

### **IV.1.Introduction**

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

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

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

### **IV.2.Procédure expérimentale**

#### **IV.2.1. Préparation des solutions de substances humiques**

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

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

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

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

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

### IV.2.2. Milieux de dilution des substances humiques

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

### IV.2.3. Mise en œuvre de la chloration

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

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

#### IV.2.3.1. Méthodes de dosage

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

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

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

#### IV.2.3.2. Mesure de l'aromaticité

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

#### **IV.2.4. Chloration d'eaux de surface**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le taux de chloration exprimé par le rapport massique  $m$  varie de 0 à 3 mg Cl<sub>2</sub> introduit/mg SH à pH = 7 (tampon phosphate), pour l'eau distillée et à pH égal à celui du milieu pour les eaux minéralisées, durant 24 heures de temps de contact, pour une concentration de substances humiques égale à 5 mg/l.

Le tableau 28 présente les résultats que nous avons obtenus concernant la quantité de chlore consommé par les substances humiques en mg Cl<sub>2</sub>/l aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. A travers ces résultats, nous pouvons constater que la consommation en chlore augmente fortement jusqu'à un rapport massique compris entre 0 et 0,80 mgCl<sub>2</sub>/mg SH pour l'eau distillée puis elle subit une stabilisation. Par contre, en eaux minéralisées, les consommations en chlore augmentent avec l'augmentation du taux du chlore introduit jusqu'à un rapport massique de l'ordre 1,50 mgCl<sub>2</sub>/mg SH puis elles subissent une stabilisation quasi totale quelque soit la variation de la minéralisation des milieux de dilution.

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

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

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

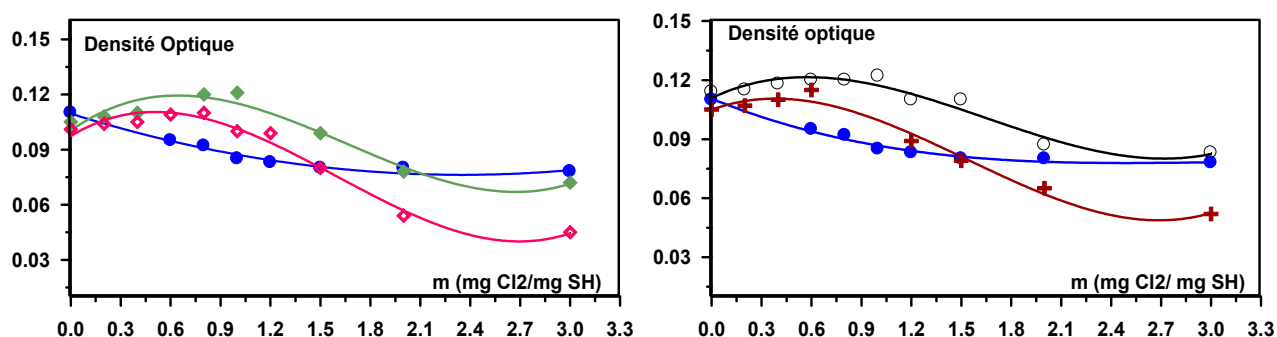
Compte tenu de la complexité de la structure des substances humiques ainsi que la variabilité de la composition chimique des milieux de dilution que nous avons considéré, un suivi de l'évolution de l'aromaticité en fonction de la variation du taux de chlore introduit a été également abordé dans le but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

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

L'aromaticité est suivie à une longueur d'onde de 254 nm au cours de la chloration des substances humiques à différents taux de chloration m allant de 0 à 3 mg Cl<sub>2</sub>/mg SH, à un pH neutre pour l'eau distillée et à un pH égal à celui des milieux pour les eaux minéralisées que nous avons considérés. Les résultats que nous avons obtenus après 24 heures du temps de contact (tableau 29) et figure 28 (à titre d'exemple l'eau distillée, l'eau de Youkous et l'eau de Bouhmama) montrent qu'en eau distillée, une diminution progressive de la densité optique est observée au fur et à mesure de l'augmentation du taux de chloration (m).

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

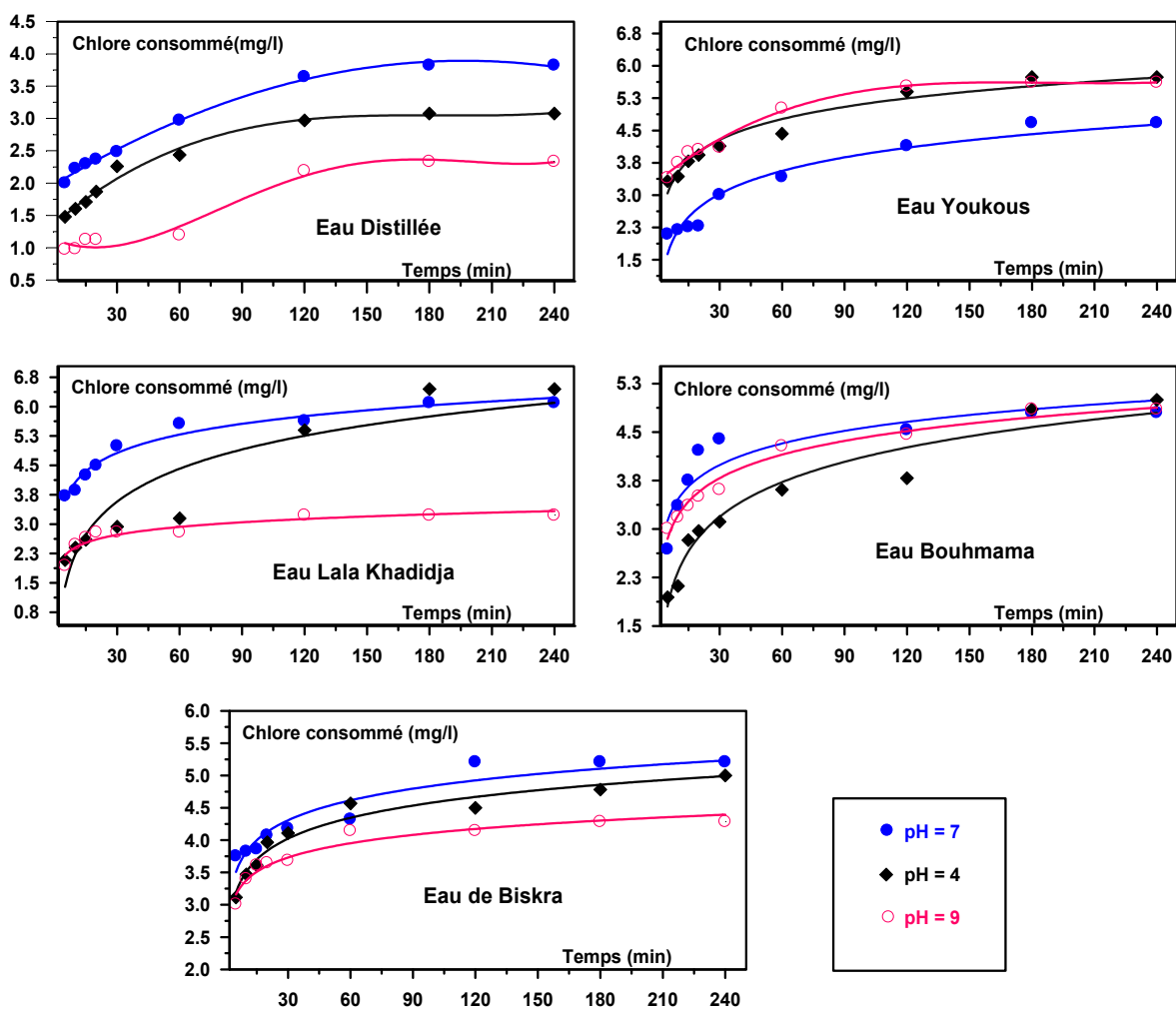
#### **IV.3.4.2. Cinétiques de consommation en chlore par les substances humiques pour différents pH**

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

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

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

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



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

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

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

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

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

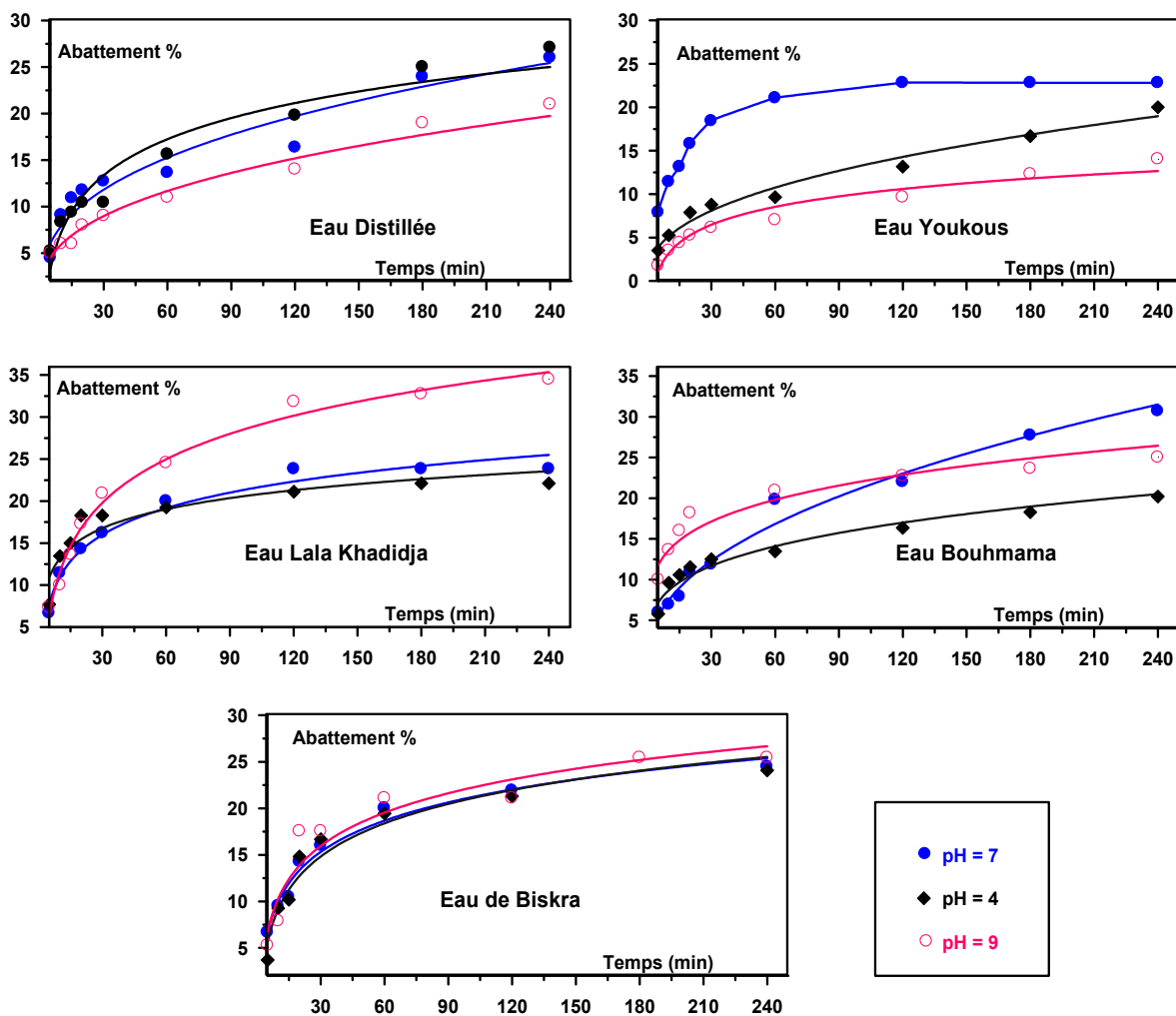
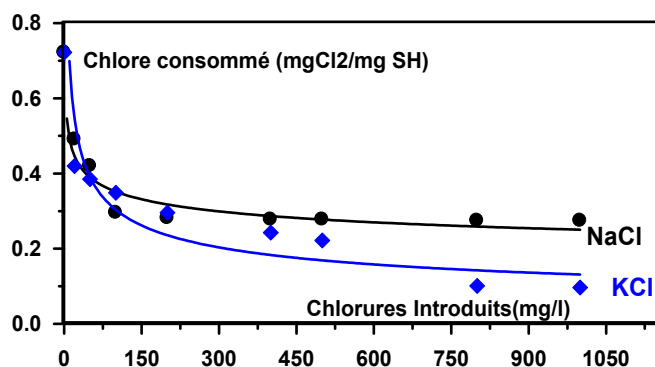


Figure 30: Influence de la variation du pH et du temps de contact sur l'abattement de l'aromaticité des substances humiques dans différents milieux de dilution.  $[SH] = 5 \text{ mg/l}$ ,  $m = 2$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ .

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

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

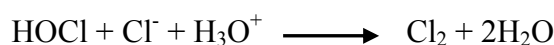
Nous avons précédemment supposé que les faibles potentiels de consommation en chlore dans nos eaux minéralisées pouvaient être également attribués à la présence de teneurs élevées en chlorures et sulfates. Nous présentons, sur la figure 31, l'incidence de teneurs croissantes en chlorures sur le chlore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



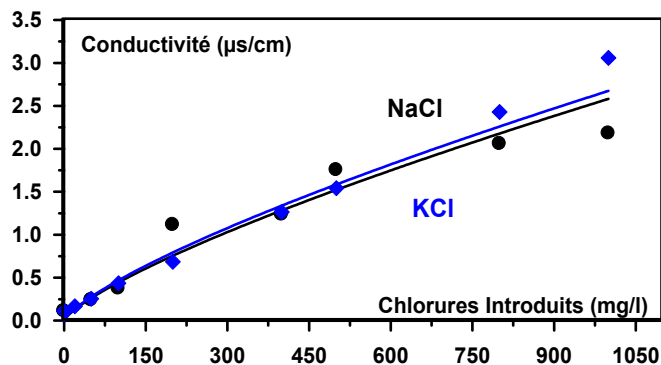
**Figure 31: Influence de concentrations croissantes en chlorures sur les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en eau distillée.**  
[SH] = 10mg/l ; m=2 ; Temps = 24 heures.

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

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



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



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

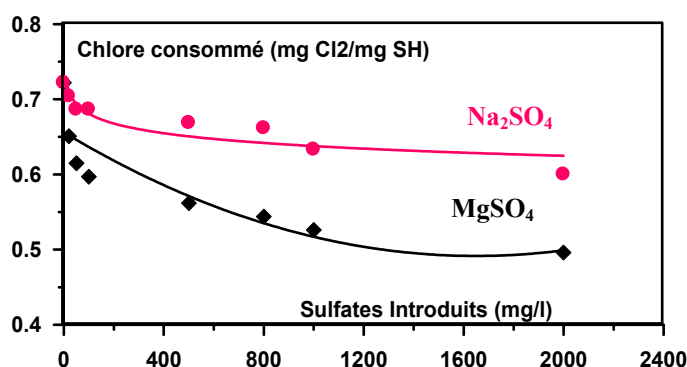
Ceci entraîne une baisse de l'activité de l'élément chlorant et conduit à une baisse de la réactivité vis-à-vis des substances humiques. Cela apparaît plus clairement lors de l'introduction de sels de KCl qui entraînent une force ionique plus élevée que celle en présence de NaCl et donc une diminution plus importante de la consommation en chlore. Il semble également que la formation d'espèces chlorées tel l'ion  $\text{Cl}_3^-$  soit possible du point de vue thermodynamique en présence de fortes teneurs en chlorures (Doré, 1989).



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

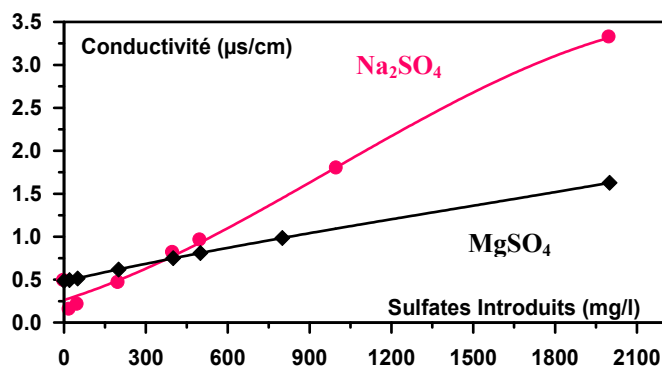
#### IV.4.2. Influence de teneurs croissantes en sulfates dans une eau distillée

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



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

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

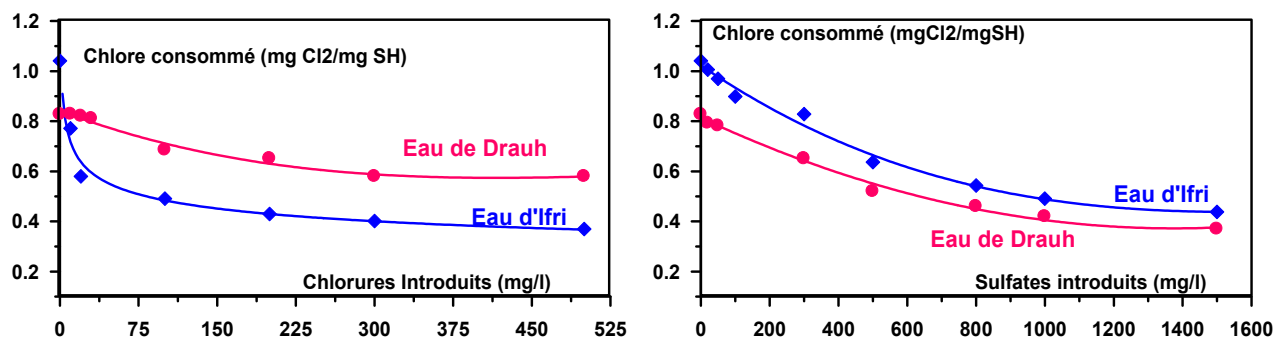


**Figure 34: Influence de concentrations croissantes en sulfates sur les conductivités de l'eau distillée en présence des substances humiques.**  
[SH] = 10mg/l ; m=2 ; Temps = 24 heures.

Cependant, nous pouvons remarquer que l'effet inhibiteur de la consommation en chlore est moins important en présence de sulfates que des chlorures. De plus, le cation associé aux sulfates semble avoir un effet sur la réactivité des substances humiques vis-à-vis du chlore. Ainsi, la présence de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) implique une diminution de la consommation en chlore plus marquée qu'en présence de sodium ( $\text{NaSO}_4$ ). Ceci pourrait s'expliquer par une complexation des ions  $\text{Mg}^{2+}$  avec une fraction des substances humiques qui deviendrait ainsi incapable de réagir avec le chlore (Achour et Guergazi, 2002).

Signalons que des teneurs croissantes en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  induisent un effet similaire lors de la chloration de substances humiques dans des eaux à composante minérale différentes telles que les eaux d'Ifri ou de Drauh (Guergazi et Achour, 1998).

En effet, le suivi de la variation des potentiels de consommation en chlore pour les substances humiques en eaux minéralisées en fonction des doses variables en chlorures et en sulfates a abouti aux résultats de la figure 35. L'étude a été limitée à l'incidence des chlorures sous forme de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) et les sulfates sous forme de sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ).



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

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

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

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

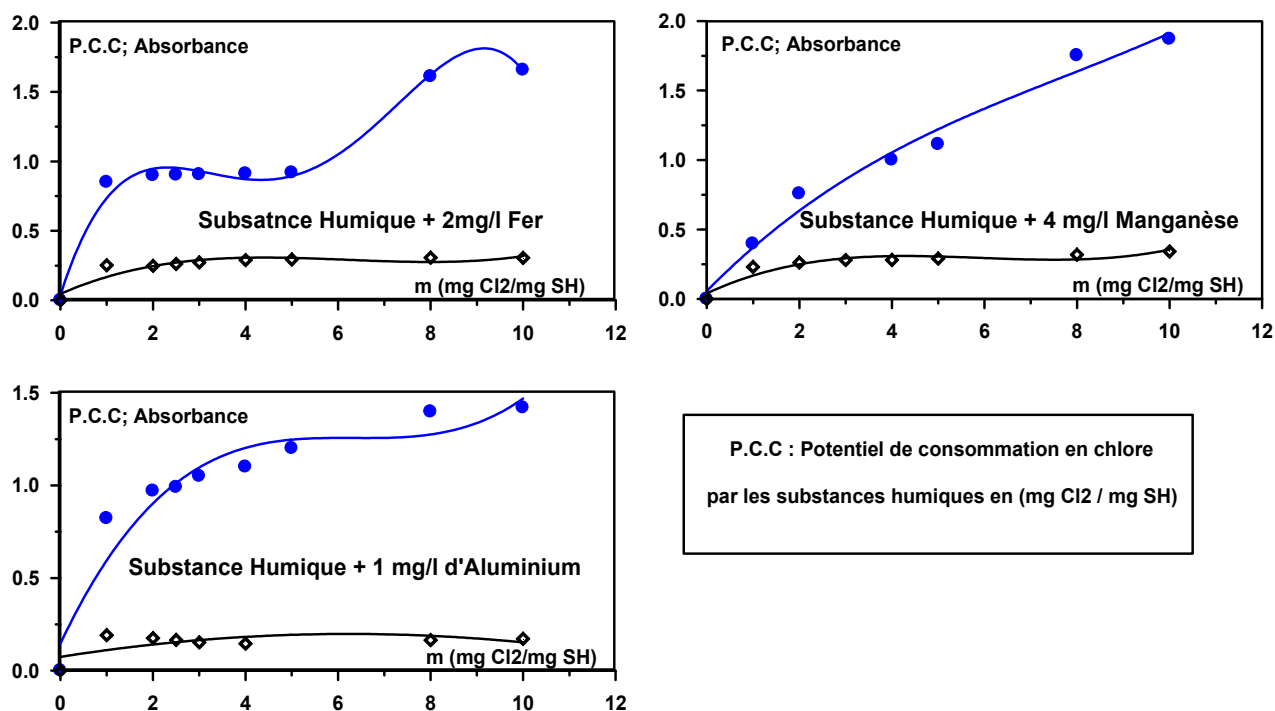
##### IV.5.1. Chloration de solutions de substances humiques dopées en métaux (eau distillée)

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

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

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





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

(●) P.C.C mg Cl<sub>2</sub>/mgSH ; (◆) Absorbance (λ = 254 nm);  
[SH] = 10mg/l; pH = 7; Temps = 24 heures.

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

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

A travers ces résultats, nous pouvons constater que les consommations en chlore sont très élevées lorsque les substances humiques sont chlorées en présence de fer, du manganèse ou d'aluminium. Au-delà de  $m = 5$ , les potentiels accusent une brusque augmentation (1,6 à 1,8 mgCl<sub>2</sub>/mg SH). Cette consommation s'explique d'une part par la structure des substances humiques qui induit une réactivité importante vis-à-vis du chlore du fait de la présence de nombreux noyaux phénoliques ou certains sites également réactifs en présence des sels métalliques testés. Ces métaux pourraient être soit à l'état libre soit complexés aux substances humiques. En parallèle, les absorbances en U.V (figure 36), augmentent en présence des métaux alors qu'elles présentent habituellement une dégradation pour les forts taux de chlore lorsque les substances humiques ne sont pas combinées à d'autres

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

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

Rappelons qu'en eau distillée et même en absence de tout autre composé réducteur, les substances humiques présentent déjà des consommations en chlore suffisamment importantes de l'ordre de 0,6 à 0,8 mg Cl<sub>2</sub>/mg SH (Achour et Guergazi, 2002).

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

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

**Tableau 32: Chloration des métaux seuls en eaux distillée.**

**pH = 7, Cl<sub>2</sub> introduit = 20 mg/l; Temps = 24 heures**

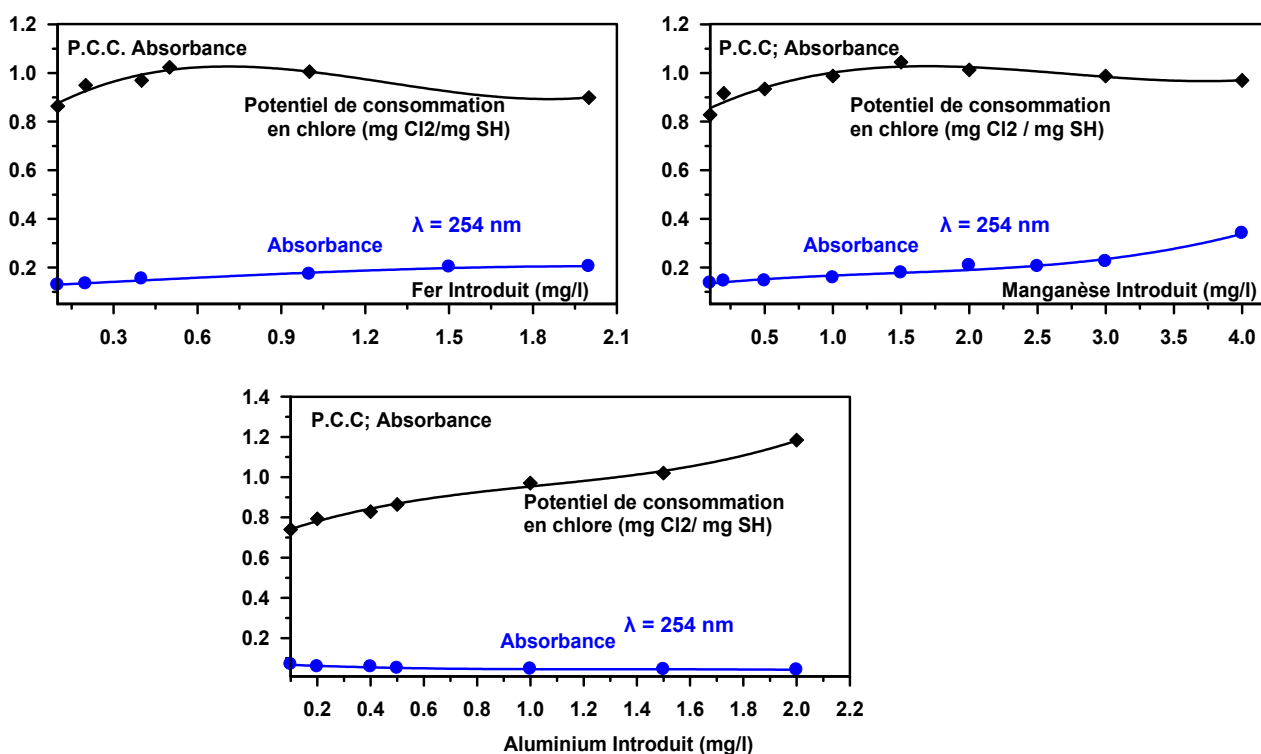
Métal	Chlore consommé (mg/l)	Métal résiduel (mg/l)
Fe <sup>2+</sup> = 2 mg/l	5,09	1,98
Mn <sup>2+</sup> = 3 mg/l	3,315	2,30
Al <sup>3+</sup> = 2 mg/l	3,67	0,21

#### IV.5.1.2. Influence de la concentration initiale du métal

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

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

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



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

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

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

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

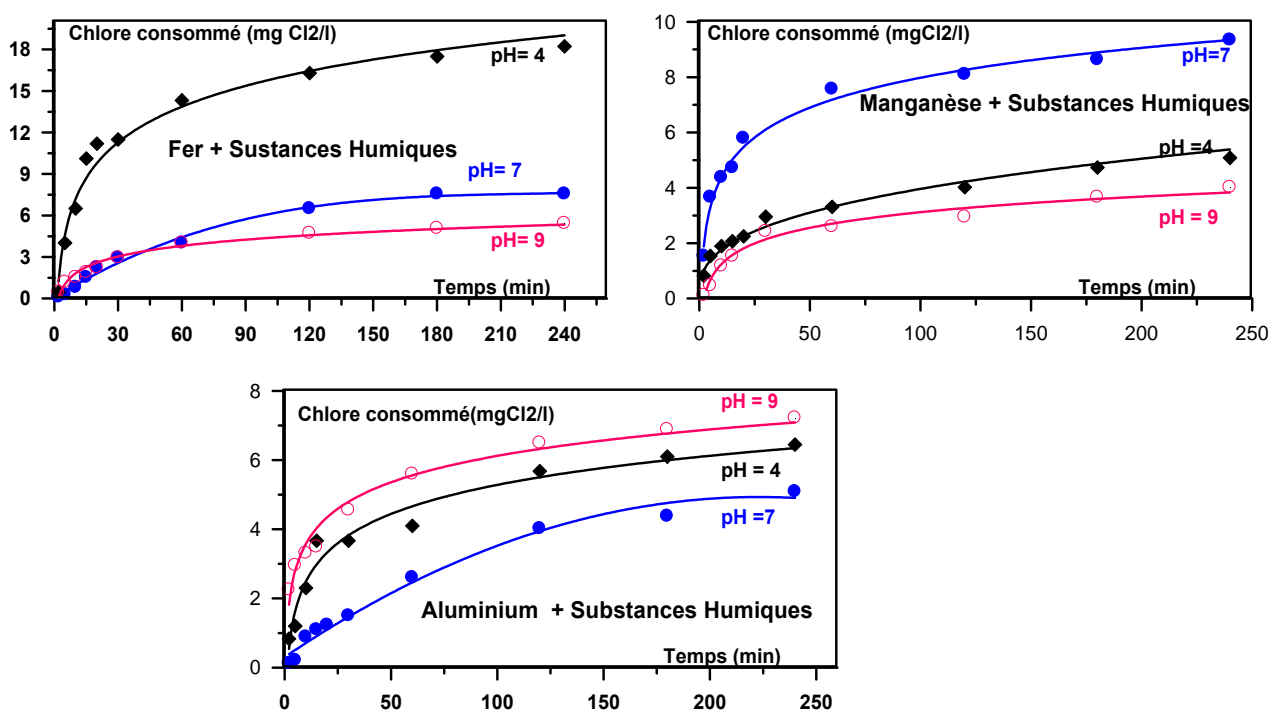


Figure 38: Influence du pH et du temps de contact sur la chloration des substances humiques en présence de fer, manganèse et aluminium. [SH] = 10mg/l; m = 2.

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

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

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

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

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

<b>Paramètres</b>	<b>Valeurs</b>
<b>pH</b>	6,35
<b>Conductivité <math>\mu\text{s}/\text{cm}</math></b>	633
<b>TAC (<math>^{\circ}\text{F}</math>)</b>	0,40
<b>TH (<math>^{\circ}\text{F}</math>)</b>	41
<b>Ca<sup>2+</sup> (mg/l)</b>	77
<b>Cl<sup>-</sup> (mg/l)</b>	156,20
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg/l)</b>	178
<b>Fe<sup>2+</sup> (mg/l)</b>	0,43
<b>Mn<sup>2+</sup> (mg/l)</b>	2,80
<b>Al<sup>3+</sup> (mg/l)</b>	0,21
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg/l)</b>	0,64

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

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

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

m	0	2	4	5	8	10
<b>P.C.C mg Cl<sub>2</sub>/mgSH</b>	0	0,810	0,935	0,960	1,060	1,480
<b>Absorbance <math>\lambda = 254</math> nm</b>	0,176	0,163	0,207	0,144	0,138	0,120
<b>Fe<sup>2+</sup> résiduel (mg/l)</b>	0,43	0,0	0,0	0,02	0,04	0,06
<b>Mn<sup>2+</sup> résiduel (mg/l)</b>	2,8	0,5	0,2	0,17	0,2	0,1
<b>Al<sup>3+</sup> résiduel (mg/l)</b>	0,21	0,0	0,0	0,01	0,01	0,01

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

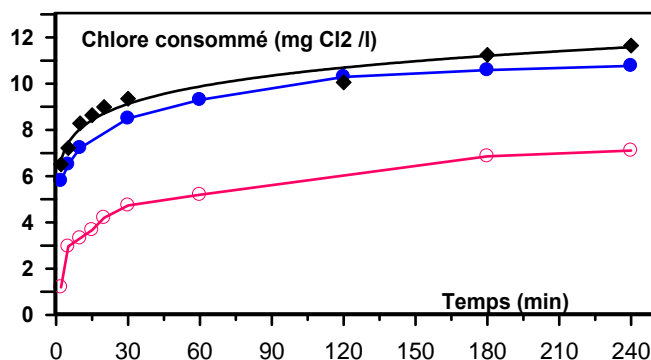
Enfin, nous pouvons dire que les sous produits de la chloration des substances humiques pourraient donc varier selon la teneur et l'origine, la nature des éléments métalliques en présence.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

**IV.6.1. Principales caractéristiques physicochimiques des eaux testées**

Le tableau 35 présente les résultats des déterminations effectuées sur les différentes eaux testées. Comparées aux normes recommandées par l'OMS (1993), les valeurs des paramètres globaux indiquent une qualité moyenne des eaux, voire parfois médiocre. Deux catégories d'eaux peuvent être distinguées, celles caractérisées par des minéralisations importantes (conductivités supérieures à  $1000\mu\text{S}/\text{cm}$ ) et celle avec des conductivités moyennes de l'ordre de 530 à  $720\mu\text{S}/\text{cm}$ . Les eaux de Fontaine des gazelles et Foug El Gherza présentent des duretés excédant très largement  $50^\circ\text{F}$  avec des duretés permanentes élevées correspondant à des teneurs en chlorures et sulfates considérables (eaux de Biskra, Sud algérien). Les eaux du Nord du pays (Ain Zada et Zardezas) sont plutôt mi-dures. L'azote ammoniacal est présent dans toutes les eaux à des teneurs plus importantes dans les eaux de Ain Zada et de Zardezas allant de 0,30 à 0,42 mg/l. La charge organique globale (oxydabilité au  $\text{KMnO}_4$ , absorbance UV) apparaît comme non négligeable notamment pour les eaux du Nord du pays (Ain Zada et Zardezas) du fait d'une pollution naturelle (végétation en décomposition) mais aussi de pollutions d'origine exogène (rejets urbains et industriels, pratiques agricoles). Toutefois, les substances humiques seraient encore prépondérantes dans la matière organique des différentes eaux testées. En effet, la forte turbidité observée dans l'eau de barrage de zardezas pourrait être essentiellement de nature organique vue que ce barrage est situé dans une région très boisée. Cette matière organique peut induire une augmentation des doses nécessaires à la préchloration en station de traitement et peut entraîner une production substantielle de composés organohalogénés



Tableau 35: Caractéristiques physicochimiques des eaux de surface algériennes testées

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

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

Au vu des résultats du tableau 36, nous pouvons constater qu'après 24 heures de temps de contact, les demandes en chlore sont considérables et varient de 9,40 à 16,80 mgCl<sub>2</sub>/l. Les différences observées semblent facilement corrélables aux caractéristiques physico-chimiques des eaux et surtout aux teneurs et à la nature des constituants tant organiques que minéraux. Les demandes en chlore les plus élevées correspondent aux eaux du Nord-Est algérien présentant des charges organiques de type humique plus importantes que celles du sud. Ce qui suggère que la matrice organique de ces eaux (Ain Zada et Zardezas) est plus réactive vis-à-vis du chlore.

Tableau 36: Demandes en chlore et évolution de la matière organique des eaux testées  
Cl<sub>2</sub> = 20 mg/l ; Temps = 24 heures

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

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

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

**Tableau 37: Abattement de la matière organique des eaux testées**  
Cl<sub>2</sub> = 20 mg/l ; Temps = 24 heures.

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

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

**Tableau 38 : Potentiels de formation de THM (Achour, 2005).**  
Cl<sub>2</sub> = 20 mg/l ; Temps = 24 heures ;

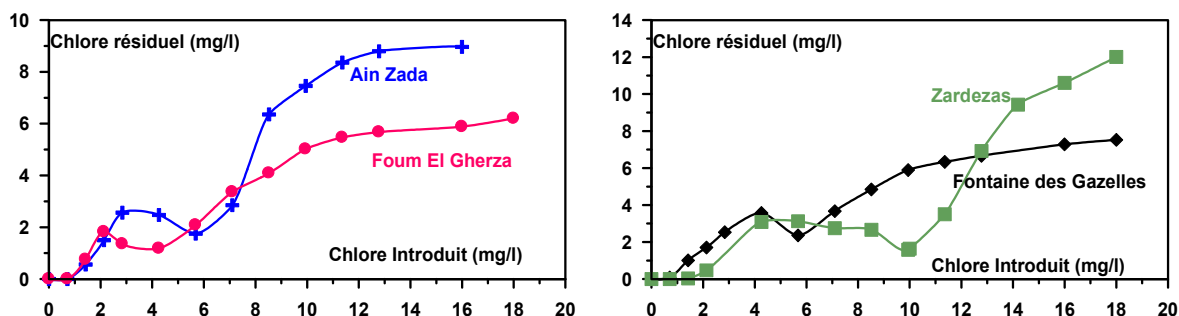
PFTHM (µg/l)	Eaux de surface							
	Zardezas		Ain Zada		Foug El Gherza		Fontaine des Gazelles	
	Hiver	Eté	Hiver	Eté	Hiver	Eté	Hiver	Eté
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	80,10	137,8	69,5	112,4	39	156	45	149
<b>CHCl<sub>2</sub>Br</b>	3,9	5,80	<1	3,10	16	38,4	14	26
<b>CHClBr<sub>2</sub></b>	<1	<1	<1	<1	12	19	10	15,8
<b>CHBr<sub>3</sub></b>	<1	<1	<1	<1	8,0	14	4,8	8,50

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

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

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

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



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

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

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

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

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



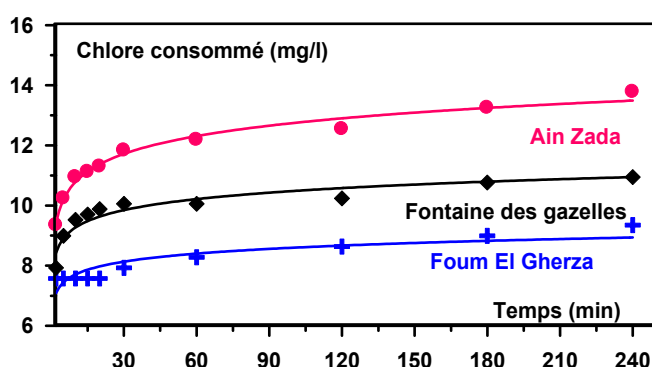
Selon cette réaction, le break-point théorique est obtenu pour un rapport massique chlore/azote ammoniacal de 7,60.

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

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

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

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



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

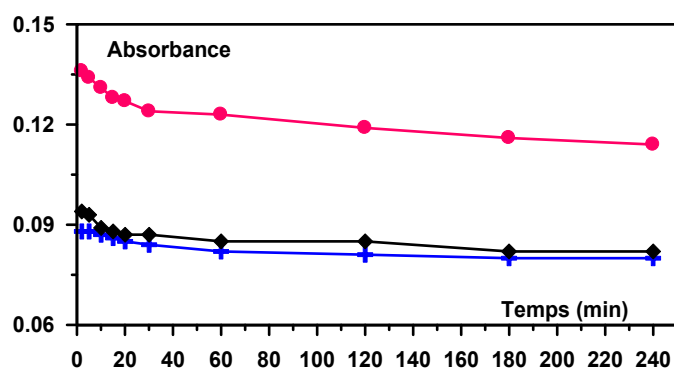
La différence essentielle avec les réactions en solutions synthétiques est que la phase rapide de consommation en chlore pour les eaux de surface est un peu longue et s'étale sur une à deux heures (Achour, 2001). Elle résulte des réactions du chlore sur l'azote ammoniacal et la matière organique réactive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

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

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

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

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



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

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

#### **IV.7. Conclusion**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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