

### III.1. Introduction

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

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

### III.2. Procédure expérimentale

#### III.2.1. Préparation des solutions de composés azotés

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

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

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

Tableau 12 : Caractéristiques des acides aminés

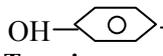
Acide aminé	Concentration (mole/l)	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pH <sub>i</sub>	Masse molaire du composé (g)
CH <sub>3</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COOH Alanine	1,12 10 <sup>-5</sup>	2,34	9,69		6,05	89,09
 CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COOH Phénylalanine	1,2110 <sup>-5</sup>	1,83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

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

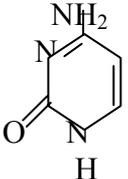
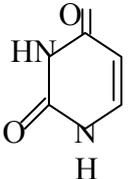
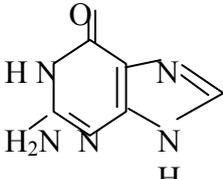
Composés	 Cytosine	 Uracile	 Guanine
Concentration (mole/l)	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
Masse moléculaire (g)	111,10	112,09	151,13

Tableau 14: Caractéristiques physicochimiques des eaux minéralisées de dilution

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

### III.2.2. Préparation des solutions de chlore

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

### III.2.3. Méthodes de dosage

#### III.2.3.1. Dosage du chlore résiduel

##### a) Méthode iodométrique

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

##### b) Méthode à la DPD

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

### III.2.3.2. Dosage de paramètres physico-chimiques

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

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

### III.2.4. Description des essais de chloration

#### III.2.4.1. Détermination des potentiels de consommation en chlore

La chloration des composés azotés (acides aminés et bases puriques et pyrimidiques) est réalisée sur des solutions aqueuses diluées de l'ordre de  $10^{-5}$  mole/l et en milieu voisin de la neutralité avec une solution tampon ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) pour un rapport molaire  $r = 20$  où  $r$  est défini comme étant le rapport entre le nombre de moles de chlore introduit sur le nombre de moles de composé azoté (acide aminé ou composé de base purique ou pyrimidique).

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

Rappelons que :

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

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

#### III.2.4.2. Procédure du break-point

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

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

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

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

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

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

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

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

Les résultats que nous avons obtenus par chloration des acides aminés en eau distillée (tableau 15) présentent des consommations en chlore non négligeables, même pour une structure aliphatique comme l'alanine. Ceci peut être mis sur le compte de la réactivité du groupement azoté  $\text{NH}_2$  (Doré, 1989 ; Achour, 2001 ; Guergazi et Achour, 2005). Cependant, cette réactivité est accentuée pour les structures à radical aromatique comme la phénylalanine et la tyrosine. De plus, la présence d'un groupement activant tel que l'hydroxyle OH sur le cycle aromatique de la tyrosine expliquerait sa forte demande en chlore.

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

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

Milieux de dilution	P.C.C (mole $\text{Cl}_2$ /mole d'acide aminé)		
	Alanine	Phénylalanine	Tyrosine
<b>Eau Distillée</b> Cond = 0,20 $\mu\text{s/cm}$ ; pH = 7	2,14	2,36	11,45
<b>Eau de M'chounèche</b> • Cond = 1750 $\mu\text{s/cm}$ , TH = 116°F, pH = 8,05	18,88	12,56	16,36
<b>Eau de Zeribet El Oued</b> • Cond = 2230 $\mu\text{s/cm}$ , TH = 142°F, pH = 8,15	19,107	10,50	18,18
<b>Eau de Biskra</b> • Cond = 4910 $\mu\text{s/cm}$ , TH = 222°F, pH = 7,73	18,21	11,32	15,45

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

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

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

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

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

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

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

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

Cependant, l'ensemble de nos résultats expérimentaux peut être confirmé une autre fois par les travaux de Jadas- Hecart (1989) qui montre que les acides aminés peuvent alors englober au niveau des eaux traitées une part importante des sites consommateurs de chlore. Les résultats publiés par Hureïki et Croué (1997) ont de plus mis en évidence la forte réactivité vis-à-vis du chlore de certains acides aminés libres, ils ont montré que leurs demandes en chlore variaient en moyenne de 5 à 7 mg Cl<sub>2</sub>/mg C.

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

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

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

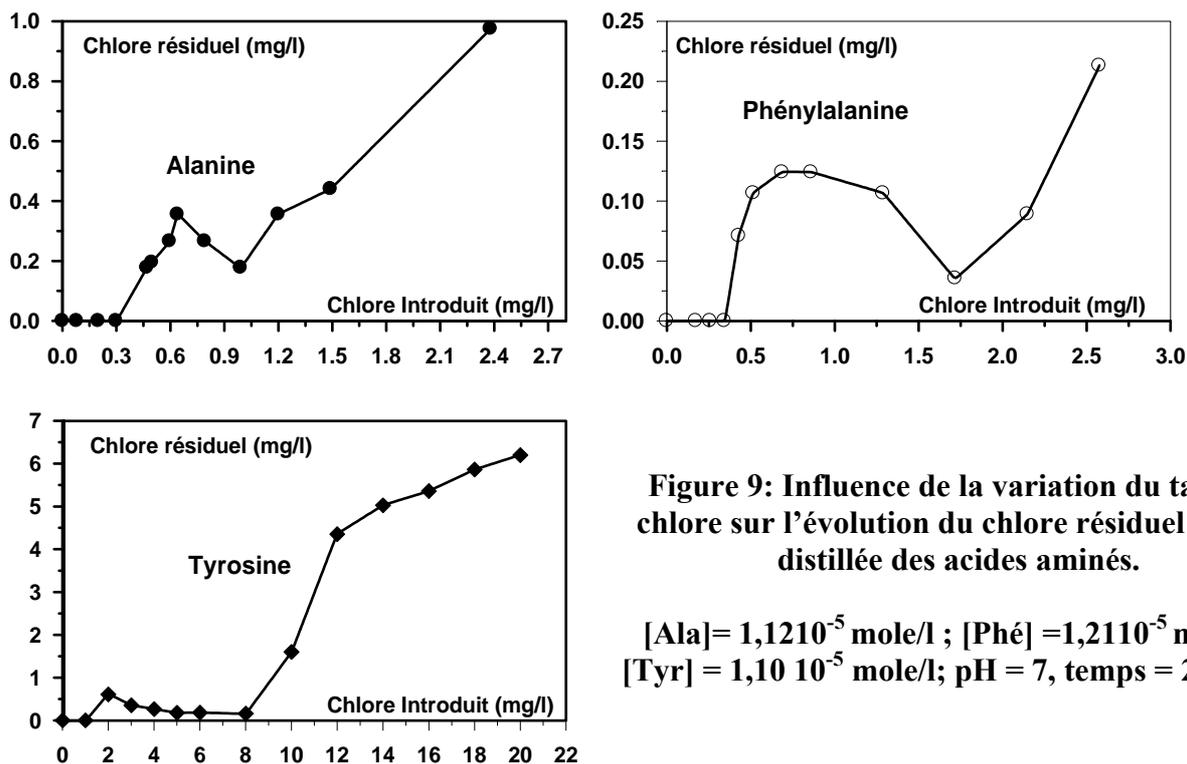


Figure 9: Influence de la variation du taux de chlore sur l'évolution du chlore résiduel en eau distillée des acides aminés.

[Ala] =  $1,1210^{-5}$  mole/l ; [Phé] =  $1,2110^{-5}$  mole/l ;  
[Tyr] =  $1,10 10^{-5}$  mole/l; pH = 7, temps = 2 heures

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

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

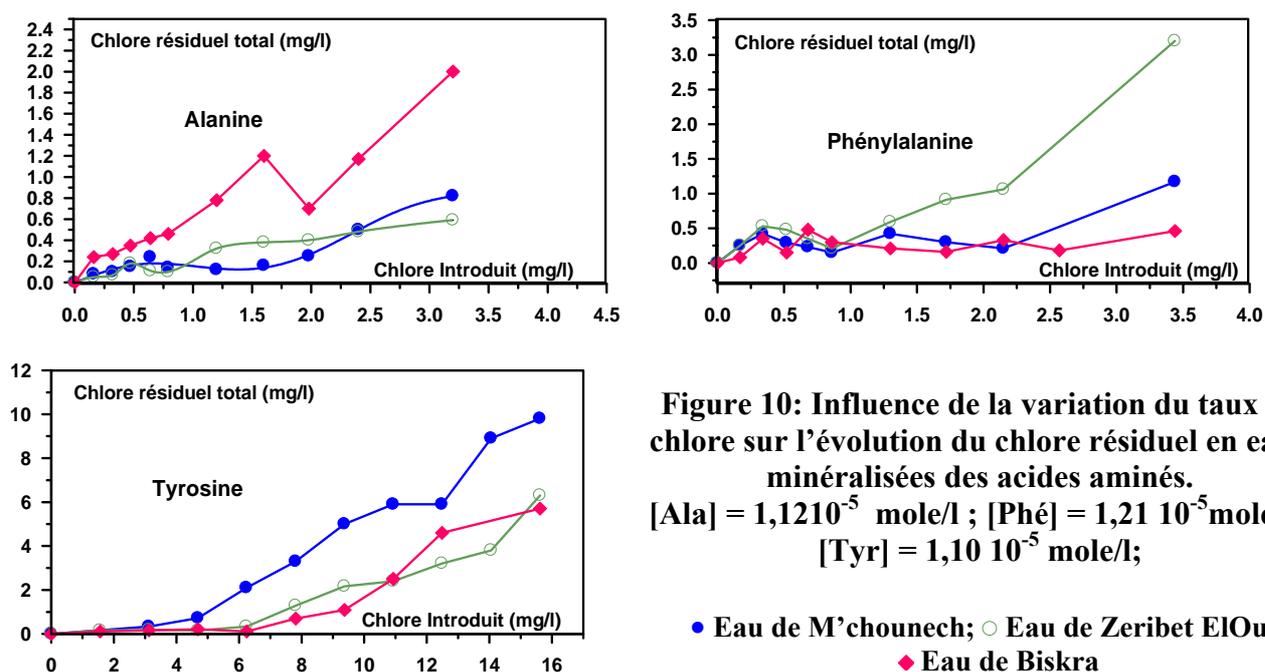
Concernant les structures aliphatiques telles que la valine et l'alanine, les mécanismes proposés (Alouini et Seux, 1987; Le Cloirec, 1984) indiquent la formation des chloramines ainsi que l'acétaldéhyde dès les plus faibles taux de chloration. Au-delà de  $r = 2$  voire égale à 3, il y'a une nette décroissance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

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

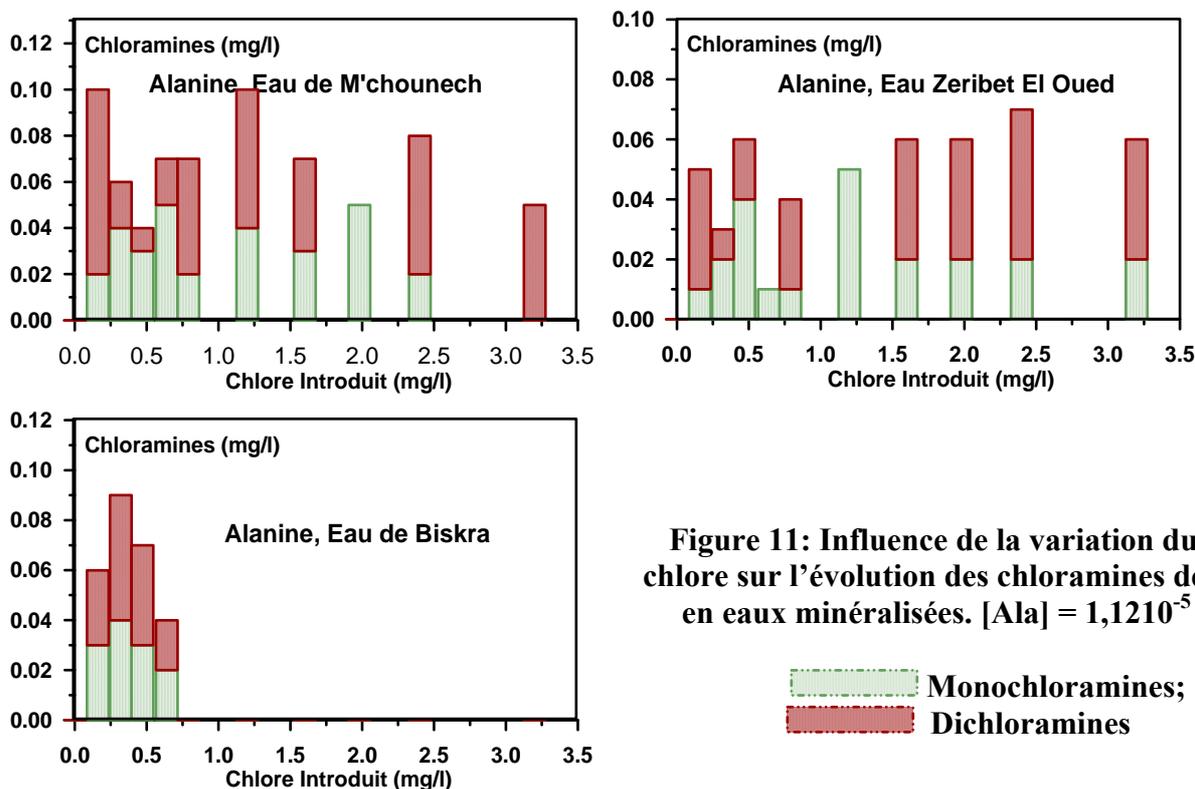
Les chloramines se forment en quantité appréciable mais leur dégradation semble plus difficile qu'en eau distillée.

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

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



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



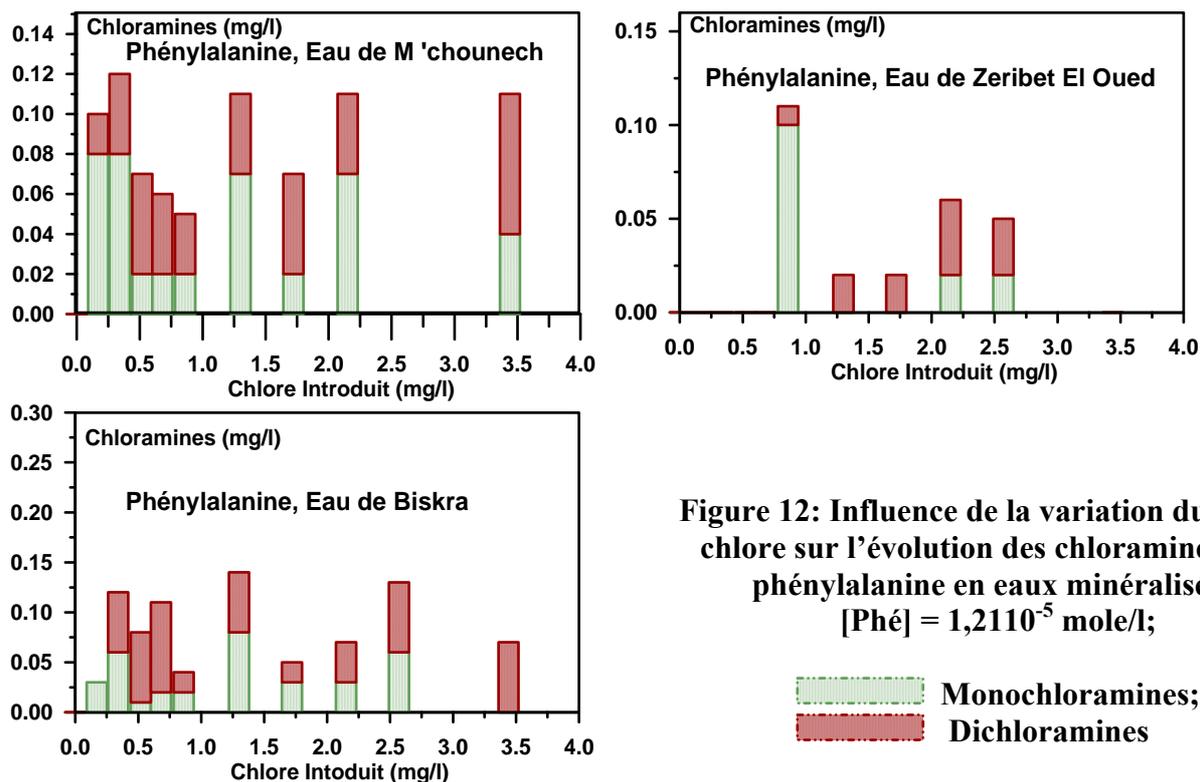


Figure 12: Influence de la variation du taux de chlore sur l'évolution des chloramines de la phénylalanine en eaux minéralisées. [Phé] =  $1,2110^{-5}$  mole/l;

Monochloramines;  
Dichloramines

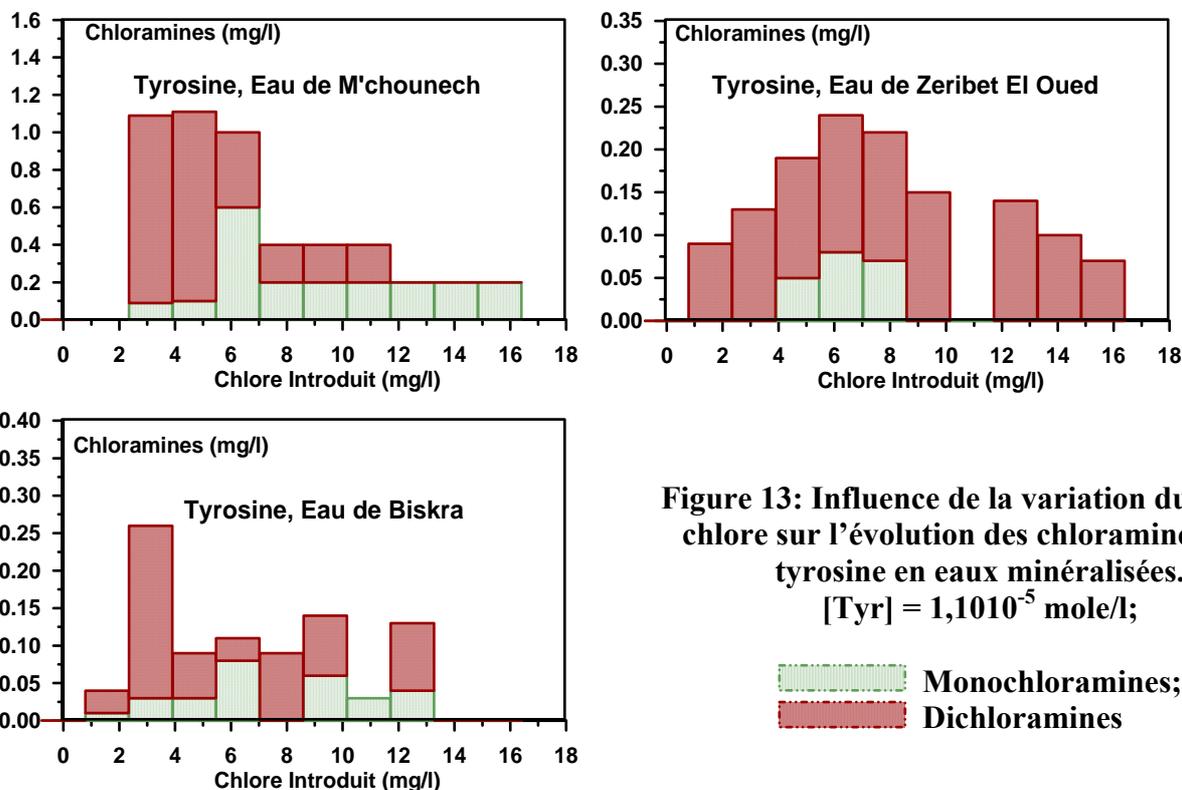


Figure 13: Influence de la variation du taux de chlore sur l'évolution des chloramines de la tyrosine en eaux minéralisées. [Tyr] =  $1,1010^{-5}$  mole/l;

Monochloramines;  
Dichloramines

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

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

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

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

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

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

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

Temps = 24 heures, r= 20.

[Ala] = 1,1210<sup>-5</sup> mole/l ; [Phé] = 1,21 10<sup>-5</sup> mole/l ; [Tyr] = 1,10 10<sup>-5</sup> mole/l

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

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

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

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

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

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

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

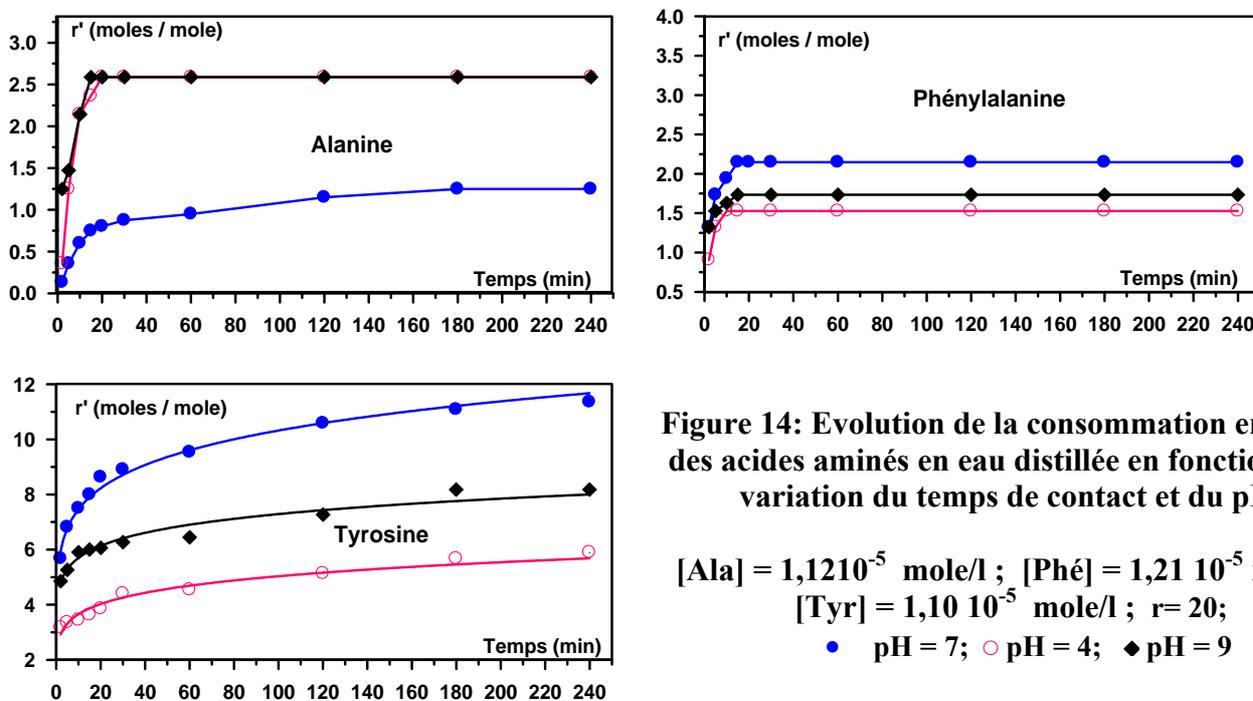


Figure 14: Evolution de la consommation en chlore des acides aminés en eau distillée en fonction de la variation du temps de contact et du pH.

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

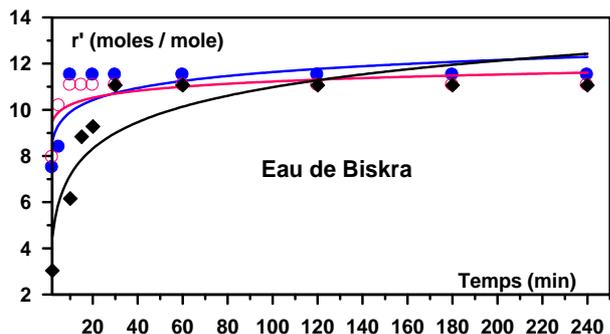
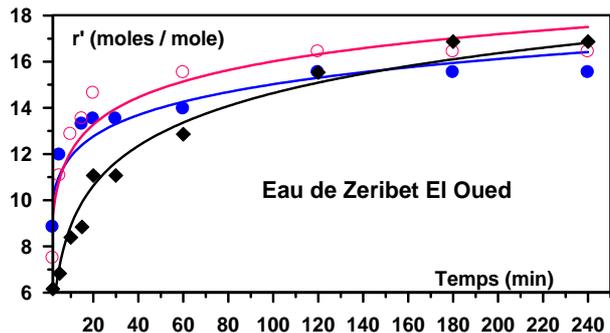
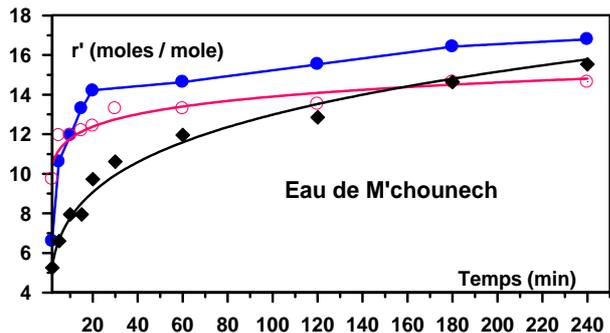


Figure 15: Evolution de la consommation en chlore de l'alanine en eaux minéralisées en fonction de la variation du temps de contact et du pH.

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

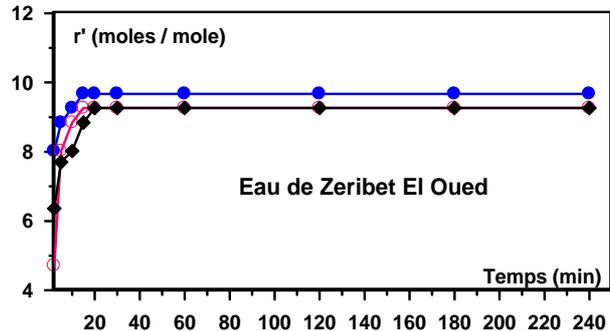
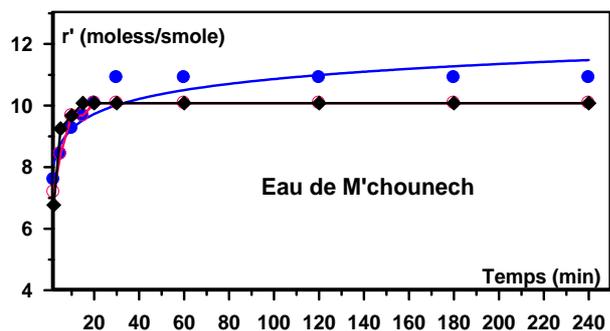
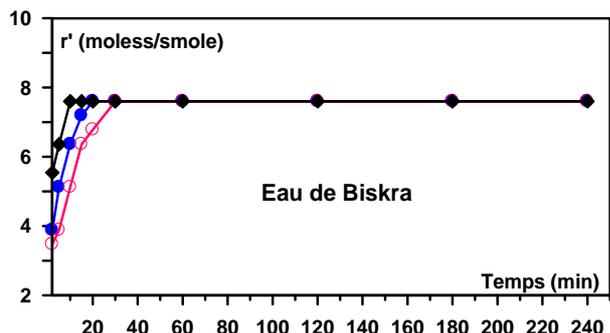
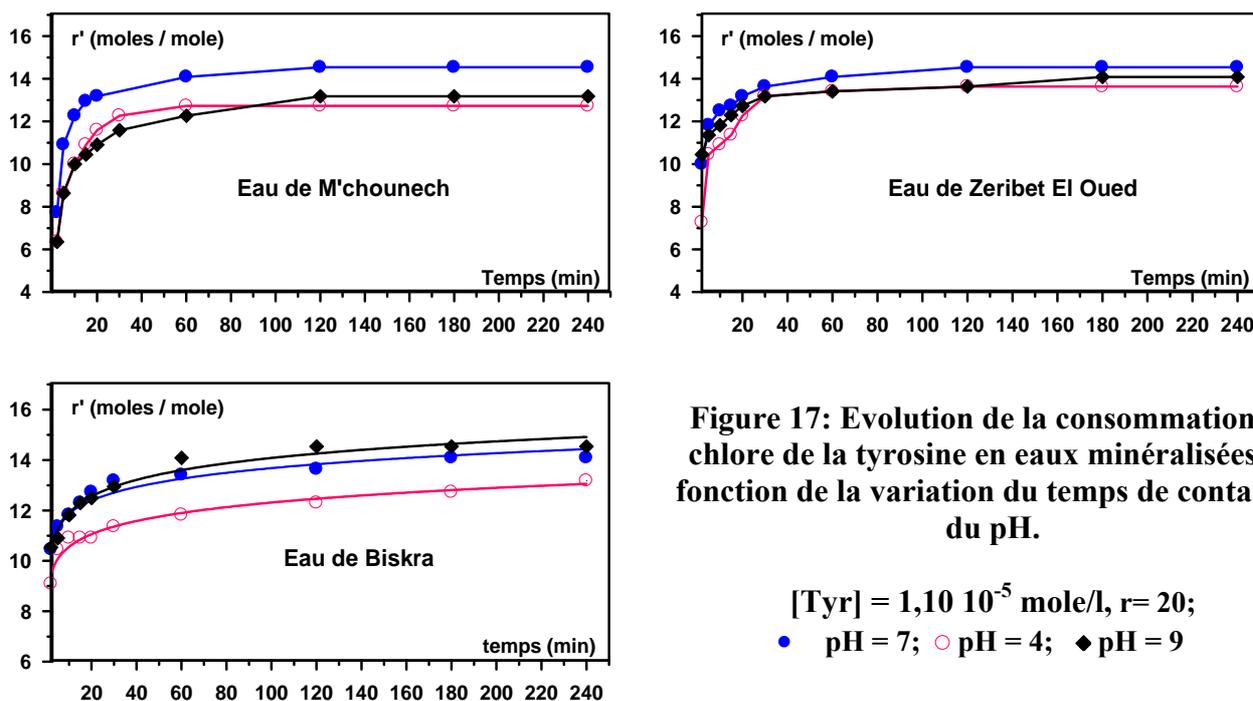


Figure 16: Evolution de la consommation en chlore de la phénylalanine en eaux minéralisées en fonction de la variation du temps de contact et du pH ;

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





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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Rappelons que

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Tableau 20 : Les demandes en chlore des eaux minéralisées étudiées.**  
**Cl<sub>2</sub> introduit = 14,20 mg/l, Temps = 24 heures.**

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

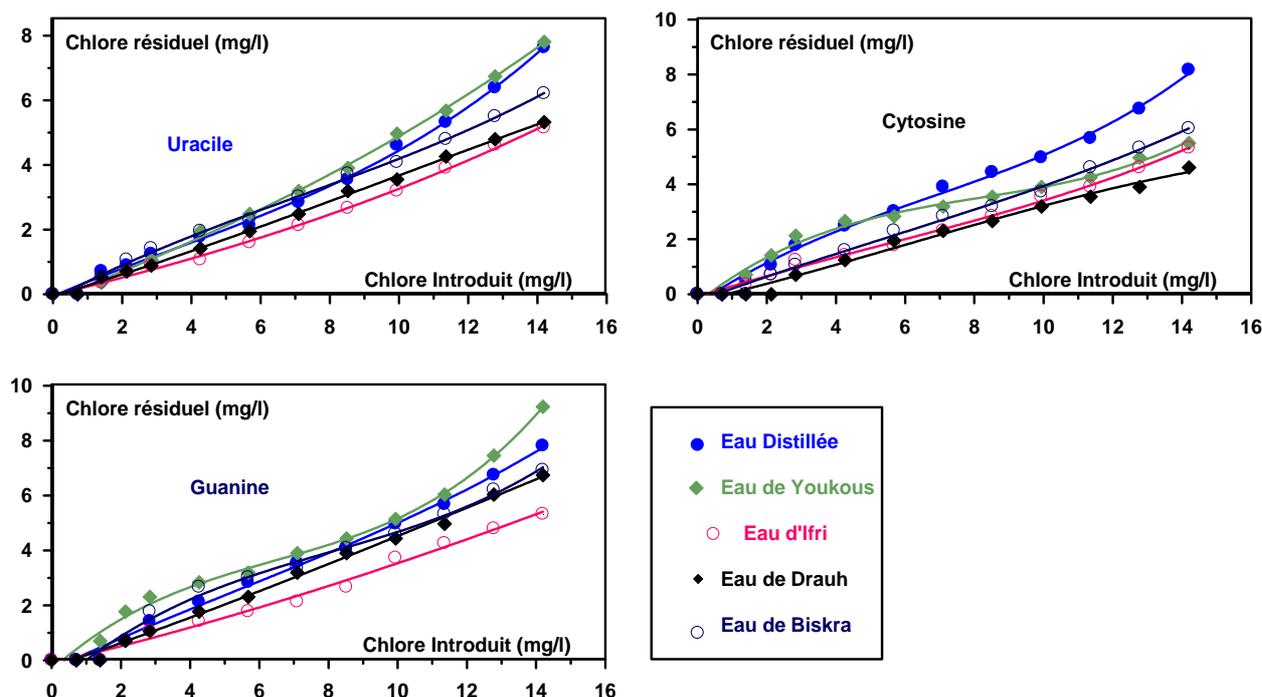
A la suite de ces observations, on aurait pu s'attendre à ce que les consommations en chlore par les bases azotées soient plus élevées en présence des eaux les plus consommatrices de chlore et donc les plus minéralisées (Drauh, Biskra). Mais nos résultats aboutissent à une inversion de l'ordre d'accroissement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

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

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

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

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



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

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

- **Zone I :** Pour des taux de chloration compris entre 0 et 1,42 mg  $\text{Cl}_2/\text{l}$  ( $r < 2$ ), tout le chlore introduit est consommé par le composé organique dissous d'une part et par les éléments minéraux réactifs d'autre part. En absence de ces derniers, on aurait pu s'attendre à ce que la Zone I n'apparaisse pas pour les hétérocycles azotés dissous dans l'eau distillée. Mais compte tenu de la grande réactivité de ces bases azotées vis-à-vis du chlore, la réaction pourrait être très rapide et conduire rapidement à la formation de divers produits de substitution ou d'oxydation avant la formation des chloramines.
- **Zone II :** Dans cette zone, on observe qu'il y'a une augmentation du chlore résiduel avec l'augmentation de la dose du chlore introduit. En remarquant que ce résiduel ne dépasse

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

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

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

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

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

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

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

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

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

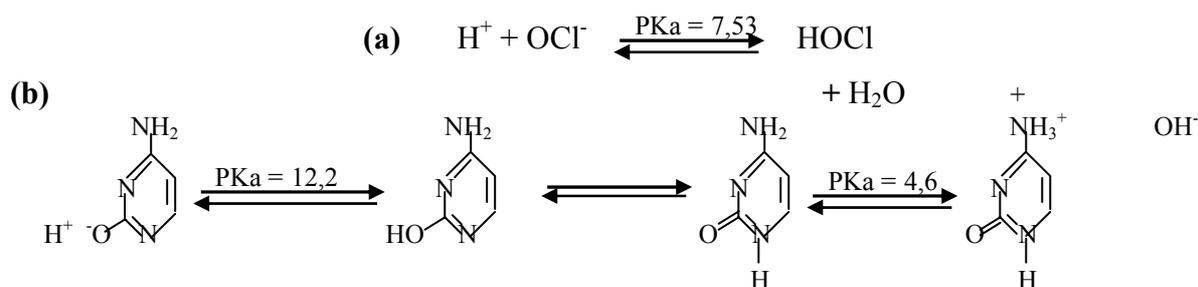
$$P.C.C_{pH=7} > P.C.C_{pH=9} > P.C.C_{pH=4}$$

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

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

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

Notons que, le pH peut s'avérer un paramètre important dans la mesure où il conditionne la spéciation du chlore, l'état du substrat (protoné, neutre ou chargé négativement) et la dissociation des groupements fonctionnels dans la structure des composés organiques étudiés. Suite à cette hypothèse, nos résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'en milieu acide la réaction est moins favorisée, bien qu'à ce pH le chlore est sous forme d'acide hypochloreux qui possède des propriétés oxydantes importantes. Ceci est confirmé par le fait que, l'atome de l'azote se trouvant dans la structure des bases puriques et pyrimidiques est protoné, de telle sorte qu'il ne peut plus participer à la conjugaison avec les électrons du cycle, et qu'il en résulte une perte du pouvoir nucléophile du composé organique aromatique. De même, la protonation du groupement amine en milieu acide sous forme ( $\text{NH}_3^+$ ) fait disparaître son effet donneur et activant (Arnaud, 1983 ; Doré, 1989 ; Lalande et Le Meut, 1997). Ceci rend la susceptibilité de la cytosine et la guanine aux attaques électrophiles plus faible. Par contre, en milieu basique la réaction est favorisée à cause de la dissociation du groupe hydroxyle, ce qui va créer un site potentiellement nucléophile ( $-\text{O}^-$ ) et activer ainsi le cycle. A titre d'exemple, les réactions a et b (Gillian et al, 1988), présentant la dissociation de l'acide hypochloreux et de la cytosine, peut expliquer les mécanismes cités ci-dessus.



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

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

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

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

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

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

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

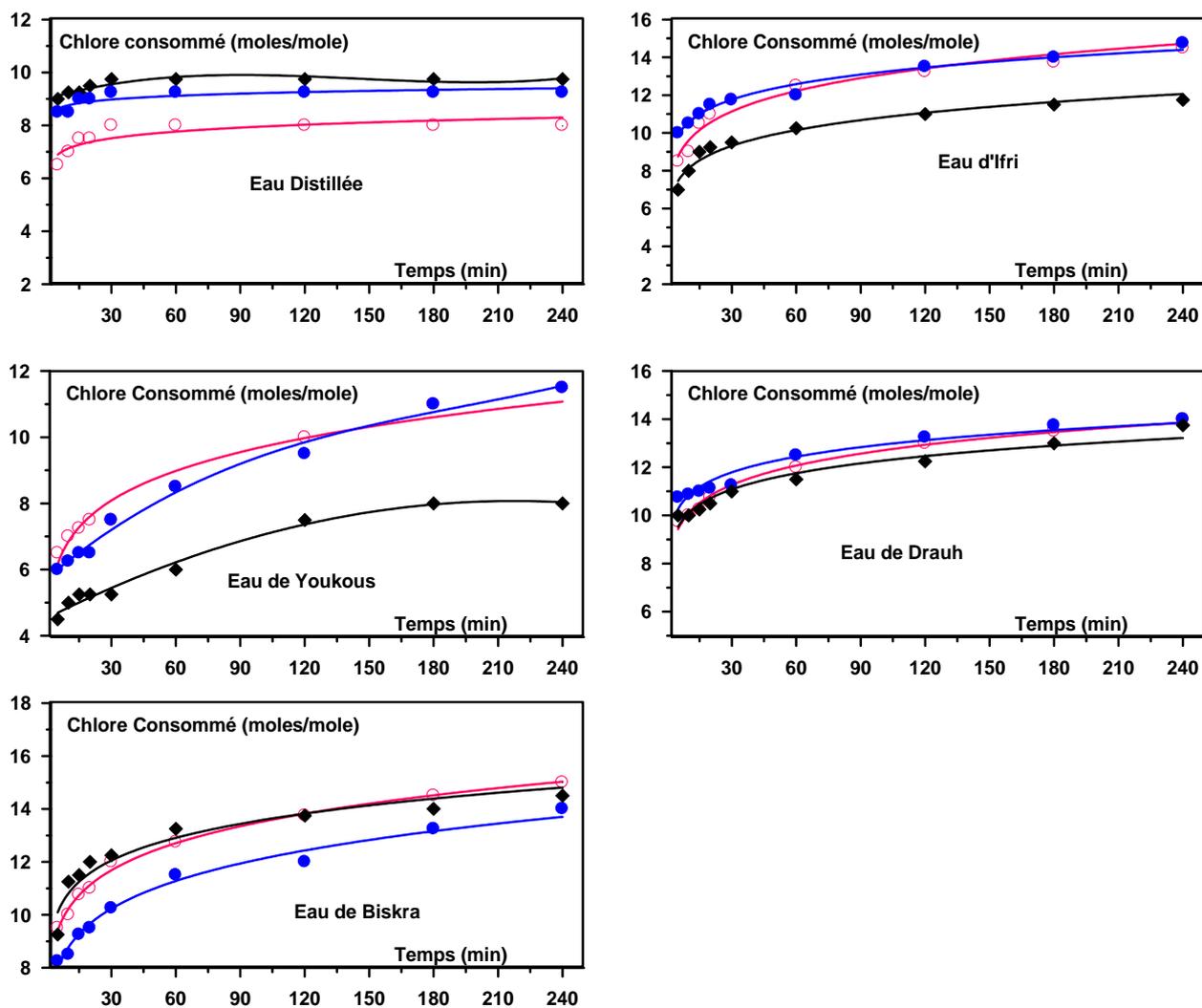


Figure 19: Effet du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore de l'uracile dans différents milieux de dilution

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

● pH = 7; ○ pH = 4; ◆ pH = 9

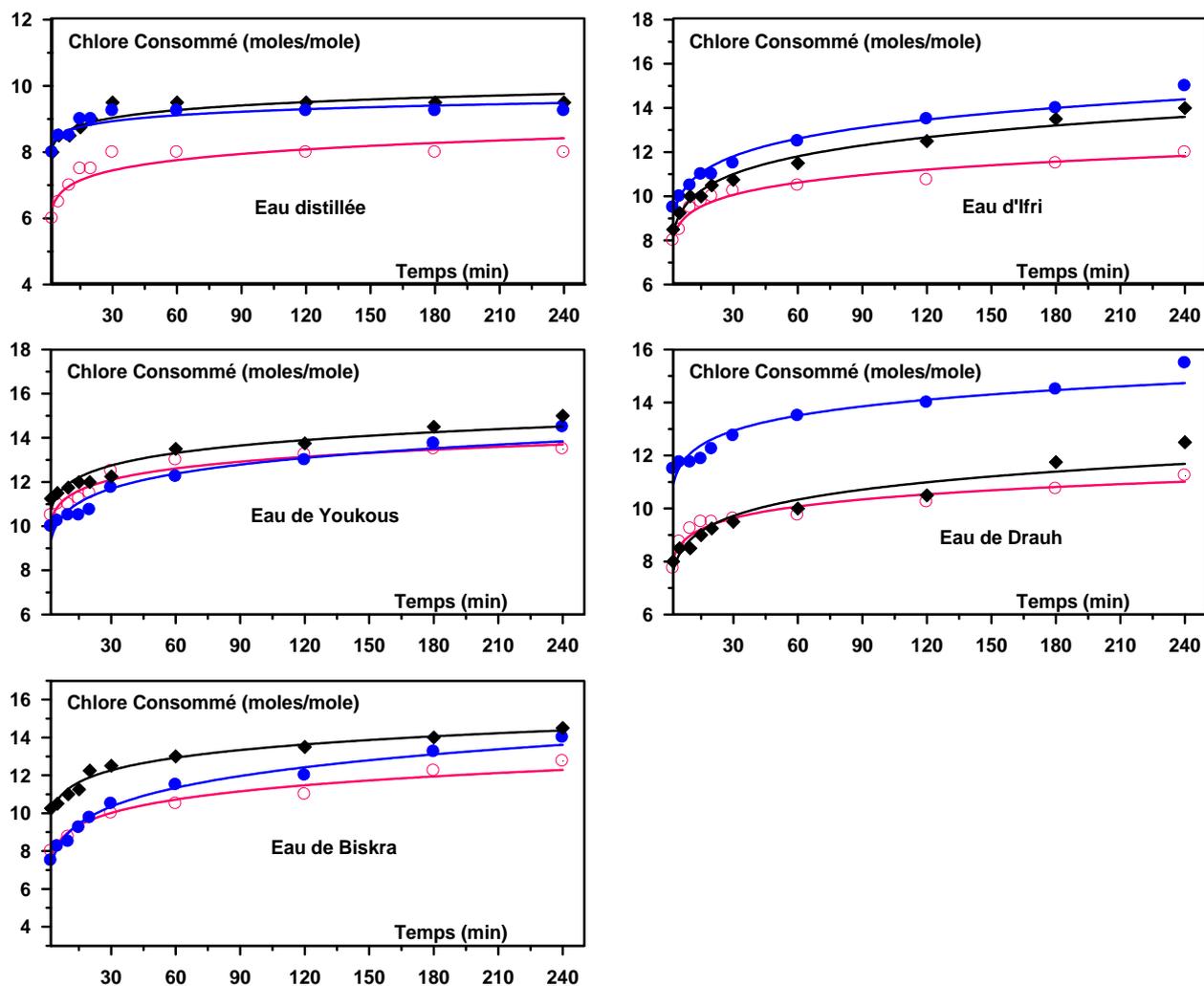


Figure 20 : Effet du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore de la cytosine dans différents milieux de dilution.

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

● pH = 7; ○ pH = 4; ◆ pH = 9

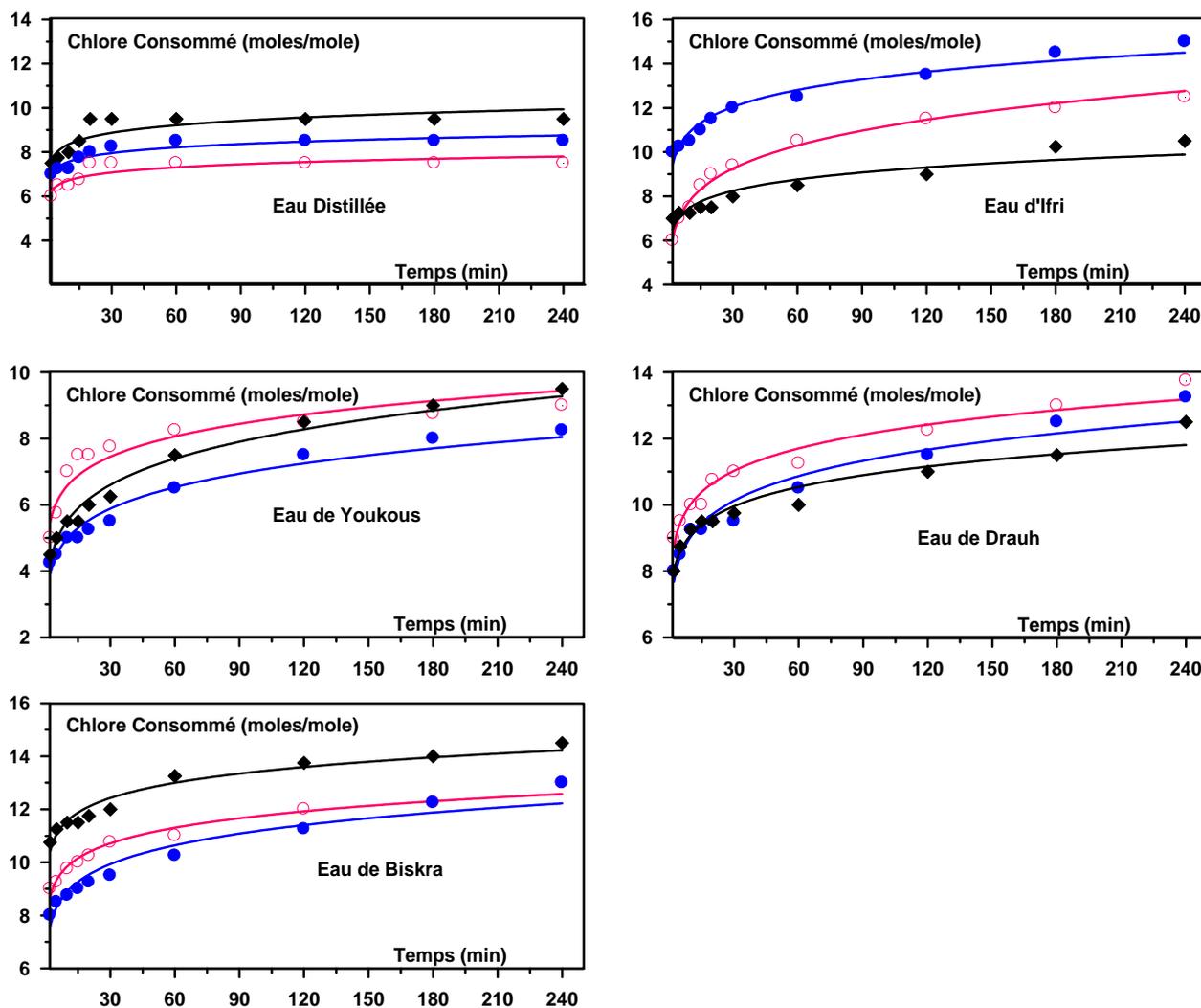
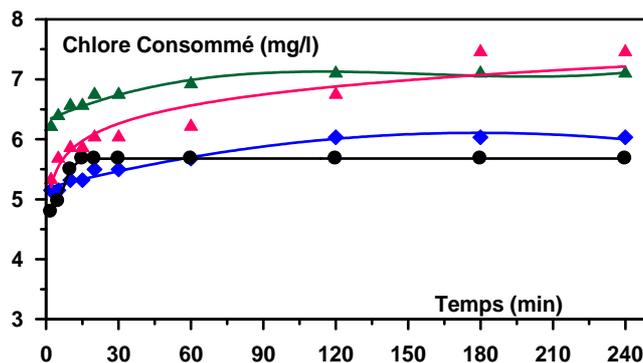


Figure 21: Effet du pH et du temps de contact sur la consommation en chlore de la guanine dans différents milieux de dilution  
 [Guanine] =  $10^{-5}$  mole/l ; r = 20;  
 ● pH = 7; ○ pH = 4; ◆ pH = 9

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

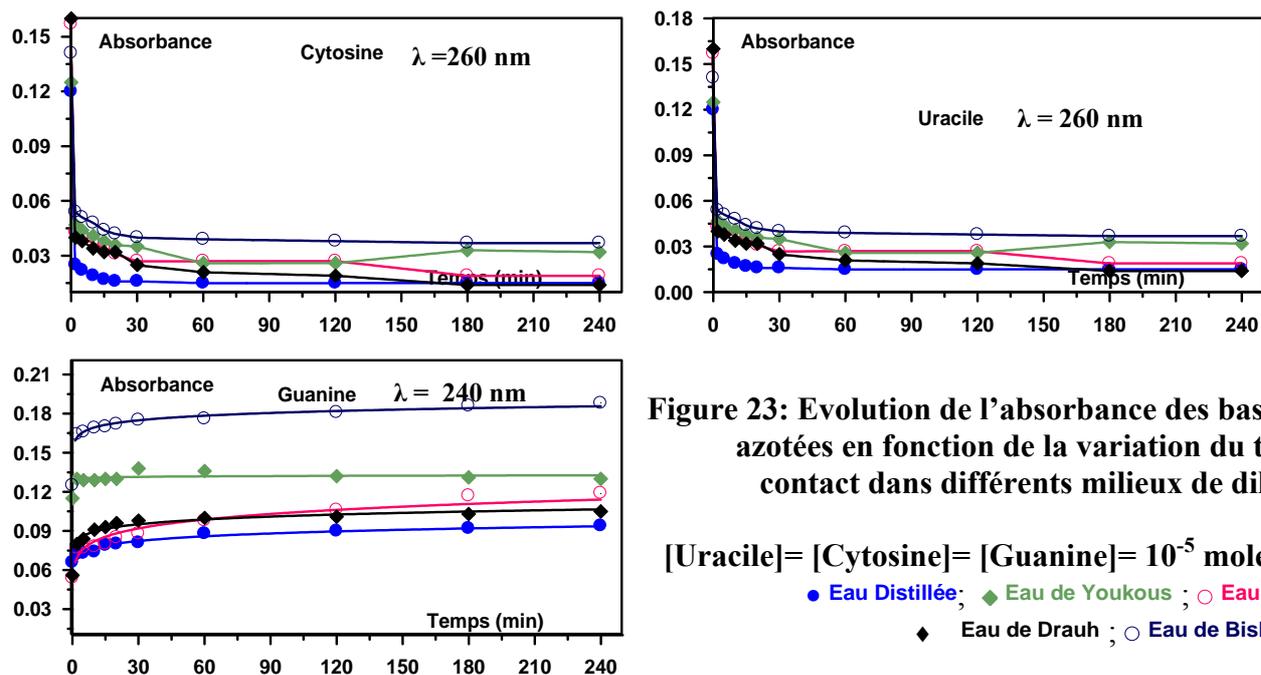


Figure 23: Evolution de l'absorbance des bases azotées en fonction de la variation du temps de contact dans différents milieux de dilution

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

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

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

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

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

Tableau 23 : Eléments minéraux utilisés

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

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

Tout comme pour la chloration du phénol et du résorcinol en présence des chlorures et des sulfates (Cf Chapitre II), les résultats que nous avons obtenus (figure 24 et le tableau 24) montrent qu'en présence des chlorures les potentiels de consommation en chlore subissent une diminution comprise entre 3 à 5 moles de  $\text{Cl}_2$ /mole de composé organique par rapport aux potentiels de consommation en chlore obtenus en absence de chlorures et cela pour des teneurs en chlorures introduits allant de 20 à 40 mg/l, quelque soit la forme du chlorure considéré et le composé azoté testé (uracile cytosine et guanine). Cette diminution indique la faible réactivité du chlore vis-à-vis des bases azotées testées en présence des chlorures qui joueraient un rôle d'agent inhibiteur de la réaction de chloration des composés organiques.

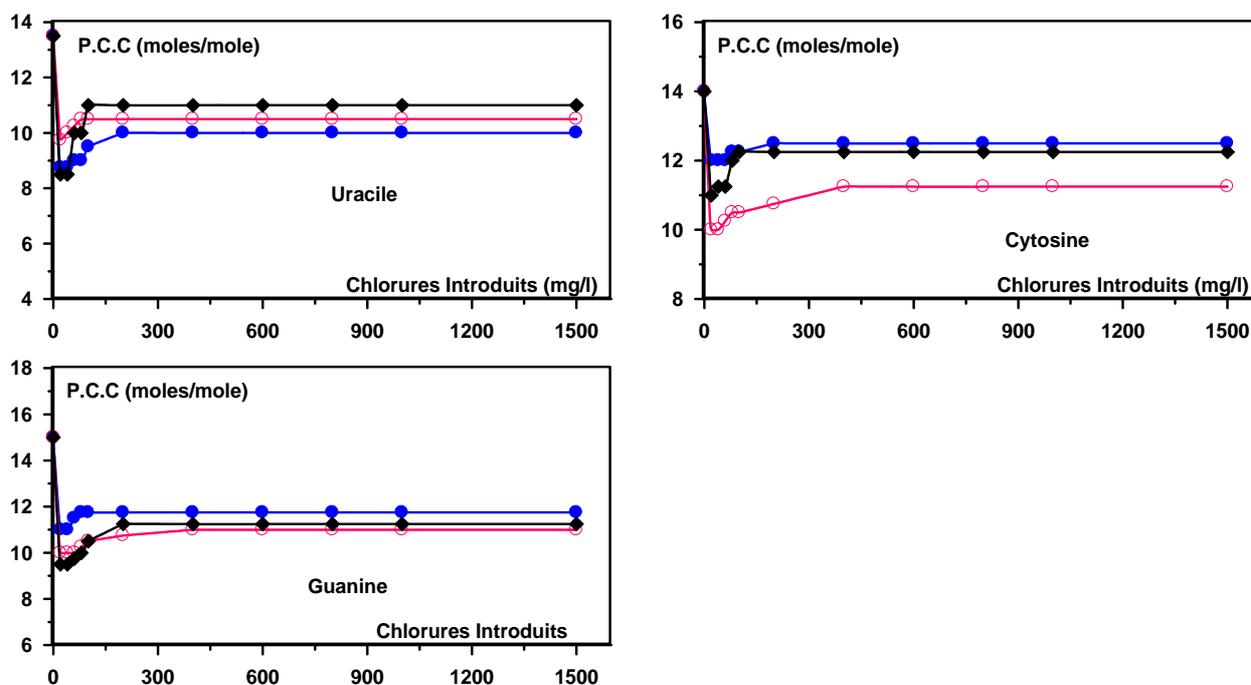


Figure 24 : Influence des teneurs variables des chlorures sur les potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques en eau distillée

[Uracile] = [Cytosine] = [Guanine] =  $10^{-5}$  mole/l,  
 $r = 20$  ; pH = 7 ; Temps = 24 heures.  
 • CaCl<sub>2</sub> ; ○ NaCl ; ◆ MgCl<sub>2</sub>.

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

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

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

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

Au regard de nos résultats (figure 24 et tableau 24), nous remarquons une légère augmentation dans les potentiels de consommations en chlore entre 60 et 1500 mg/l des chlorures introduits par rapport aux potentiels obtenus dans la gamme qui comprise entre 20 et 40 mg/l des chlorures introduits. Cette légère augmentation est de 0,25 à 1,75 moles de Cl<sub>2</sub> /mole de base azotée, ceci pourrait être du à un autre phénomène qui se produit pour les composés hétérocycliques à bases azotées et qui diffère de celui des composés aromatiques substitués par un groupement hydroxyle OH

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

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

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

En ce qui concerne les sulfates, les résultats présentés sur les courbes de la figure 25 montrent, tout comme les chlorures une diminution progressive des potentiels de consommation en chlore allant de 4 à 7 moles/mole quelque soit la forme des sulfates introduit, soit sous forme  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{MgSO}_4$ .

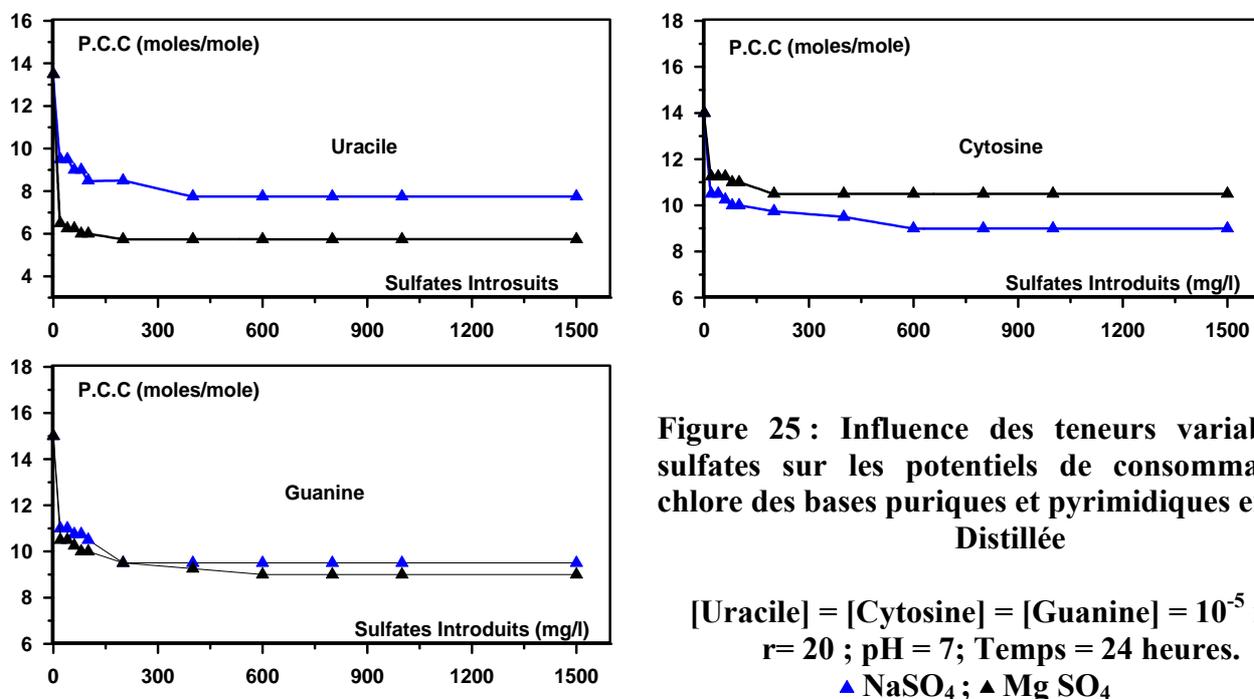


Figure 25 : Influence des teneurs variables des sulfates sur les potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques en eau Distillée

[Uracile] = [Cytosine] = [Guanine] =  $10^{-5}$  mole/l,  
 $r = 20$  ;  $\text{pH} = 7$  ; Temps = 24 heures.  
 ▲  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ; ▲  $\text{MgSO}_4$

L'augmentation de la conductivité est donc la force ionique du milieu expliquerait également cette diminution par la baisse de l'activité de l'entité chlorée. Cependant, la présence de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) implique une décroissance de la demande en chlore plus marquée qu'en présence de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) dans le cas de l'uracile et la guanine contrairement à la cytosine.

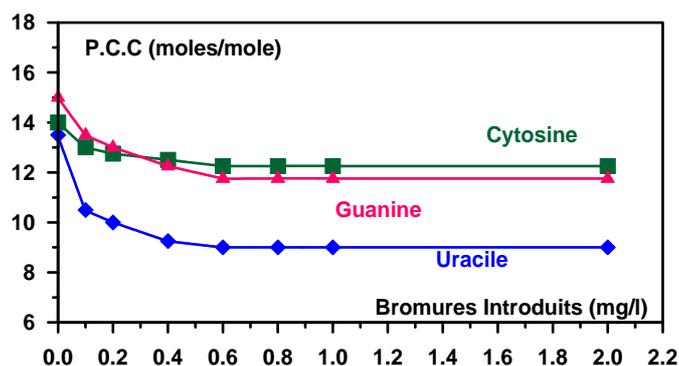
Il convient aussi de signaler que, l'effet inhibiteur de la consommation en chlore est plus important en présence des sulfates que des chlorures. La présence de teneurs élevées en ces deux éléments peut donc avoir une incidence sur la demande en chlore d'une eau naturelle.

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

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

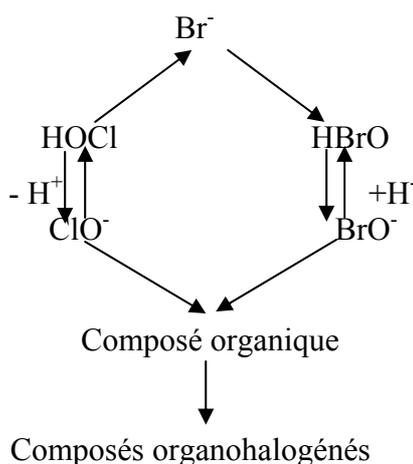
hypobromeux ainsi formé constitue une nouvelle espèce oxydante générée dans le milieu, susceptible de réagir sur les composés organiques.

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



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

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



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

Signalons enfin, que par analogie au système chlore / ammoniacque, l'acide hypobromeux pourra réagir avec l'ammoniaque et conduire à la formation de bromamines ( $\text{NH}_2\text{Br}$ ,  $\text{NHBr}_2$ ,  $\text{NBr}_3$ ) (Morris, 1965 ; Doré, 1989). Bien que le système brome-ammoniacque ait été moins étudié que son homologue avec le chlore, Doré (1989) a cité des travaux (Galal-Gorchev, 1961 ; Galal-Gorchev et Morris, 1965) qui confirment que les bromamines se forment beaucoup plus rapidement que les chloramines. Ceci nous permet de suggérer dans le cas de la cytosine et la guanine une réaction entre l'acide hypobromeux et le groupement aminé exocyclique porté par l'hétérocycle. Ce qui conduit à la formation de bromamines organiques. Il s'ensuit de ces résultats que les très faibles concentrations en bromures décelées dans les eaux naturelles vont présenter un impact important dans le cadre de la chloration.

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

L'examen des résultats que nous avons présentés sur les courbes de la figure 27 montrent que les potentiels de consommation en chlore diminuent pour les faibles teneurs en azote ammoniacal introduites allant de 0 à 0,20 mg/l de  $\text{NH}_4^+$  puis ils subissent une augmentation avec les teneurs en azote ammoniacal introduites. Mais ces potentiels ne surpassent ceux obtenus en eau distillée qu'après une certaine dose d'ammoniaque. Cette dose est de l'ordre de 0,40 mg/l pour l'uracile et la guanine et de 1,0 mg/l pour la cytosine.

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

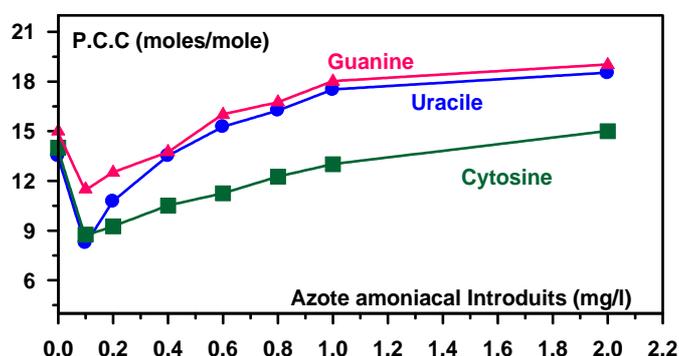
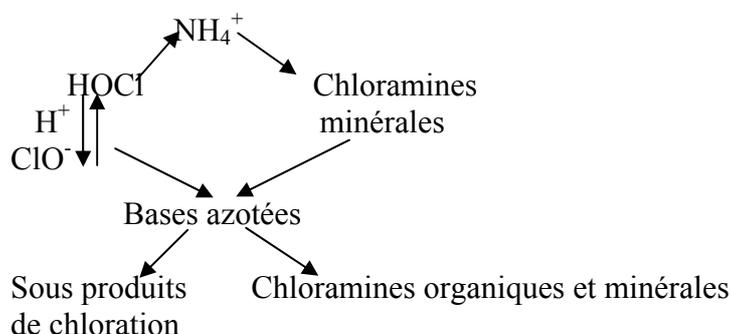


Figure 27 : Influence des teneurs variables en azotes ammoniacal sur les potentiels de consommation en chlore des bases puriques et pyrimidiques en eau distillée [Uracile] = [Cytosine] = [Guanine] =  $10^{-5}$  mole/l,  $r = 20$  ; pH = 7 ; Temps = 24 heures.

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



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

Il faut noter que l'azote ammoniacal est présent dans l'eau, soit sous forme moléculaire ( $\text{NH}_3$ ) soit sous forme ( $\text{NH}_4^+$ ). En sa présence, le chlore réagit rapidement et produit des chloramines minérales qui modifient considérablement son action oxydante.

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

### III.5.Conclusion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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