

II.1.Introduction

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

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

II.2. Procédure expérimentale

II.2.1.Préparation des solutions

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


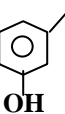
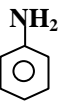
Toute la verrerie est soigneusement lavée au mélange sulfochromique, rincée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à 110°C.

II.2.2.Préparation des solutions de composés organiques modèles

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

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

Tableau 4: Caractéristiques des composés aromatiques simples

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

II.2.3. Milieux de dilution des composés organiques

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

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

Tableau 5 : Caractéristiques physicochimiques des eaux minéralisées de dilution

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

II.2.4. Solution en chlore actif

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

II.2.5 Méthodes de dosage

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

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

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

II.2.5.2. Méthode de dosage du chlore résiduel

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

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

II.2.6. Aromaticité

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

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

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

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

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

Les consommations en chlore sont déduites de la mesure du chlore résiduel en solution et correspondent à la moyenne de trois déterminations. Les variations ne dépassent pas 0.05 mg de Cl_2 /l.

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

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

II.3.Résultats expérimentaux et discussion

II.3.1 Potentiels de consommation en chlore en milieux minéralisés

II.3.1.1 Résultats expérimentaux

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

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

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

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

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

| Milieux de Dilution | P.C.C (moles de Cl ₂ /mole de composé) | | |
|--|---|------------|---------|
| | Phénol | Résorcinol | Aniline |
| Eau Distillée pH = 7, Cond = 0.20 μ s/cm | 9,615 | 7,514 | 8,30 |
| Eau Lalla Khadidja pH = 8,06; Cond = 312 μ s/cm NH ₄ ⁺ = 0,17 mg/l Cl ⁻ = 39,05 mg/l SO ₄ ⁻ = 14mg/l | 12,34 | 7,45 | - |
| Eau Youkous pH = 7,95; Cond = 444 μ s/cm NH ₄ ⁺ = 0,16 mg/l Cl ⁻ = 53,25mg/l SO ₄ ⁻ = 24mg/l | 17,091 | 6,123 | 11,30 |
| Eau Bouhmama pH = 7,40 ; Cond = 1099 μ s/cm NH ₄ ⁺ = 0,11 mg/l Cl ⁻ = 95,85 mg/l SO ₄ ⁻ = 266 mg/l | 19,30 | 7.28 | - |
| Eau d'Oued Biskra pH = 8,30; Cond = 3800 μ s/cm NH ₄ ⁺ = 2 mg/l Cl ⁻ = 976 mg/l SO ₄ ²⁻ = 1200mg/l | 19,95 | 19,40 | 17,20 |

II.3.1.2. Discussion des résultats

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

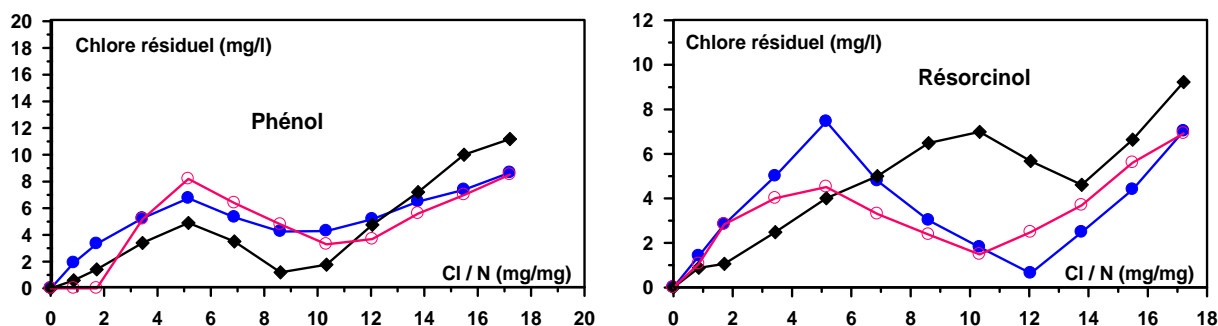


Figure 2: Influence de la variation des taux de chlore sur l'évolution des chlore résiduel pour le phénol et le résorcinol dans des milieux de minéralisation variable

[Phé] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l, [Rés] = $9,0910^{-5}$ mole/l ; $[\text{NH}_4^+] = 2$ mg/l ; Temps = 2 heures ;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

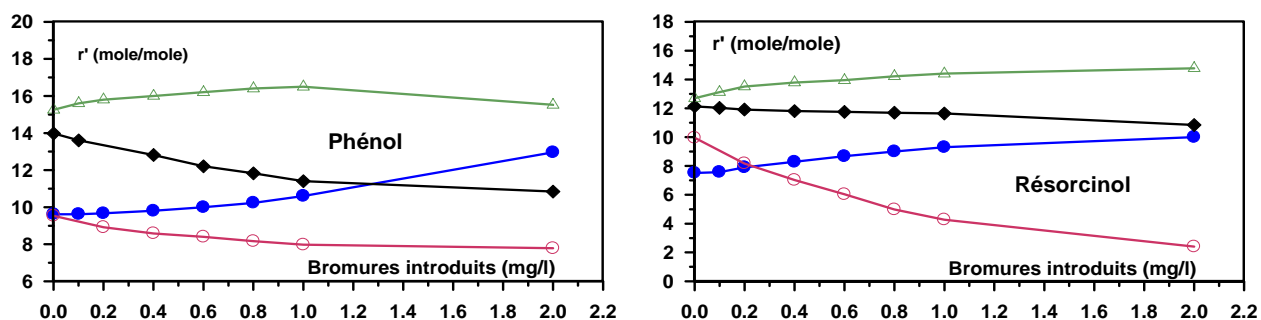


Figure 3: Influence de la présence des teneurs variables en bromures sur les consommations en chlore du phénol et résorcinol.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

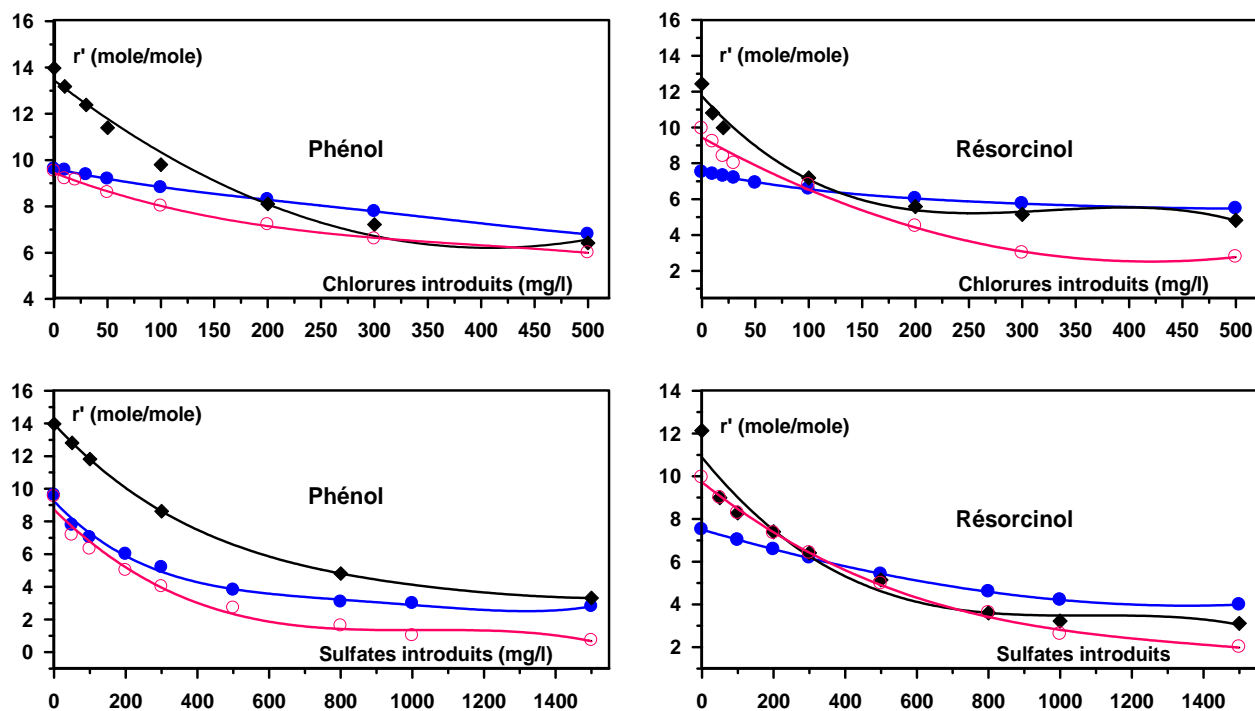


Figure 4: Influence de la présence des teneurs variables des chlorures et des sulfates sur les consommations en chlore du phénol et résorcinol.

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

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

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

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

II.3.3.1.1 Résultats expérimentaux

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

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

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

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

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

II.3.3.1.2. Discussion des résultats

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

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

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

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

II. 3.3.2.1. Résultats expérimentaux

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

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

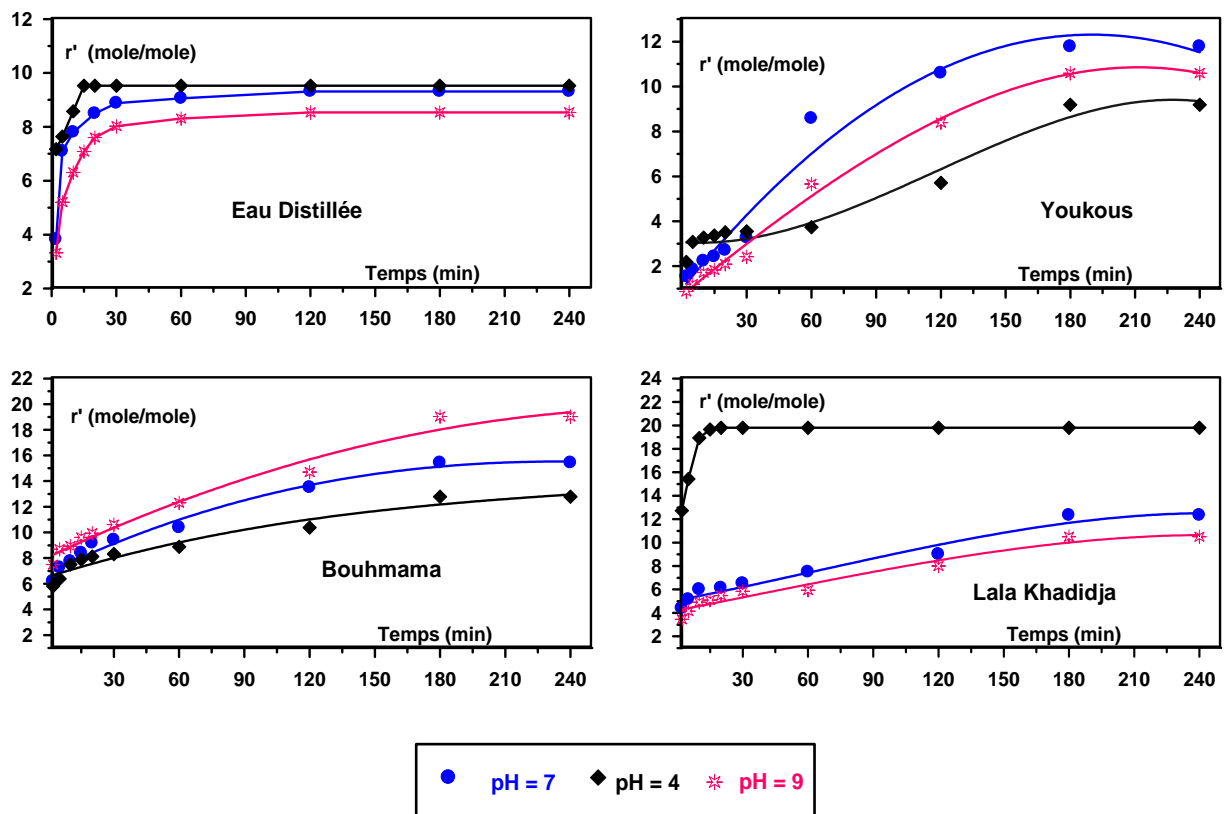


Figure 5 : Evolution de la consommation en chlore du phénol en fonction de la variation du pH et du temps de contact ; $[\text{Phé}] = 1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; $r = 30$.

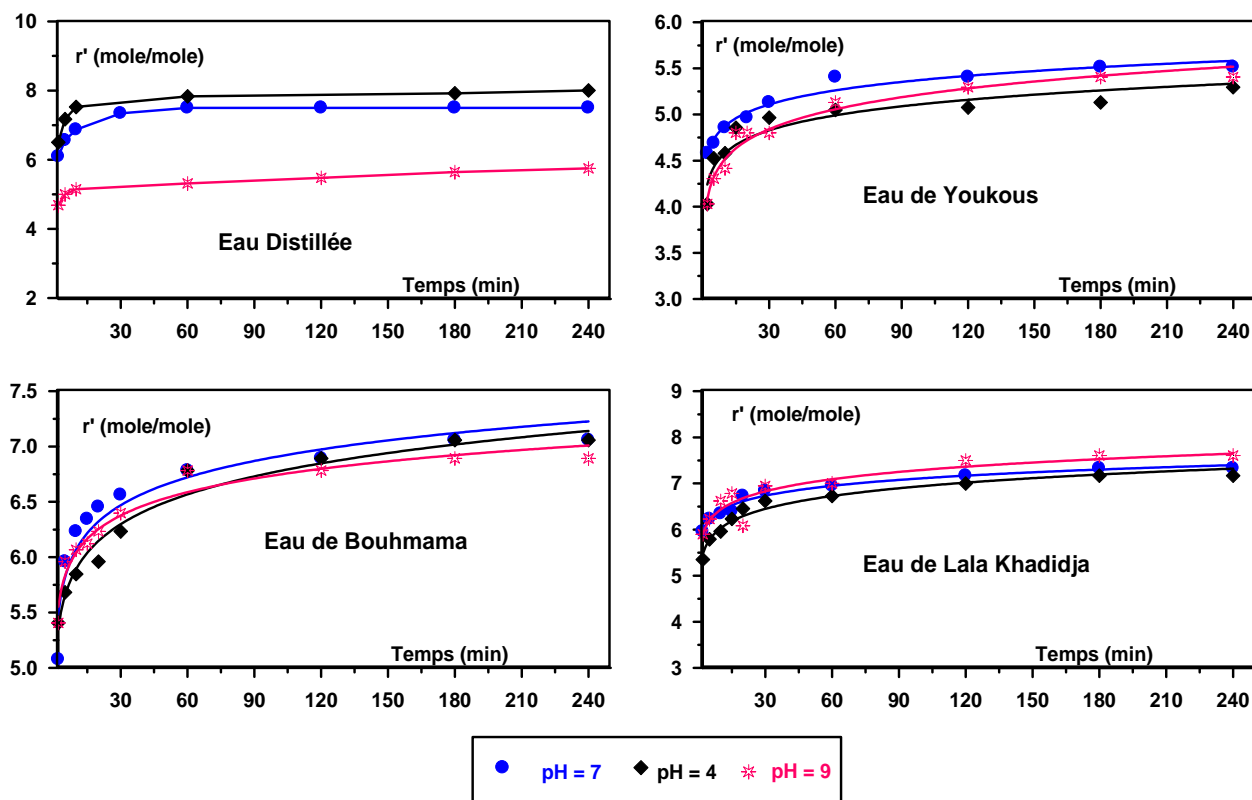


Figure 6 : Evolution de la consommation en chlore du résorcinol en fonction de la variation du pH et du temps de contact ; $[R\acute{e}s] = 9.0810^{-5}$ mole/l ; $r = 30$.

II.3.2.2. Discussion des résultats

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

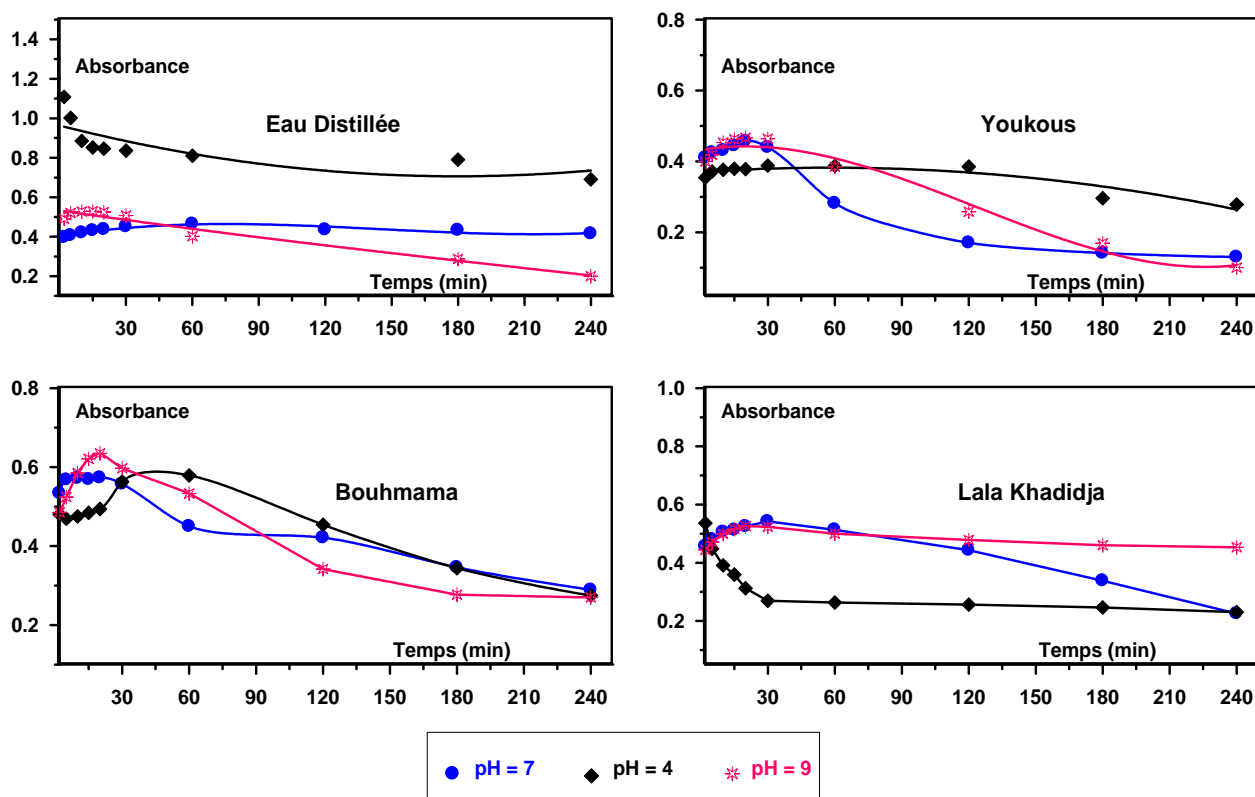


Figure 7: Evolution de l'absorbance du phénol en fonction de la variation du pH et du temps de contact ; [Phé] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; $r = 30$.

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

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

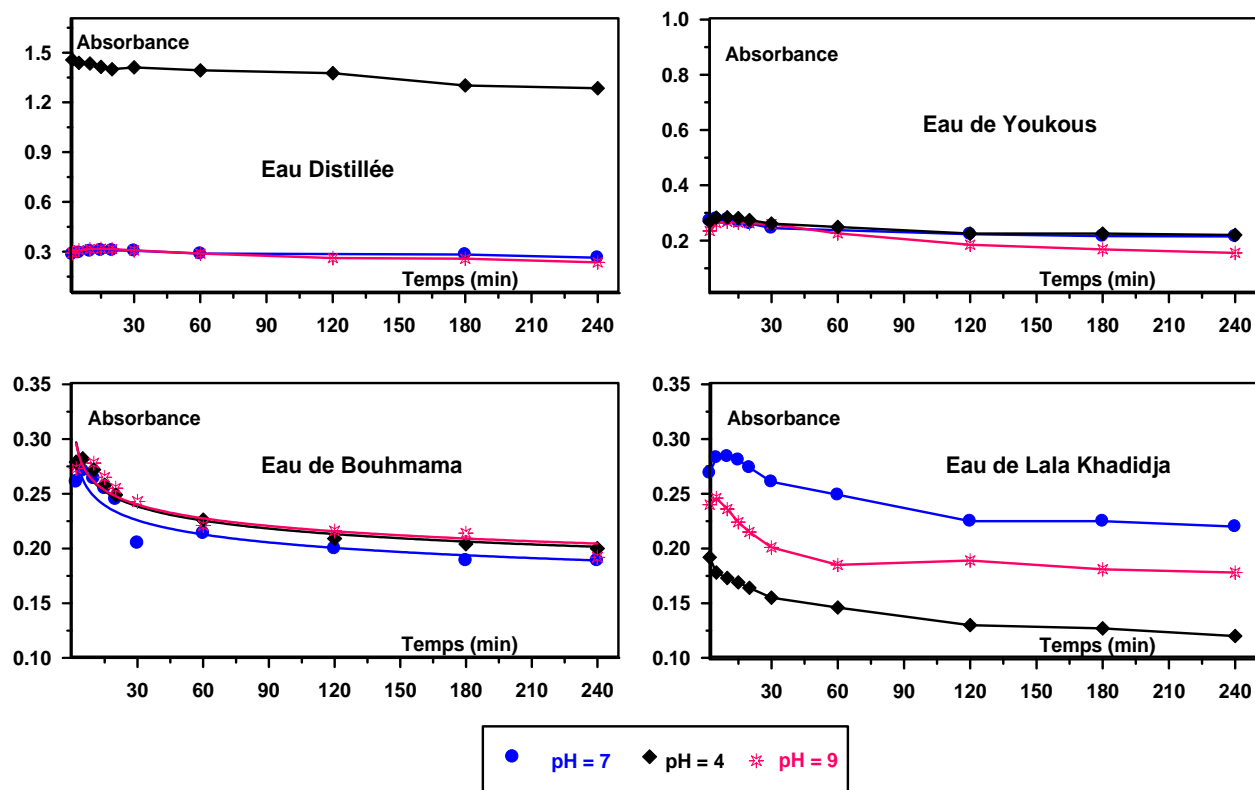


Figure 8 : Evolution de l'absorbance du résorcinol en fonction de la variation du pH et du temps de contact ; $[\text{Rés}] = 9.0810^{-5} \text{ mole/l}$; $r = 30$.

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

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

II.4. Conclusion

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

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

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

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

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

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

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