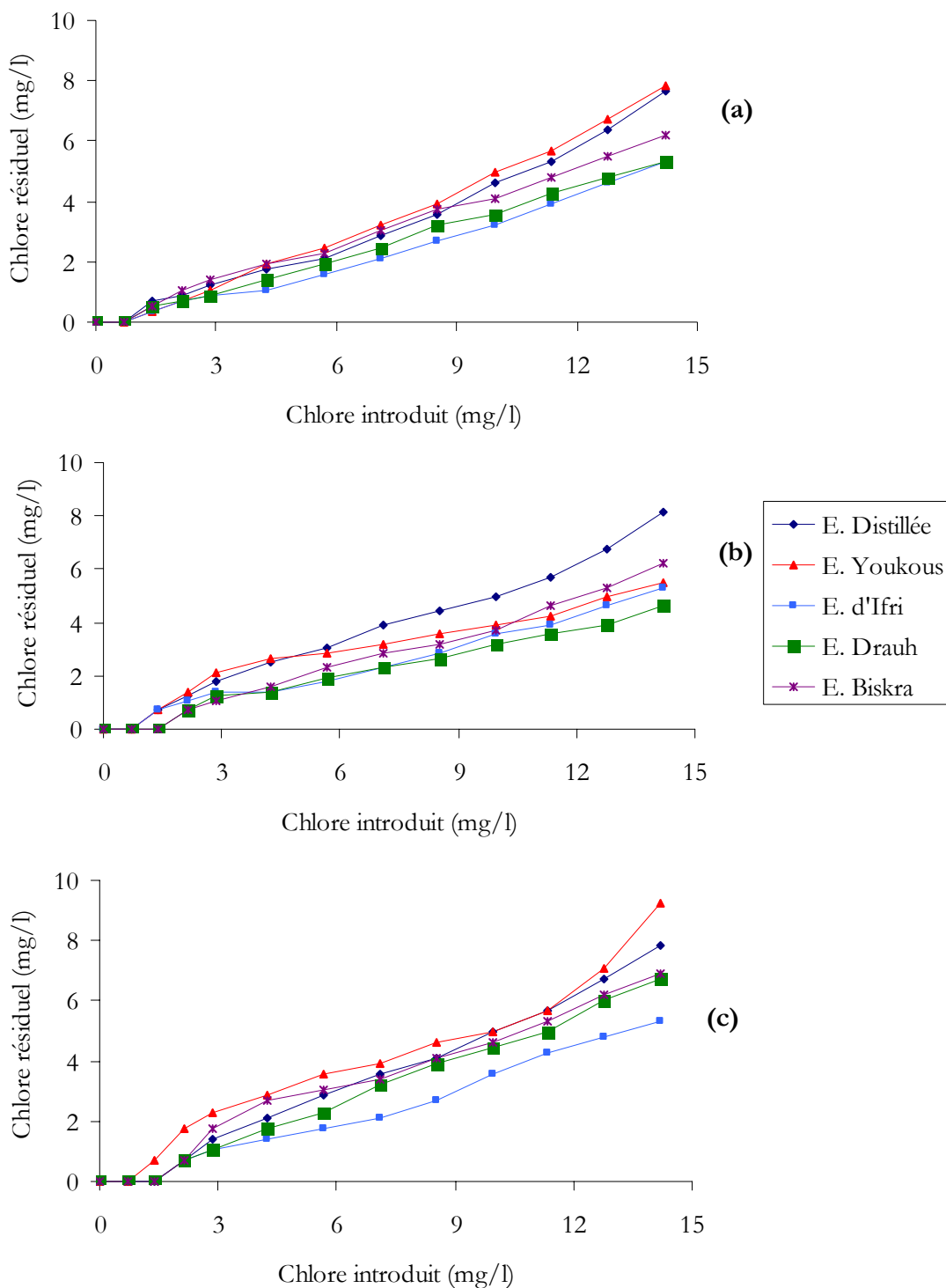


Figure 29 : Evolution du chlore résiduel en eaux minéralisées en présence des bases azotées.

(a) Uracile, (b) Cytosine, (c) Guanine.

[Base azotée] = 10^{-5} mole/l ; pH = 7 ; Temps = 1 heure.

III.2.3.2 Discussion.

Tout comme en eau distillée, les résultats présentés sur la figure 29 montrent que les courbes d'évolution du chlore résiduel peuvent être décomposés en deux zones quelle que soit la base azotée testée et la minéralisation de l'eau de dilution.

Dans la zone **I**, tout le chlore introduit est consommé par le composé organique dissous d'une part et par les éléments minéraux réactifs d'autre part. En présence de ces derniers, on a pu s'attendre à ce que la zone I soit déplacée vers des taux plus élevés mais nos essais, en présence de l'uracile, aboutissent à des résultats similaires à ceux observés en eau distillée ($Cl_{2\text{ int}} \leq 1.42$ mg/l). Toutefois, en présence de la cytosine, cette zone est déplacée vers des doses de chlore introduites légèrement supérieures ($Cl_{2\text{ int}} \geq 1.42$ mg/l) pour les eaux de Biskra et de Drauh. Le même phénomène est observé dans le cas de la guanine pour toutes les eaux exceptée Youkous. D'après ces observations, nous pouvons constater que dès les premiers taux du traitement, la réaction chlore/base azotée est influencée par la minéralisation de milieu de dilution et ses constituants spécifiques ainsi que par la structure du composé organique.

Dans la zone **II**, le chlore résiduel augmente au fur et à mesure que la dose de chlore introduite augmente. Mais, en général, ce résiduel ne dépasse pas la moitié de la dose du chlore introduite. En comparaison avec les résultats obtenus en eau distillée, les courbes de la figure 29 montrent que les fortes concentrations du chlore résiduel sont obtenues le plus souvent en présence des eaux de Biskra et de Youkous quelque soit le composé organique dissous. Ceci confirme l'effet des éléments minéraux spécifiques tels que l'effet inhibiteur des chlorures et des sulfates dans l'eau de Biskra.

Signalons par ailleurs que, pour les différentes eaux étudiées, le chlore résiduel total mesuré en présence de la cytosine est moins important que celui en présence de l'uracile et la guanine. Bien que ce résultat indique la forte réactivité de la cytosine aux différents taux appliqués, il montre également que la structure du composé organique peut conditionner la nature et la stabilité des chloramines formées. Ainsi, l'observation des mêmes courbes montre que la majeure partie du chlore résiduel est sous forme de chloramines en particulier de chloramines organiques stables comme l'explique l'allure des courbes dans cette zone. C'est pour cette raison que le break-point n'apparaît pas d'une manière évidente. Il semble que pour les doses de chlore introduites et le temps de contact appliqué, la dégradation des chloramines formées n'était pas complète. Plusieurs auteurs (Gould et Hay, 1982 ; Doré, 1989 ; Shang et al, 2002) ont noté ce phénomène surtout dans le cas de la cytosine, comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent (cf. II.4, 2^{ème} partie).

Néanmoins, un dosage de chlore plus important peut assurer la suppression de l'ammoniac, contenu initialement dans les eaux, et l'oxydation du composé organique (Beaudy, 1984). Notons enfin que, les mécanismes des réactions en eaux minéralisées et en présence de composés azotés peuvent être plus compliqués qu'en présence de l'azote ammoniacal seul, ce qui rend la courbe du break-point plus évasive. Le chlore consommé dans ce cas pourrait conduire à la formation de divers produits minéraux tels que les chloramines, les bromamines et les bromochloramines, ou des produits organiques tels que les chloramines organiques et les composés organohalogénés.

III.3 Conclusion.

L'objectif de ce chapitre était d'apprécier l'influence de la minéralisation des eaux naturelles sur la chloration des bases puriques et pyrimidiques testées.

Les essais de chloration de ces composés dissous dans des eaux de minéralisation variable, ont montré que les potentiels de consommation en chlore sont plus importants que ceux obtenus en eau distillée. Ceci est mis en évidence par le calcul des écarts entre les potentiels de consommation en eau distillée et ceux en eaux minéralisées. Les bases azotées testées sont donc apparues comme très réactives vis-à-vis du chlore quelque soit la minéralisation du milieu de dilution. Cette réactivité semble dépendre de la minéralisation spécifique de l'eau, en particulier des sels minéraux constitutifs de la dureté permanente. En effet, l'examen des résultats montre que, plus la minéralisation et la concentration en chlore et en sulfates sont importantes plus les consommations en chlore peuvent diminuer. De plus, en présence des bicarbonates, des bromures et de l'azote ammoniacal, les eaux minéralisées semblent être le siège de nombreuses réactions selon un schéma complexe comme en témoignent les évolutions très différentes des absorbances en U.V en fonction du temps. Les produits de la chloration peuvent donc varier. De même qu'en eau distillée, le suivi des cinétiques de chloration pour des pH différents fait apparaître deux étapes de réaction. Une étape rapide pendant les premières heures de la réaction et une étape lente qui peut se poursuivre au-delà de 24 heures. Toutefois, la cinétique est accélérée à pH neutre et basique. La consommation en chlore des bases azotées étudiées dépend également du taux de traitement. Elle est totale pour des faibles taux de chloration puis elle augmente significativement avec la dose de chlore introduite. Cependant, le break-point n'apparaît pas d'une manière évidente et les chloramines sont stables.

Toutes ces observations permettent de déduire que le comportement du chlore vis-à-vis des bases nucléiques testées dépend de la variabilité de la nature et la quantité de la composition minérale de l'eau de dilution. Cette dernière peut influencer le pouvoir désinfectant du chlore.

Conclusion à la deuxième partie.

Cette seconde partie de notre étude a été consacrée à la présentation et la discussion de nos résultats expérimentaux concernant la chloration de trois bases azotées puriques et pyrimidiques (uracile, cytosine, guanine) dissoutes dans des milieux de minéralisation variable. Cette étude nous a permis de mieux comprendre d'une part, le comportement de ces composés organiques lors de la chloration des eaux naturelles et d'autre part les mécanismes d'inactivation des microorganismes par le chlore. Nous avons d'abord décrit la préparation des solutions nécessaires à nos essais ainsi que les différentes méthodes analytiques suivies au cours de l'étude en laboratoire. Les résultats obtenus sont présentés d'une part en eau distillée et d'autre part dans des eaux naturelles souterraines.

De l'étude de la chloration des bases puriques et pyrimidiques testées en eau distillée, il ressort les conclusions suivantes :

- Les trois bases azotées étudiées présentent une forte réactivité vis-à-vis du chlore. L'attaque électrophile du chlore constitue le mécanisme le plus probable. Il peut conduire à la formation de composés aromatiques (substitution, quinones) ou à l'ouverture du cycle aromatique.
- La consommation en chlore reste considérable quelque soit le pH de la réaction. Toutefois, elle est favorisée pour un pH basique.
- Le temps de contact a un effet sur la consommation en chlore, en la divisant en deux étapes. Une étape rapide et une autre lente.
- L'évolution de la consommation en chlore en fonction du taux de traitement montre la grande réactivité des composés étudiés. Cette consommation est totale pour les faibles taux de chloration alors qu'elle augmente significativement avec le taux de chlore.
- L'ajout de sels minéraux individuellement s'est accompagné d'une diminution du potentiel de consommation en chlore. Les ions Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- peuvent être considérés comme agents inhibiteurs de la réaction de chloration. Toutefois, en présence des bromures, il est possible d'envisager une compétition directe entre le chlore et le brome formé vis-à-vis du composé organique.

Par contre, l'ammoniac peut être considéré comme un élément participant à l'augmentation des consommations en chlore.

- Le suivi de l'absorbance en U.V indique une dégradation de l'aromaticité en présence de l'uracile dès les premières minutes de réaction alors que cette dégradation n'apparaît qu'après 24 heures en présence de la cytosine. Par contre, dans le cas de la guanine, l'absorbance augmente tout au long de la réaction.

Les essais de chloration réalisés sur des eaux naturelles dopées par les mêmes bases azotées que précédemment ont permis de déduire que :

- Les potentiels de consommation en chlore sont plus importants que ceux en eau distillée ce qui montre que les substances testées restaient très réactives vis-à-vis du chlore quelle que soit la minéralisation de leur milieu de dilution.
- La présence d'éléments minéraux réducteurs et réactifs vis-à-vis du chlore expliquerait également les résultats obtenus.
- Les potentiels de consommation en chlore semblent fortement dépendre de la composition minérale des eaux et notamment de la dureté permanente liée à la présence de chlorures et de sulfates qui joueraient un rôle inhibiteur. Alors que, la présence des bromures et de l'azote ammoniacal pourrait compliquer le schéma réactionnel de la chloration.
- De même qu'en eau distillée, la réactivité des bases azotées étudiées semble dépendre de certains paramètres réactionnels tels que le pH du milieu, le temps de contact et le taux de chloration. Toutefois, l'incidence de la minéralisation totale ainsi que celle de ses constituants spécifiques semble plus étroitement liée à celle du pH.
- Les évolutions des absorbances en U.V montrent que les mécanismes des réactions en présence de sels minéraux peuvent varier et les produits de la chloration pourraient être sensiblement différents de ceux obtenus en eau distillée.

L'observation de l'ensemble des résultats indique que, la présence d'espèces minérales et/ou organiques consommateurs de chlore augmente la demande en chlore. Par ailleurs, la présence d'éléments inhibiteurs d'entités oxydantes diminue le potentiel désinfectant du chlore. La demande en chlore va ainsi varier selon la composition chimique de l'eau.

Conclusion générale.

L'oxydation est une opération essentielle à tout traitement des eaux à visée de potabilisation. Elle est toujours incluse en fin de filière au niveau de la désinfection. Cependant, étant donné la dégradation de la qualité des ressources en eau, l'utilisation d'oxydant en amont et au sein de la chaîne de traitement est de plus en plus fréquente. L'oxydant le plus ancien et le plus abondamment utilisé est le chlore et ses dérivés. L'action du chlore avec les matières organiques et inorganiques, qui sont dissoutes ou en suspension dans l'eau et plus particulièrement les microorganismes, conduit à l'élimination ou l'inactivation des germes pathogènes, mais aussi, à la formation de composés organohalogénés potentiellement toxiques.

L'objectif principal de notre étude était donc d'examiner l'action du chlore, sous forme d'hypochlorite de sodium, sur des hétérocycles organiques azotés et d'étudier l'influence de la minéralisation totale ainsi que celle d'éléments minéraux spécifiques sur la chloration de ces composés organiques. Pour ce faire, nous avons choisi deux bases pyrimidiques (Uracile, Cytosine) et une base purique (Guanine) présentes dans la structure des acides nucléiques (ADN, ARN) des organismes vivants. Ces molécules sont susceptibles de réagir avec le chlore introduit dans les eaux, comme elles peuvent constituer des cibles sensibles pour l'inhibition des microorganismes.

La première partie de ce mémoire a donc consisté en une synthèse bibliographique concernant les différentes catégories de substances organiques azotées dans les eaux naturelles, en particulier les bases puriques et pyrimidiques, ainsi que les aspects théoriques et pratiques de la chloration. Les données de la littérature relatives à la chloration de la matière organique azotée ont été également exposées.

La seconde partie de notre travail a été consacrée à la présentation et à l'exploitation des résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés dans le cadre de cette étude. Le premier chapitre de cette étude expérimentale a permis la description des réactifs utilisés ainsi que des principales méthodes expérimentales et étapes suivies au cours des essais. Les essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques des composés organiques précités dans des milieux de dilution de minéralisation variable (eau distillée et eaux naturelles minéralisées).

Dans un premier temps, les essais de chloration des bases azotées testées ont été effectués en eau distillée. L'influence de différents paramètres opératoires, comme le pH de la réaction, le temps de contact, le taux de chlore appliqué, a été contrôlée. Les résultats obtenus ont mis en évidence la forte réactivité du chlore vis-à-vis des bases nucléiques testées. Cette réactivité est traduite par des potentiels de consommation en chlore de l'ordre de 12 à 15 moles Cl_2 /mole de composé. Elle est due essentiellement à la structure aromatique des composés étudiés qui leur confère une réactivité nucléophile. L'attaque électrophile du chlore constitue donc le mécanisme le plus probable. En parallèle, il a été observé que la consommation en chlore dépend de la nature du substituant, ainsi, la présence de la fonction amine sur la cytosine et la guanine semble activer le cycle aromatique. Ces résultats sont confirmés par des travaux antérieurs qui sont essentiellement descriptifs (réactivité, analyses des produits formés...) et ne font pratiquement pas l'objet de développement mécanistique. Ces mêmes travaux, montrent que la chloration des bases puriques et pyrimidiques testées conduit à la formation de composés de substitution et/ou des quinones et à l'ouverture du cycle aromatique. Toutefois, la majeure fraction de ces produits demeure non identifiée.

Ainsi, le suivi de l'évolution de l'absorbance en U.V indique que, la forte consommation en chlore s'accompagne d'un abattement de l'aromaticité en présence de l'Uracile (80.83 %) et à degré moindre, de la cytosine (39.36 %), ce qui implique l'apparition éventuelle de composés aliphatiques. Par contre, en présence de la guanine on constate une augmentation de l'aromaticité (26.27 %). Cette augmentation pourrait être due à une absence de dégradation des cycles aromatiques et/ou à la formation de dérivés absorbant plus que le produit initial.

La réactivité des bases azotées est également fonction de différents paramètres réactionnels. C'est ainsi que, le pH présente un impact important sur les potentiels de consommation en chlore pour l'ensemble des composés organiques testés dans la mesure où il conditionne la spéciation du chlore et l'état du substrat. En effet, nous avons observé que la consommation en chlore augmente légèrement du pH4 à pH9. A pH neutre et acide, cette consommation peut être expliquée par la prédominance de l'entité HOCl. Tandis qu'à pH basique, la dissociation du groupe hydroxyle a créé un site activant ($-\text{O}^-$) sur le cycle aromatique. Cependant, quelque soit le pH de l'eau distillée, les cinétiques de consommation en chlore se présentent en deux étapes. Une étape rapide qui s'effectue essentiellement pendant les premières minutes de réaction, à laquelle succède une autre étape lente qui peut se prolonger jusqu'à 24 heures.

Quant au suivi de l'évolution du chlore résiduel, les résultats montrent que la consommation en chlore est totale pour les faibles taux de chloration appliqués ($r \leq 2$), puis elle augmente significativement avec le taux de chloration. Ceci peut être expliqué par la grande réactivité des composés étudiés. Toutefois, l'absence du break-point est due à la dégradation incomplète de l'azote organique. Il semble donc que cette dégradation nécessite des doses de chlore plus importantes ou un temps de contact plus prolongé. Le chlore résiduel total mesuré dans ce cas est essentiellement sous forme de chloramines organiques stables.

Les résultats des essais expérimentaux montre en outre que, la présence de sels minéraux spécifiques induit une diminution des potentiels de consommation en chlore pour les trois bases azotées. Cette diminution dépend de la nature du sel ajouté et de la structure du composé organique. Ainsi, l'intervention de teneurs croissantes en chlorures, sulfates et bicarbonates inhibe la réaction de chloration par la baisse de l'activité des entités oxydantes.

Cependant, la diminution des potentiels en présence des ions bromures ne peut s'expliquer que par l'oxydation des bromures en acide hypobromeux, qui réagit ensuite en compétition avec le chlore sur le composé organique et conduit à la formation de composés organobromés à côté de ceux organochlorés. Par ailleurs, la présence de l'ammoniaque, excessivement réactif vis-à-vis du chlore, a pour effet d'augmenter le potentiel de consommation en chlore en présence des bases azotées. La cinétique de réaction de ces dernières est donc compétitive avec les réactions chlore/ammoniaque.

Dans un second temps, les composés organiques étudiés ont été dissous dans des eaux souterraines exemptes initialement de toute matière organique. Les résultats des essais ont montré que la minéralisation de ces eaux pouvait notablement influencer sur la réaction chlore/composé organique. Comparés aux résultats obtenus en eau distillée, ils ont montré que les potentiels de consommation en chlore sont plus importants que ceux obtenus en eau distillée (15.5 à 18 mole/mole). Ce qui montre que les substances organiques testées restaient très réactives vis-à-vis du chlore quelle que soit la minéralisation de leurs milieux de dilution. Toutefois, la réactivité des éléments minéraux réducteurs contenus dans les eaux testées expliquerait les fortes consommations en chlore observées. Rappelons que, les eaux étudiées sont fortement tamponnées et caractérisées par un pH voisin de la neutralité, la forme prédominante du chlore serait l'acide hypochloreux qui possède un effet oxydant puissant sur le composé organique et les substances minérales réductrices.

D'après les résultats obtenus, il semblerait que la réactivité des hétérocycles azotés considérés puisse dépendre non seulement de leur structure chimique, de l'importance des groupements substitués au cycle mais également de l'effet de la minéralisation totale du milieu ainsi que ses constituants spécifiques. Il y'a lieu donc de tenir compte de l'intervention d'entités minérales telles que celles testées en eau distillée (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , NH_4^+) qui peuvent plus ou moins inhiber la réaction chlore/composé organique et/ou compliquer les mécanismes de cette réaction. Ainsi, nous avons remarqué que les potentiels de consommation en chlore diminuent en passant de l'eau d'Ifri (conductivité= 0.56 ms/cm ; TH= 40°F) à l'eau de Biskra la plus minéralisée (conductivité= 3.70 ms/cm ; TH= 124°F). Notons que la demande en chlore de ces eaux brutes croît dans l'ordre d'accroissement de leur minéralisation.

En milieu minéralisé, le pouvoir d'oxydation s'est exercé plus sensiblement à pH voisin de la neutralité ou alcalin, c'est-à-dire dans des conditions de pH voisines de celles généralement rencontrées lors de la chloration des eaux à potabiliser. Cependant, les études cinétiques réalisées aux différents pH (4, 7 et 9) montrent que la consommation en chlore présente deux phases. Une phase rapide au cours des premières heures de la réaction suivie d'une seconde phase plus lente qui se poursuit au-delà de 24 heures de réaction.

En ce qui concerne l'effet du taux de traitement, les courbes représentant l'évolution du chlore résiduel total en fonction du temps font apparaître, tout comme en eau distillée, deux zones. Une zone correspondant à une consommation instantanée du chlore par le composé organique et les éléments minéraux réducteurs, et une zone correspondant à la formation de chloramines minérales et organiques. Cependant, le break-point n'apparaît pas d'une manière évidente et l'allure des courbes indique que les chloramines formées sont très stables.

Si l'on compare les données obtenues sur l'évolution de l'absorbance en U.V des bases azotées testées avec celles observées en eau distillée, on remarque que la chloration en présence d'espèces minérales occasionne une modification sensible des valeurs de l'absorbance et donc des valeurs de l'abattement et de l'augmentation de l'aromaticité. La nature des sous-produits de chloration en milieux minéralisés peut donc varier.

Quant à la transposition pratique des phénomènes observés, l'ensemble des résultats obtenus, nous permet de déduire que :

- Même si les bases puriques et pyrimidiques n'interviennent que pour des concentrations faibles du carbone organique dissous des eaux traitées, on peut estimer que leur participation à la demande en chlore à long terme n'est pas négligeable, ce qui met en évidence l'importance de ces paramètres pour l'optimisation des traitements.
- La réactivité des bases puriques et pyrimidiques vis-à-vis du chlore permet d'expliquer les mécanismes d'inactivation des microorganismes et montre également que ces substances peuvent représenter le site privilégié d'oxydation et d'inactivation.
- Le comportement du chlore dans les eaux minéralisées risque de ne pas être le même qu'en eau douce. L'influence de la composition minérale des eaux doit être prise en compte afin de réussir la désinfection et laisser un excès de chlore libre disponible contre les microorganismes.

Les recherches futures devront se poursuivre dans cette voie et s'orienter vers l'identification et le dosage des sous-produits susceptibles d'être formés. Elles devront également évaluer des données sur les effets de ces sous-produits sur la santé humaine. L'influence de la minéralisation du milieu ainsi que le rôle de certains éléments minéraux spécifiques sur la consommation en chlore et la formation de sous-produits au cours de la chloration pourront être envisagés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques.

- Achour, S. (1992)**, La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, Thèse de Magister, ENP, Alger.
- Achour, S. (2001)**, Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie.
- Achour, S., Moussaoui, K. (1993)**, La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation des composés organohalogénés, Environ. Tech., 14, 885-890.
- Achour, S., Guergazi, S. (2002)**, Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, Rev. Sci. Eau, 15, 3, 649-668.
- Achour, S., Guergazi, S., Guesbaya, N., Seghairi, N., Youcef, L. (2002)**, Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, LARHYSS Journal, 1, 107-128.
- Achour, S., Guergazi, S. (2003)**, Effet de sels métalliques sur la chloration de substances humiques en eau distillée, LARHYSS Journal, 2, 105-113.
- Afoufou, F. (2002)**, Incidence de traitements d'oxydation sur l'élimination de la matière organique des eaux naturelles par coagulation-floculation, mémoire de Magister en Hydraulique, ENSH, Soumaâ (Blida).
- Agbekodo, M.K.A. (1994)**, Elimination par nanofiltration des composés organiques d'une eau de surface prétraitée, caractérisation du carbone organique dissous avant et après nanofiltration, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- AGHTM. (1981)**, Points de repère sur la désinfection des eaux, E.d. Cahiers de l'AGHTM, France.
- Allinger, N., Johnson, C. R. (1984)**, Chimie organique, 3^{ème} Ed., Mc Graw-Hill Higher, Paris.
- Alouini, Z., Seux R. (1987)**, Cinétiques et mécanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides aminés lors de la désinfection des eaux, Wat. Res, 21, 3, 335-343.
- Arnaud, P. (1983)**, Cours de chimie organique, 13^{ème} édition, Bordas, Paris.
- Astruc, M. (1986)**, Propriétés chélatantes des substances humiques des eaux continentales, Séminaire sur les matières humiques organiques par le G.R.U.T.T.E.E., Rennes.
- Bacha, M. (1992)**, Etude comparative de la salinité des eaux des barrages: Foum El Gherza, Fontaine des gazelles et Babar, Mémoire d'ingénieur en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- Beaudry, J.P. (1984)**, Traitement des eaux, Edition Le Griffon d'argile. INC Québec.
- Briefert, C., Perrand, R. (2003)**, Chimie de l'environnement: Eau, sols, déchets, De Boeck Diffusion S.A., 1^{ère} édition, 2^{ème} tirage, Paris.

- Block, J. C. (1982)**, Mécanismes d'inactivation des microorganismes par les oxydants, T.S.M. L'eau, 11, 521-524.
- Boisdon, V. (1995)**, Efficacité de la désinfection par les procédés d'oxydation chimique et de rayonnement ultraviolet, T.S.M, 3, 228-235.
- Bourbigot, M.M. (1996)**, La désinfection des eaux : Contraintes, Contradictions, Solutions, L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances, 195, 24-26.
- Brezonik, P.L. (1994)**, Chemical kinetics and process dynamics in aquatic systems. CRC Press, Boca Raton, FL, 236-237.
- Bull, R.J., Robinson, M., Meier, J.R., Stober, J. (1982)**, Use of biological assay systems to assess the relative carcinogenic hazards of disinfection by-products, Fundamental and Applied Toxicology, 5, 6, 1065-1074.
- Butterfield, C.T., Wattie, E., Megregians, S. (1943)**, Influence of pH and temperature on the survival of coliforms and enteric pathogens when exposed to free chlorine, U.S. Public Health Rep., 58(51).
- Cardot, C. (1999)**, Les traitements de l'eau: Procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, Ellipses Edition Marketing S.A., Paris.
- Celerier, J.L., Faby, J.A. (2003)**, La dégradation de la qualité de l'eau potable dans les réseaux, Document Technique FNDAE, Office international de l'eau SNIDE, France.
- Cheval, A. (1982)**, La désinfection des eaux de consommation, Ed Office international de l'eau.
- Christman, R.F., Gjessing, E.T. (1983)**, Aquatic and terrestrial humic materials, Ann.Arbor science Pub.,Michigan.
- Coin, L., Erb, F. (1981)**, Toxicologie des dérivés azotés dans l'eau, 4^{es} journées scientifiques et techniques, L'eau, la recherche et l'environnement, Paris.
- Cotruvo, j. A., Regelski, M. (1989)**, Issues in Developing National Primary Drinking Water Regulations for Disinfection and disinfection By-Products in Safe Drinking Water Act: Amendments, Regulations and Standards, Ed. E.J. Calabrese, C. E.Gilbert, and H.Pastides, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 57-69.
- Cramer, W.N., Kawata, K., Kruse, C.W. (1976)**, Chlorination and iodination of poliovirus and F2, J. Wat. Poll. Control Fed., 48, 61-76.
- Croué, J.P. (1987)**, Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Docteur d'Université, Poitiers, France.
- Degrémont, (1989)**, Mémento technique de l'eau, 9^{ème} édition, Ed. Lavoisier, Paris.
- Deguin, A. (1996)**, Maîtrise de la désinfection de l'eau et des sous-produits de désinfection, T.S.M., 7-8, 516-522.
- De Laat, J., Merlet, N., Doré, M. (1982)**, Chloration de composés organiques: Demandes en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de THM, Wat. Res., 16, 1437-1450.
- Dennis, W.H., Olivieri, V.P., Kurse, CW (1978)**, Mechanism of disinfection: incorporation of Cl-36 into F2 virus, Wat. Res., 13, 363-369.
- De Schuytner, B.C., Greer, K.A., Miller, K.M., Orchowski, M., Sangster, R.L. (2000)**, Think before you drink: The occurrence of organic by-products in the disinfection of natural waters, Dartmouth Undergraduate Journal of Science, 1, 1, 35-45.

- Desjardins, R. (1997)**, Le traitement des eaux, 2^{ème} édition, Ed. de l'école polytechnique de Montréal.
- Doré, M., Brunet, R., Legube, B., Croué, J.P. (1987)**, The role of ozone in water and wastewater treatment, Proc. Of the 2nd International Conference, Edmonton, Canada.
- Doré, M. (1989)**, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed Lavoisier, Paris.
- Dossier Berne, F., Merlet, N., Cauchi, B., Legube, B. (1996)**, Evolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable : Corrélations avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme, Rev. Sci. Eau, 9, 1, 115-133.
- Ellis, K.V. (1991)**, Water disinfection: A review with some consideration of the requirement of the third World, Crit. Rev. Environ. Control, 20, 5-6, 341-407.
- El Morer, A. (1992)**, Contribution à l'étude cinétique de la chloration des acides aminés libres et combinés, Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Tétouan, Maroc.
- Faujour, C. (1978)**, Chimie de l'environnement : Chimie des eaux, Rapport bibliographique, Diplôme d'études approfondies, Université de Rennes, France.
- Fisher, J., Arnold, J.R.P. (2001)**, L'Essentiel en chimie pour biologistes, Port Royal Livres, Paris.
- Gainer, G.M., Garrett, W.E. (1996)**, Further confirmation of the effects of semicontinuous chlorination treatment on Asiatic clams, Effects of semicontinuous chlorination treatment, ADEM, University of Alabama, AL.
- Galapate, R.P., Baes, A.U., Ito, K., Iwase, K., Okada, M. (1999)**, THM formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters, Wat. Res., 33, 2555-2560.
- Garnerone, A., Rumeau M., Renaud M. (1982)**, Détermination du coefficient de transfert global d'un agent antiseptique à travers une membrane hydrophobe, Sciences de l'eau, 1, 31-39.
- Gillian, L.R., Filaderil, H.A., Mcintyre, A.E., Graham, N.J.D., Perry, R. (1988)**, Isolation and identification of reaction products arising from the chlorination of cytosine in aqueous solution, Environ. Sci. Tech., 22, 12, 1425-1429.
- Gomella, C., Guerrée, H. (1978)**, Le traitement des eaux: Publiques, industrielles et privées, 2^{ème} édition, Editions EYROLLES, Paris.
- Gulois, P., Matejka, G., Parinet, B. (1989)**, Les précurseurs de THM dans les eaux de retenue de Notse, Environ. Tech. Let., 10, 221-230.
- Gould, J.P., Hay, T.R. (1982)**, The nature of the reactions between chlorine and purine and pyrimidine bases: Products and kinetics, Wat. Sci. Tech., 14, 629-640.
- Guergazi, S. (1998)**, Chloration de la matière organique et incidence de la composante minérale des eaux de surface, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- Guergazi, S., Achour, S. (2004)**, Incidence de la minéralisation des eaux sur la chloration de quelques acides aminés, Séminaire international : Eau et risques dans le contexte saharien, Université de Laghouat, Algérie.
- Hames, B.D., Hooper, N.M., Houghton, J.D. (2000)**, L'Essentiel en biochimie, Port Royal Livres, Paris.
- Hayatsu, H., Pan, S.-K., Ukita, T. (1971)**, Reaction of sodium hypochlorite with nucleic acids and their constituents, Chem. Pharm. Bull. Jpn, 19, 2189-2192.

- Hazen, S.L., Hsu, F.F., Mueller, D.M., Crowley, J.R., Heinecke, J.W. (1996)**, Human neutrophils employ chlorine gas as oxidant during phagocytosis, *J. Clin. Invest.*, 98, 1283-1289.
- Henderson, J.P., Byun, J., Heinecke, J.W. (1999)**, Molecular chlorine generated by the myeloperoxidase-hydrogen peroxide-chloride system of phagocytes produces 5-chlorocytosine in bacterial RNA, *J. Biol. Chem.*, 274, 33440-33448.
- Houel, N., Deguin, A., Moulinot, J.P., Richard, Y., Rizet, M., Sibony, J. (1982)**, Elimination des formes azotées dans les eaux alimentaires, *T.S.M. Eau*, 6, 292-300.
- Hoyano, Y., Bacon, V., Summons, R.E., Pereira, W.E., Halpern, B., Duffield, A.M. (1973)**, Chlorination studies. IV. The reaction of aqueous hypochlorous acid with pyrimidine and purine bases, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 53, 1195-1199.
- Hureiki, L. (1983)**, Etude de la chloration et de l'ozonation d'acides aminés libres et combinés en milieu aqueux dilué, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- Ivansev-Tumbas, I., Dalmacija, B., Tamas, Z., Karlovic, E. (1999)**, The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite, *Wat. Res.*, 33, 18, 3715-3722.
- Jadas-Hécart, A. (1989)**, Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable, Modélisation et identification des précurseurs organiques, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.
- Jadas-Hécart, A., El Morer, A., Stitou, M., Bouillot, P., Legube, B. (1992)**, Modélisation de la demande en chlore d'une eau traitée, *Wat. Res.*, 26, 8, 1073-1084.
- Jarrol, E.L., Bingham, A.K., Meyer, E.A. (1981)**, Effect of chlorine on *Giardia Lambia* cyst viability., *Appl. Environ. Microbiol.*, 41, 483.
- Jiang, Q., Blount, B.C., Ames, B.N. (2003)**, 5-Chlorouracil, a marker of DNA damage from hypochlorous acid during inflammation, *J. Biol. Chem.*, 278, 35, 32834-32840.
- Kantouch, A., Abdel Fatteh, A.S. (1971)**, Action of sodium hypochlorite on α -amino acids, *Chem. Zvesti*, 25, 222.
- Kemmer, F.N. (1984)**, Manuel de l'eau, Ed. Technique et documentation, Lavoisier, Paris.
- Knocke, W.R., Van Benschoten, J.E., Kearney, J.E., Rekhov, D.A. (1990)**, Alternative oxidants for the removal of soluble iron and manganese, Ed. AWWA Research Foundation, 132-142, U.S.A.
- Kuivinen, J., Johnson, H. (1999)**, Determination of THM and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography, *Wat. Res.*, 33, 5, 1201-1208.
- Lalande, J., Le Meur, M. (1997)**, Chimie organique: Cours avec exercices résolus, SPEPC, Série Jean Le Hir, Masson, Paris.
- Lauburch, E.J. (1964)**, Chlorination and other disinfection processes, Chlorine Institute, New York.
- Leclerc, H., Gaillard, J.L., Simonet, M. (1995)**, Microbiologie générale: La bactérie et le monde bactérien, DOIN éditeurs, France.
- Le Cloirec-Renaud, C. (1984)**, Analyse et évolution de la micropollution organique azotée dans les stations d'eau potable, Effet de la chloration sur des acides aminés, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Rennes I, France.

- Le Curieux, F., Marzin, D., Brice, A., ERB, F. (1996)**, Utilisation de trois tests de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxique de composés organohalogénés, d'acides fulviques chlorés et d'échantillons d'eaux en cours de traitement de potabilisation, *Rev. Sci. Eau*, 9, 1, 75-95.
- Legube, B., Xiong, F., Croué, J.P., Doré, M. (1990)**, Etude sur les acides fulviques Extraits d'eaux superficielles françaises: Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore, *Rev. Sci. Eau*, 3, 4, 399-424.
- Legube, B. (1996)**, Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide Technique, Agence de l'eau Loire-Bretagne, France.
- Louisot, P. (1983)**, Biochimie générale et médicale/ Structurale, métabolique et séméiologique, SIMEP, Villeurbanne, Paris, chap 3, 143-180.
- Lund, E. (1963)**, Effect of pH on the oxidative inactivation of polio-virus, *Arch. Ges. Virusforsch*, 12, 632-647.
- Masuda, M., Suzuki, T., Friesen, M.D., Ravanat, J.-L., Cadet, J., Pignatelli, B., Nishino, H., Ohshima, H. (2001)**, Chlorination of guanosine and other nucleosides by hypochlorous acid and myeloperoxidase of activated human neutrophils, *J. Biol. Chem.*, 276, 44, 40486-40496.
- Mazet, M.M., Ayele, J., Rigaudie, I. (1992)**, Elimination des acides humiques contenus dans l'eau par les celluloses greffées, *Wat. Res.*, 26, 4, 409-417.
- Meier, J.R. (1988)**, Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, *Mutat. Res.*, 196, 211-245.
- Merlet, N., De Laat, J., Doré, M. (1982)**, oxydation des bromures au cours de la chloration des eaux de surface, Incidence sur la production de composés organohalogénés, *Rev. Sci. Eau*, 1, 215-231.
- Merlet, N. (1986)**, Contribution à l'étude du mécanisme de formation des THM et des TOX non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Thèse de Doctorat Es-Sciences physiques, Université de Poitiers, France.
- Morris, R.D., Audet, A.M., Angelillo, I.F. (1992)**, Chlorination, chlorination by-products and cancer: A meta-analysis, *Am. J. Public Health*, 82, 7, 955-963.
- Nekrassov, B. (1969)**, Chimie minérale: Généralités des études des éléments, 2^{ème} édition, Editions MIR, Moscou.
- Nicklin, J., Graeme-Cook, K., Paget, T., Killington, R. (2000)**, L'Essentiel en microbiologie, BERTI Editions, Port Royal Livres, Paris.
- Noack, M.G., Doerr, R.L. (1978)**, Reaction of chlorine, chlorine dioxide and mixtures thereof with humic acid: An interim report in water chlorination, *Environ. Impact and Health Effects*, R.L.Jolley Ed. Ann Arbor science publishers, 2, 49-58.
- Norwood, D.L., Christman, R.F., Hatcher, P.G. (1987)**, Structural characterization of aquatic humic material. 2. Phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid, *Environ. Sci. Tech*, 21, 791-197.
- O'Brien, R.T., Newman, J. (1979)**, Structural and compositional changes associated with chlorine inactivation of polioviruses, *Appl. Environ. Microbiol.*, 38, 1034-1039.
- Oliver, B.G. (1980)**, Effect of temperature, pH and bromide concentration on the trihalomethane reaction of chlorine with aquatic humic material. In water chlorination, *Environ. Impact and Health Effects*, R.L. Jolley, Ed. Ann Arbor Science publishers, 3, 141-149.

- Olivieri, V.P., Kruse, C.W., Hsu, Y.C., Griffiths, A.C., Kawata, K. (1975)**, The comparative modes of action of chlorine, bromine and iodine in F2 bacterial virus in disinfection water and wastewater, Johnson, J.D., Ed. Ann Arbor Science, 145-162.
- Owen, D.M., Amy, G.L., Chowdhury, Z.K., Paode, R., McCoy, G., Viscosil, K. (1995)**, Natural organic matter: Characterization and treatability, Journal AWWA, 87, 46-63.
- Page, D.W., Leeuwen, J.A.V., Spark, K.M., Drikas, M., Withers, N., Mulcahy, D.E. (2002)**, Effect of alum treatment on the trihalomethane formation and bacterial regrowth potential of natural and synthetic waters, Wat. Res., 36, 4884-4892.
- Patton, W., Bacon, V., Duffield, A.M., Halpern, B., Hoyano, Y., Pareira, W., Lederberg, J. (1972)**, Chlorination studies. I. The reaction of aqueous hypochlorous acid with cytosine, Biochem. Biophys. Res. Commun., 48, 880-884.
- Pavlov, P., Térentiev, A. (1975)**, Chimie organique, 2^{ème} édition, Editions MIR, Moscou.
- Pereira, W.E., Hoyano, Y., Summons, R.E., Bacon, V.A., Duffield, A.M. (1973)**, The reactions of aqueous hypochlorous acid with α -amino acids and dipeptides, Biochem. Biophys., Acta, 313, 170.
- Prat, R., Nofre, C., Cier, A. (1968)**, Effets de l'hypochlorite de sodium, de l'ozone et des radiations ionisantes sur les constituants pyrimidiques de E. coli., Ann. Inst. Pateur, 114, 595-607.
- Reckhow, D.A. (1984)**, Organic halide formation and the use of preozonation and alum coagulation to control organic halide precursors, Ph. D. Thesis, Department of Environmental Sciences and Engineering, Chapel Hill, N.C.
- Reif, J.S., Bachand, A., Andersen, M. (2000)**, Effets des sous-produits de la désinfection sur la reproduction et le développement, Department of Environmental Health, Colorado State University, Canada.
- Rejsek, F. (2002)**, Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, France.
- Rizet, M., Gomella, C. (1981)**, La nitrification des eaux alimentaires, 4^{ème} journées scientifiques et techniques, L'eau, la Recherche et l'Environnement, Paris.
- Rizet, M., Dumoutier, N., Bellaken, D. (1986)**, Techniques d'élimination des particules virales, Aqua., 6, 343.
- Rodier, J. (1996)**, L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} édition, Ed. DUNOD., Paris.
- Roubaty, J.L., (1988)**, La chloration des eaux de réfrigération : Une technologie d'avenir pour détruire les microorganismes, L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances, 116, 37-39.
- Roy, D., Wong, P.K.Y., Engelbrecht, R.S., Chian, E.S.K. (1981)**, Mechanism of enteroviral inactivation by ozone, Appl. Environ. Microbiol., 41, 178-723.
- Saunier, B. (1976)**, La cinétique de la chloration au point de rupture, Application à l'élimination de l'ammoniaque des eaux potables et des eaux usées, L'eau et l'industrie, 8, 1-77.
- Scott, D.B. (1975)**, The effect of ozone on nucleic acids and their derivatives, Workshop on "Aquatic applications of ozone", I.O.I., Boston, Mass.
- Scully, F.E., Jr., Bempong, M. (1982)**, Organic N-Chloramines: Chemistry and Toxicology, Environ. Health Perspectives, 46, 111-116.

- Shang, C., Gong, W.L., Blatchley, E.R. (2000)**, Breakpoint Chemistry and volatile by product formation resulting from chlorination of model organic-N compounds, *Environ. Sci. Tech.*, 34, 1721-1728.
- Stanbro, W.D., Smith, W.D. (1979)**, Kinetics and mechanism of the decomposition of N-chloro alanine in aqueous solution, *Environ. Sci. Tech.*, 13, 4, 446-451.
- Stryer, L., Berg, J.M., Tymoczko, J.L. (2003)**, *Biochimie: Médecine-Sciences*, 5^{ème} édition, Flammarion, Delavigne, Paris.
- Suzuki, T., Masuda, M., Friesen, M.D., Fenet, B., Ohshima, H. (2002)**, Novel products generated from 2'-deoxyguanosine by hypochlorous acid or a myeloperoxidase-H₂O₂-Cl⁻ system: Identification of diimino-imidazole and amino-imidazolone nucleosides, *Nucl. Acids. Res.*, Oxford University, 30, 11, 2555-2564.
- Suzuki, T., Ohshima, H. (2002)**, Nicotine-modulated formation of spiroiminodihydroantoin nucleoside via 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine in 2'-deoxyguanosine-hypochlorous acid reaction, *FEBS Lett.*, 516, 67-70.
- Tabouche, N. (1999)**, Etude de la répartition spatiale des teneurs en fluorures des eaux du Sahara septentrional, Thèse de Magister, Université de Biskra, Algérie.
- Taha, F.M. (2000)**, A new look at disinfection by-products in drinking water, *Water Engineering and Management*, 1, 30-34.
- Takanashi, H., Urano, K., Hirata, M., Ohgaki, S. (2001)**, Method for measuring mutagen formation potential of chlorination as a new water quality index, *Wat. Res.*, 35, 7, 1627-1634.
- Tardat-Henry, M. (1984)**, *Chimie des eaux*, Ed le Griffon d'argile Inc, Québec.
- Tchobanoglous, G., L.Burton, F., Stensel, H.D.(2003)**, *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, 4th Ed.,Mc Graw_Hill Higher Publication, Metcaf & Eddy, Inc, New York, 1218-1244.
- Thomas, R.F., Weisner, M.J., Bradd, H.J. (1980)**, Water chlorination: Environmental impact and Health Effects, R.L Jolley, Ed. Ann Arbor Science Publishers, 3, 161-168.
- Thurman, E.M., Malcolm, R.L. (1983)**, Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials", Ed. By Christman, R.F. and Gjessing, E.T., Ann Arbor Science Publishers, Chap. 1, 1-23.
- Thurman, E.M. (1985)**, Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters, Ed. By Nijhoff, M., Dr W. Junk Publishers, DORDRECHT.
- Watts, C.D., Crathorne, B., Fielding, M., Killops, S.D. (1982)**, Nonvolatile organic compounds in treated waters, *Environ. Health Perspectives*, 46, 87-99.
- Weil, J.H. (2001)**, *Biochimie générale*, 9^{ème} édition, Edition Dunod, Paris.
- Welté, B., Durand, C. (2002)**, Eau potable: Opportunité et efficacité des rechlorations sur réseaux, Guide méthodologique, Agence de l'eau Adour Garonne, France.
- White, G.C. (1972)**, Handbook of chlorination, Ed. Van Nostrand, New York, Chap.1, 10.

ANNEXE

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines de dilution.

Paramètres \ Eau de dilution	Eau de Youkous	Eau d'Ifri	Eau de Drauh	Eau de Biskra (El-Alia)
pH	7.44	7.82	7.67	7.73
Température (°C)	17	17	18	20
Conductivité (µs/cm)	350	561	1140	3700
Minéralisation (mg/l)	250.57	401.63	864.74	2806.61
TAC (°F)	11.2	16.4	12.5	15
TH (°F)	26	40	76	124
Ca ²⁺ (mg/l)	72	80	91.2	288
Mg ²⁺ (mg/l)	19.2	48	127.68	124.8
Na ⁺ (mg/l)	11	34.7	99.98	890
K ⁺ (mg/l)	1.8	1.7	4.4	6
Fe ²⁺ (mg/l)	0.17	0.17	0.13	0.1
Mn ²⁺ (mg/l)	0.22	1.82	0.43	0.15
Cl ⁻ (mg/l)	42	84	124	1280
SO ₄ ⁻ (mg/l)	25	48	520	830
NO ₃ ⁻ (mg/l)	8.4	5.3	4	3.54
NO ₂ ⁻ (mg/l)	0.13	0.1	0.1	0.13
F ⁻ (mg/l)	0.08	0.03	1.7	1.8
Br ⁻ (mg/l)	0.04	0.03	0.04	0.07
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	136.64	200.08	152.5	183
NH ₃ -H (mg/l)	0.11	0.08	0.07	0.04

Tableau 2 : Données de la courbe d'étalonnage de sodium.

Concentration du sodium (mg/l)	0	10	50	100	200	300	500	700	1000
Lecture	0	1.94	6.46	8.45	12.45	18.85	26.6	35.2	42.2

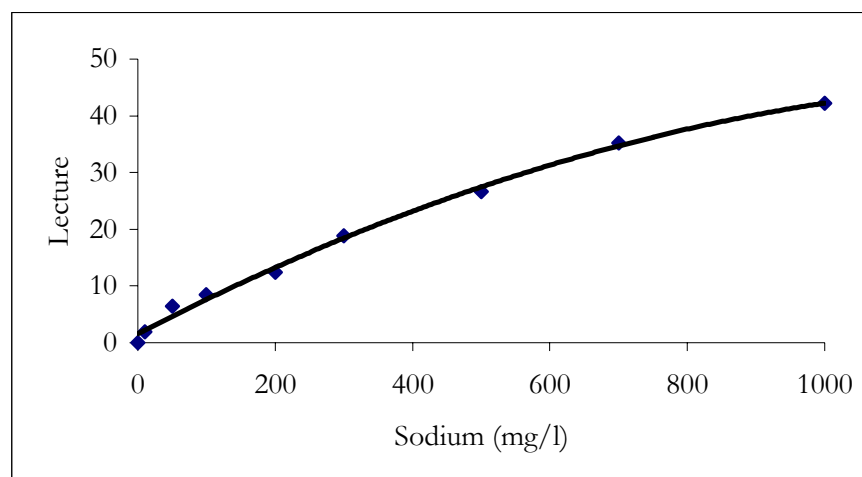


Figure 1 : Courbe d'étalonnage du sodium.

Tableau 3 : Données de la courbe d'étalonnage du fluor.

Teneur en fluor (mg/l)	0.1	0.5	1	2	4	6	8	10
Potentiel mesuré (mV)	-278	-313	-330	-348	-364	-375	-383	-389

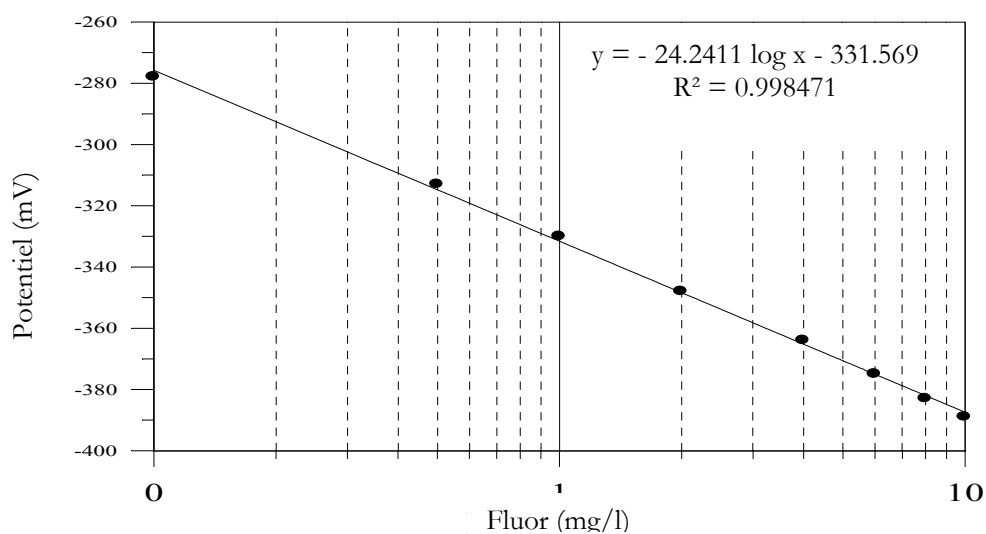


Figure 2 : Courbe d'étalonnage du fluor.

