

V.1. Introduction

La place de l'oxydant dans une filière de traitement répond généralement à des objectifs précis et souvent multiples. Parmi ceux-ci, il y'a lieu de citer l'oxydation de composés minéraux (NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} ...), l'élimination des goûts, des odeurs, de la couleur et l'amélioration des qualités organoleptiques de l'eau traitée et la modification de structure de la matière organique et /ou la dégradation de micropolluants organiques.

Parmi les oxydants qui peuvent être utilisés durant l'étape de pré-oxydation, on trouvera le permanganate de potassium qui représente ces derniers années un oxydant de choix. C'est un oxydant très énergique et il ne donne pas naissance à la production des composés organohalogénés toxiques, mais il est très coûteux par comparaison au chlore.

Le permanganate de potassium possède un certain nombre de propriétés caractéristiques et nous nous proposons de montrer dans ce chapitre l'usage qui peut être fait de ces propriétés dans le domaine du traitement des eaux de consommation. Après un examen détaillé de ses propriétés fondamentales, nous passerons en revue quelques applications concrètes de cet oxydant ainsi que les perspectives de sa réactivité vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles, des éléments minéraux et de son utilisation.

Au cours de notre étude expérimentale, nous allons étudier l'incidence de l'utilisation du permanganate de potassium sur la réactivité de divers composés aromatiques simples (phénol, résorcinol), des composés azotés tels que les acides aminés (tyrosine, phénylalanine et alanine), les bases puriques et pyrimidiques (guanine, cytosine et uracile) ou complexes (substances humiques).

Cette partie expérimentale est consacrée aux essais d'oxydation par le permanganate seul puis combiné au chlore. Différents paramètres réactionnels seront variés ou contrôlés au cours de ces essais (taux d'oxydant, pH, temps de contact et minéralisation du milieu).

En fin, une application de ce procédé à quelques eaux de surface algériennes sera proposée.

V.2 Synthèse bibliographique

V.2.1. Propriétés physico-chimiques

Le permanganate de potassium est un produit puissant aux propriétés corrosives. Il est principalement utilisé dans le cadre de la purification de l'eau potable pour précipiter le fer et le manganèse ainsi que pour atténuer certains goûts et odeurs désagréables Doré (1989).

L'ion permanganate (MnO_4^-) est certainement le composé du manganèse le plus utilisé dans les applications technologiques, dont le traitement et l'exploitation des eaux.

Le permanganate de potassium se présente sous forme solide. La solution de permanganate doit être préparée sur place. Sa solubilité est relativement faible, elle varie selon la température (tableau 39).

Il donne une teinte rose à l'eau à une concentration de 0.20 à 0.30 mg/l et produit une teinte opaque à partir de 1 mg/l. Un surdosage prolongé de permanganate de potassium donnera donc à l'eau traitée une teinte rosée alors qu'un sous dosage se traduira par une augmentation graduelle du manganèse dans l'eau traitée (Hackspill et al, 1964; Masschelein, 1997).

Il est nécessaire de signaler que le pH des solutions de permanganate est d'environ 8 à cause des traces de soude contenues dans le produit technique (Doré, 1989).

Tableau 39 : Solubilité du permanganate dans l'eau (Walton et al, 1991).

Température (C°)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Solubilité (g/l)	28	44	65	90	125	170	230	286	350	425	500

Avec l'oxygène, le manganèse ($Z= 25$) est capable de se combiner et former différents types de molécules. Les oxydes correspondant aux degrés +4 et +7, représentés par le bioxyde de manganèse MnO_2 et l'ion permanganate MnO_4^- sont les plus connus. Ces deux composés jouent un rôle très important dans le domaine du traitement des eaux (Doré, 1989).

En effet, c'est surtout le bioxyde de manganèse (MnO_2) qui représente le produit de réaction principal de l'utilisation du permanganate en traitement d'eau (Singer, 1991).

La teinte de l'ion MnO_4^- violette ou rose suivant la dilution, reste visible même à très faible concentration. Le permanganate de potassium peut subir une légère décoloration induite par la lumière Doré (1989).

Toutes les réactions sont exothermiques. Dans un milieu acide les deux demi réactions d'oxydation sont CRC (1990) :



Dans un milieu alcalin, la demi réaction est:



Signalons que les deux réactions d'oxydoréduction principales du permanganate (1) et (3) dans le traitement des eaux engagent un transfert de trois électrons (Masschelein, 1997).

La conclusion commune par les deux réactions est que le produit principal de réaction est le dioxyde de manganèse, insoluble à une valeur de pH supérieur à 3.50 (Doré, 1989).

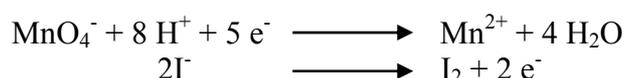
Notons que les vitesses de réaction pour l'oxydation des constituants trouvés dans les eaux naturelles sont relativement rapides et dépendent de la température, du pH et du dosage du permanganate de potassium EPA (1999).

V.2.2. Analyse du permanganate de potassium

Dans ce domaine, de nombreuses méthodes analytiques sont pratiquées. Il s'agit de méthodes volumétriques, spectrophotométriques et ampérométriques Doré (1989).

a) Méthode volumétrique

Cette méthode fait intervenir les ions iodures comme réducteurs. Ces ions constituent incontestablement les entités les plus utilisées et en milieu acide, cette méthode consiste à titrer par le thiosulfate de sodium l'iode libéré Doré (1989).



L'inconvénient de cette méthode est l'interférence due à l'oxydation des iodures par le MnO_4^{2-} et MnO_2 résultant de la réduction partielle de MnO_4^- . Dans ces conditions, l'iode libéré correspond à la somme des réactions consommatrices d'iodures. Cette méthode n'est évidemment pas spécifique de l'ion permanganate (MnO_4^-).

b) Analyse spectrophotométrique (Walton et al, 1991)

Dans cette méthode, la couleur caractéristique de MnO_4^- est mise à profit. Le maximum d'absorption correspond à une longueur d'onde de 526.50 nm avec une valeur de coefficient d'absorption ϵ égal à $2370 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Cependant, le problème se complique dès que les manganates sont présents dans la solution. En effet, il y a toujours l'interférence de ces ions quelle que soit la longueur d'onde choisie (figure 43). Toutefois, à 526.50 nm l'absorption de MnO_4^{2-} est faible avec un coefficient d'absorption $\epsilon = 381 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Notons enfin que l'analyse par cette technique est impossible en présence de MnO_2 (Bioxyde de manganèse).

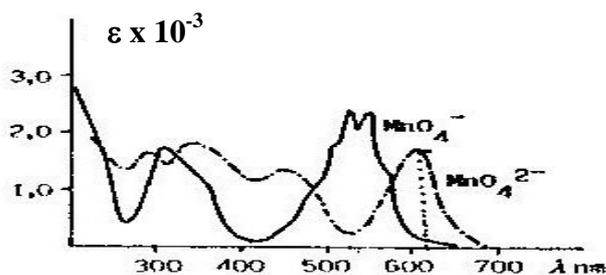


Figure 43 : Spectres UV et visible de MnO_4^- et MnO_4^{2-} (Doré, 1989)

c) Méthode ampérométrique

C'est une méthode électrochimique fondée sur la mesure de la variation de courant due à la neutralisation du permanganate par un réducteur, généralement l'oxyde de phénylarsine, selon la réaction suivante Doré (1989).



Cette technique est utilisable pour le dosage du permanganate résiduel et la demande en KMnO_4 d'une eau (Singer et al, 1980 ; CRC, 1990).

V.2.3. Principes d'application du permanganate de potassium

V.2.3.1 Application du permanganate de potassium dans le traitement des eaux

Dans le traitement des eaux, l'utilisation bien connue de permanganate est (Masschelein, 1997) :

- l'élimination du fer et du manganèse en solution.
- l'élimination des couleurs, goûts et odeurs.
- un effet algicide dans les filières de traitement des eaux, de même dans les réservoirs d'eaux brutes stockées avant traitement.
- l'élimination des traces de métaux lourds par ses propriétés d'échange ionique (dioxyde de manganèse).
- adsorption dans les filtres à sable.
- contribution à l'élimination de sulfures et des cyanures selon Diaz De Durana et al, citée par Masschelein, (1997).

- L'élimination des composés organiques à l'état de traces, notamment des phénols et d'oléfines et des aldéhydes.

Signalons que le permanganate de potassium est un oxydant bien connu mais on ne le considère pas comme un désinfectant de choix, parce qu'il ne possède pas de pouvoir rémanent. Par contre, il a un bon effet sur le développement d'une stratégie de la désinfection en servant d'alternative à la pré chloration (EPA, 1999).

V.2.3.2. Pratique de l'oxydation par le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium à lui seul n'est souvent pas entièrement suffisant comme désinfectant complet des eaux potables en voie de traitement. En règle générale, une post désinfection reste requise (Ficek et Boll, 1980 ; Masschelein, 1997).

Le permanganate de potassium peut être appliqué selon deux méthodes, le dosage ponctuel dans les eaux brutes à l'entrée des stations de traitement conventionnels ou bien dans les réservoirs de stockage des eaux brutes.

Selon l'expérience pratique, après une pré-oxydation par le permanganate de potassium, les doses d'autres oxydants désinfectants sont généralement diminuées. Ce qui induit une réduction dans les potentiels de formation de THM et TOX des eaux (Legube, 1996).

V.2.4. Action bactéricide et virulicide du permanganate de potassium

V.2.4.1. Mécanismes d'inactivation

Le premier mode d'inactivation des micro-organismes par le permanganate de potassium, selon Webber et Posselt (1972), est une oxydation directe permettant une destruction spécifique des enzymes.

En effet, l'ion permanganate (MnO_4^-) peut attaquer une large gamme de micro-organismes, il s'agit des bactéries, virus, algues et champignons.

L'application du permanganate de potassium a comme conséquence la précipitation du bioxyde de manganèse. Ce mécanisme représente une méthode additionnelle pour l'enlèvement des micro-organismes de l'eau potable (Cleasby et al, 1964). Sous forme colloïdale, le précipité de bioxyde de manganèse a une couche externe contenant des groupements OH. Ces groupes sont capables d'adsorber les particules chargées et les molécules neutres (Posselt et al, 1967).

Il est à noter que l'efficacité de l'inactivation des germes pathogènes par le permanganate de potassium dépend de la concentration en permanganate de potassium, du temps de contact, du pH et de la température ainsi que de la présence d'autres produits oxydables (EPA, 1999).

V.2.4.2. L'inactivation des germes pathogènes

Un certain nombre d'investigations ont été effectuées pour déterminer l'efficacité du permanganate de potassium comme produit désinfectant sur différents microorganismes (bactéries, virus et protozoaires).

a) Inactivation des bactéries

La première recherche qui a été effectuée par Le strat (1944), montre qu'une dose de 2.50 mg/l de KMnO_4 a été nécessaire pour l'inactivation complète des bactéries de type coliforme. Dans cette étude, l'eau de rivière La Marne a été traitée par le permanganate de potassium à une concentration de 0 à 2.50 mg/l.

Banerjea (1950), Marin Galvin (1996) et Zhang (2004) ont étudié la capacité désinfectante du KMnO_4 sur plusieurs micro-organismes pathogènes contenus dans les eaux. Les résultats obtenus indiquent que des doses du permanganate de potassium variant entre 1 à 20 mg/l et un temps de contact allant de 3 à 24 heures ont été nécessaires à l'inactivation des micro-organismes pathogènes.

Dans le même contexte, Welch (1963) indique que le permanganate de potassium a joué un rôle déterminant comme désinfectant lors de l'épidémie de choléra à Londres à la fin des années 1880.

b) Inactivation des virus

L'efficacité du permanganate de potassium a été également prouvée par Yahya et al (1990a) et Marin Galvin (1996) qui ont montré qu'une dose de 5 à 50 mg/l du permanganate et un temps de contact allant jusqu'à 2 heures sont suffisants pour inactiver les poliovirus.

De même, Yahya et al (1990b) ont montré qu'il y'a une bonne désinfection quand le pH augmente, ce qui contredit certaines études (Wagner, 1951 ; Cleasby et al, 1964) qui indiquent que le permanganate de potassium devient plus efficace quand le pH diminue.

c) Inactivation des protozoaires

Aucune information concernant l'inactivation de protozoaires par le permanganate de potassium n'est disponible dans la littérature.

Cependant, en se basant sur les autres désinfectants, les protozoaires sont sensiblement plus résistants que les virus, donc il est probable que les doses du permanganate de potassium et les temps de contact nécessaires pour l'inactivation de protozoaires soient impraticables (EPA, 1999).

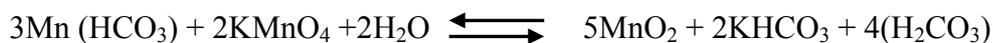
V.2.5. Action du permanganate de potassium sur les composés minéraux

V.2.5.1. Action du permanganate de potassium sur le fer et le manganèse

L'une des principales fonctions du permanganate de potassium en traitement des eaux de surface est l'oxydation du fer et du manganèse.

Le fer et le manganèse sont deux métaux les plus abondants de la croûte terrestre. Le manganèse est présent en quantité moindre que le fer, dans les roches. Ces deux métaux sont souvent chélatés par les substances humiques dans les eaux de surface (Doré, 1989 ; Shaabani et Lee, 2001). Ces métaux ne présentent pas de risque pour la santé humaine, mais ils provoquent des problèmes organoleptiques (couleurs, goûts, tâches sur le linge et risque de développement bactérien). Cependant, il est nécessaire de limiter leur concentration dans les eaux de consommation. L'OMS prescrit comme valeur guide une concentration de fer égale à 0.30 mg/l et une concentration en manganèse de 0.10 mg/l (Shaabani et Lee, 2001).

Les réactions suivantes sont la base théorique pour l'élimination du fer et du manganèse par oxydation au permanganate de potassium (CRC, 1990 ; EPA, 1999).



L'oxydation du Fe^{2+} (fer ferreux) est très rapide pour des pH entre 6 et 10. La vitesse de réaction est pratiquement indépendante du pH. Le permanganate est alors utilisé pour décomplexer et oxyder les ions ferreux, le mécanisme est un peu compliqué et les ions ferriques précipitent sous différents formes tels que : $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+})$; $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+)$ (Doré, 1989; EPA, 1999).

Par ailleurs, les complexes polymérisés du fer ferrique et du bioxyde de manganèse formés par réduction du permanganate présentent une bonne capacité d'adsorption des cations polyvalents. Ces phénomènes d'adsorption sont d'une grande importance pour l'oxydation du fer et du manganèse et ont pour conséquence une modification de la stoechiométrie apparente de réaction (Doré, 1989).

Il est à noter que la quantité du permanganate de potassium nécessaire pour l'oxydation du fer et du manganèse diminue quand le pH augmente, ce qui peut s'expliquer par l'adsorption de Mn^{2+} et Fe^{2+} sur leurs oxydes respectifs (Murray, 1974).

Enfin, nous pouvons dire qu'en pratique la réaction de ces deux métaux avec le sel manganeux est limitante du point de vue de la cinétique bien que la réaction soit accomplie en moins de 5 minutes à des pH entre 5 et 9 (Masschelein, 1997).

V.2.5.2 Action du permanganate de potassium sur l'azote ammoniacal et les nitrites

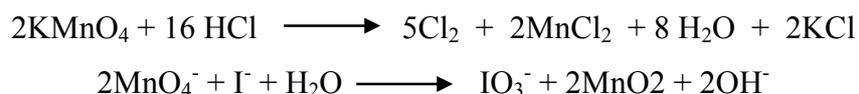
L'ammoniaque est lentement oxydé par le permanganate de potassium pour donner un mélange de produits, principalement de l'azote, des nitrites et des nitrates (Stewart, 1965).

Les dérivés de l'ammoniaque sont presque tous oxydés plus rapidement. C'est le cas en particulier des amines aromatiques.

L'oxydation des nitrites en nitrates se fait lentement en milieu acide selon la réaction suivante (Doré, 1989).

**V.2.5.3. Action du permanganate de potassium sur les halogénures**

En milieu acide, les halogénures sont tous assez rapidement oxydés. L'action du permanganate sur HCl constitue au laboratoire une méthode de préparation de chlore de très grande pureté. Quant aux ions iodures, nous avons vu antérieurement que leur oxydation constitue une technique de dosage du permanganate (Doré, 1989 ; CRC, 1990).

**V.2.5.4. Action du permanganate de potassium sur les sulfures**

La réaction de base pour la réaction des sulfures (H_2S) est selon Wiley et al en 1969, citée par Masschelein (1997).



Cette équation stoechiométrique résulte d'observations expérimentales à pH de 7,30 et établit que pour une mole de sulfure d'hydrogène, il faut engager 6,20 moles de permanganate.

Il en résulte que dans les eaux souterraines anaérobies et ferrugineuses dans lesquelles des traces de H_2S peuvent se présenter, le traitement au permanganate peut les éliminer (Masschelein, 1997).

V.2.5.5. Action du permanganate de potassium sur les cyanures

L'oxydation des ions cyanures par le permanganate conduit fondamentalement à la formation d'ions cyanate (CNO^-) selon la réaction suivante :



Il se produit éventuellement une réaction "non stoechiométrique" :



Il faut noter que la réaction n'est pas généralement stoechiométrique dans la zone de pH de 9 à 12. Elle devient stoechiométrique à des valeurs du pH de 12 à 14 (Masschelein, 1997).

L'élimination de l'ion cyanure au moyen de permanganate de potassium n'est possible qu'à des valeurs élevées du pH, la vitesse de réaction peut cependant être accrue par la présence de sels de métaux, en particulier le cuivre(II) et l'argent(I) (Vella, 1996).

V.2.5.6. Action du permanganate de potassium sur les bromures

Des essais indiquent que l'ion bromure n'est pas oxydé dans les conditions de traitement de l'eau potable. Par conséquent, il n'y a pas formation de dérivés organobromés et de bromate (Masschelein, 1997).

V.2.6. Action du permanganate de potassium sur la matière organique des eaux de surface

Très peu d'études ont été réalisées sur l'oxydation de la matière organique par le permanganate de potassium, en particulier en milieu aqueux très dilué et dans des conditions de pH voisin de la neutralité.

Cependant, les réactions d'oxydation entre la matière organique et le permanganate de potassium peuvent être dues à l'un ou plusieurs des processus suivants (Doré, 1989).

- Arrachement d'électrons de la molécule oxydable par le réactif oxydant (Mathieu et Panico, 1972).
- Extraction d'un atome d'hydrogène au composé organique pour donner un radical. L'enlèvement de l'atome d'hydrogène peut être réalisé par un oxy anion ou un radical (OH^- , H_2O_2 ...) de l'oxydant avec le solvant.
- Transfert d'un atome d'oxygène qui peut se faire quand un état de transition cyclique bien défini peut exister.

Notons que le permanganate de potassium (KMnO_4) fait intervenir le plus souvent l'ensemble de ces processus dans les différentes étapes de la réaction d'oxydation. C'est pour cette raison que les réactions d'oxydation (consommation du KMnO_4 , cinétique...) de la matière organique par le KMnO_4 sont plus complexes. De plus, la formation du bioxyde de manganèse hydraté précipite dans le milieu et rend le mécanisme plus compliqué.

Il y a la superposition des réactions en phase homogène et en phase hétérogène à la surface du précipité et il devient impossible de séparer les mécanismes moléculaires des mécanismes radicalaire.

V.2.6.1. Réactivité du permanganate de potassium sur les composés organiques simples**a) Composés aliphatiques**

Parmi ces composés aliphatiques, les alcools primaires et secondaires sont oxydés rapidement par le permanganate de potassium en milieu basique. La réaction est beaucoup plus lente en milieu neutre ou faiblement acide (Doré, 1989).

D'après Vella (1996), les alcènes forment des alcools, les alcools aboutissent à des acides carboxyliques, les aldéhydes donnent des acides carboxyliques et les composés sulfurés organiques forment des sulfonates.

En ce qui concerne les oléfines, ils sont attaqués par le permanganate de potassium.

De même, le permanganate de potassium réagit avec les diols formés pour donner des cétones ou des acides carboxyliques et il est difficile d'arrêter la réaction au stade du diol (Allinger et al, 1971, Hudlicky, 1990).

Les amines aliphatiques sont oxydées par le permanganate de potassium et les produits de réaction résultent d'une coupure de liaison carbone- azote. La diéthylamine est oxydée en mélange de produits comportant de l'acide acétique et de l'ammoniaque (Doré, 1989 ; Kolpin, 2002).

b) Composés aromatiques

L'oxydation des composés aromatiques simples et en particulier les composés phénoliques entraîne la disparition de l'aromaticité et la formation d'un certain nombre de produits aliphatiques saturés et insaturés (Zhang et Huang, 2005).

L'étude effectuée par Cunningham et citée par Masschelein (1997) sur l'oxydation des phénols par le permanganate de potassium a établi que l'étape initiale donne lieu à la formation d'un radical phénoxy et ensuite à une molécule de structure quinonique suivie d'une rupture de cycle conduisant à des acides carboxyliques (tartrique, oxalique), ce qui nécessite des dosages en permanganate de potassium importants.

Les travaux de Legube (1996) montrent que la disparition des phénols est rapide, la consommation réelle en oxydant est toujours inférieure à celle nécessaire à la stoechiométrie de la réaction totale de dégradation.

Notons que l'oxydation est fonction de plusieurs paramètres tels que le rapport des réactions $\text{KMnO}_4/\text{phénol}$, le pH et la présence des phosphates et du calcium (Legube, 1996 ; Masschelein, 1997 ; Kolpin, 2002 ; Zhang et Huang, 2003).

V.2.6.2. Réactivité du permanganate de potassium sur les substances humiques

Jusqu'à cette dernière décennie, le permanganate de potassium a été principalement utilisé dans la détermination de structure des substances complexes, réalisée par la dégradation oxydative par le permanganate de potassium dans des conditions sévères (pH élevé, température supérieure à 60°C) (Liu et Huang, 2001).

Très peu d'études ont été réalisées sur les cinétiques et produits d'oxydation des molécules complexes par les composés peroxygénés. Cependant, depuis quelques années, dans le cadre de la recherche d'une alternative à la pré chloration, un certain nombre de travaux a été réalisé avec le permanganate de potassium sur des acides fulviques et humiques et sur des eaux naturelles. Les principaux résultats obtenus avec les acides fulviques et humiques peuvent être résumés de la façon suivante (Colthurst et Singer, 1982, Shaabani et Lee, 2001) montrent que l'abattement du carbone organique total est négligeable sauf si l'excès d'oxydant est très élevé. De même, sur le tableau 40, les résultats montrent que la consommation du KMnO_4 à pH voisin de la neutralité est considérable pour des valeurs élevées de COT. En milieu alcalin, cette consommation devient encore plus importante.

Toutefois, le KMnO_4 semble être plus réactif avec l'acide humique qu'avec l'eau de surface.

Tableau 40: Consommation en KMnO_4 de quelques eaux de surface et d'un acides humique

	KMnO_4 Appliqué (mg/l)	pH	Temps (min)	COT (mg/l)	KMnO_4 Consommé (mg/l)	T (°C)	Références
Eau de surface	10.0	6.50	120	8.9	6.70	20	Singer et al, 1980
Acide humique	8.0	7.0	120	8.50	8.0	20	Colthurst et Singer, 1982
Eau de surface Turbidité=46-110 NTU	2 - 5	6.5 10.30	1 4	2.90	2 5	–	Young et Singer, 1979
Eau de surface coagulée ou floculée Turbidité=6.40 NTU	2 - 5	6.50 10.30	1 4	2.90	1.30 1.80	–	Young et Singer, 1979

On peut remarquer que la consommation en KMnO_4 est plus importante pour les eaux très turbides

Young et Singer (1979) ont également montré que la différence dans les demandes en permanganate de potassium est attribuée à la qualité de l'eau des échantillons et que le permanganate de potassium est plus réactif à des pH plus élevés. Ils indiquent aussi que la concentration en COT reste la même avant et après oxydation par le permanganate de

potassium. Parallèlement à ces observations, les travaux de Zertal (1994) sur l'oxydation des eaux de barrage de Hammam Ghrouz (Constantine) par le permanganate de potassium montrent aussi que l'oxydation par le KMnO_4 n'a presque aucun effet sur l'évolution du COT. Ces résultats indiquent aussi que le KMnO_4 est très loin de conduire à une oxydation totale de la matière organique jusqu'au stade de CO_2 . Cette hypothèse est en accord avec les résultats trouvés par Young et Singer (1979).

V.2.7. Combinaison permanganate de potassium et chlore

V.2.7.1. Réactivité du chlore sur les composés préoxydés au KMnO_4

Les principales études effectuées sur l'incidence de la pré-oxydation par le permanganate de potassium sur la matière organique se sont intéressées également à la demande en chlore après cette étape (pré oxydation par le KMnO_4) ainsi qu'à la formation des trihalométanes.

Ficek et Boll (1980) ainsi que Colthurst et Singer (1982) montrent qu'une pré-oxydation de la matière organique par le KMnO_4 n'a une incidence sur la demande en chlore que pour des solutions contenant une forte teneur en carbone organique.

Ils suggèrent que le KMnO_4 réagit sur les impuretés présentes dans les eaux et sur les sites autres que ceux réactifs au chlore.

Cependant, l'étude qui a été effectuée par Zertal (1994) sur l'oxydation des substances humiques, montre des résultats contradictoires ; c'est à dire qu'un pré oxydation par le KMnO_4 sur les substances humiques conduit à une augmentation de la demande en chlore qui tend ensuite à se stabiliser (figure 44).

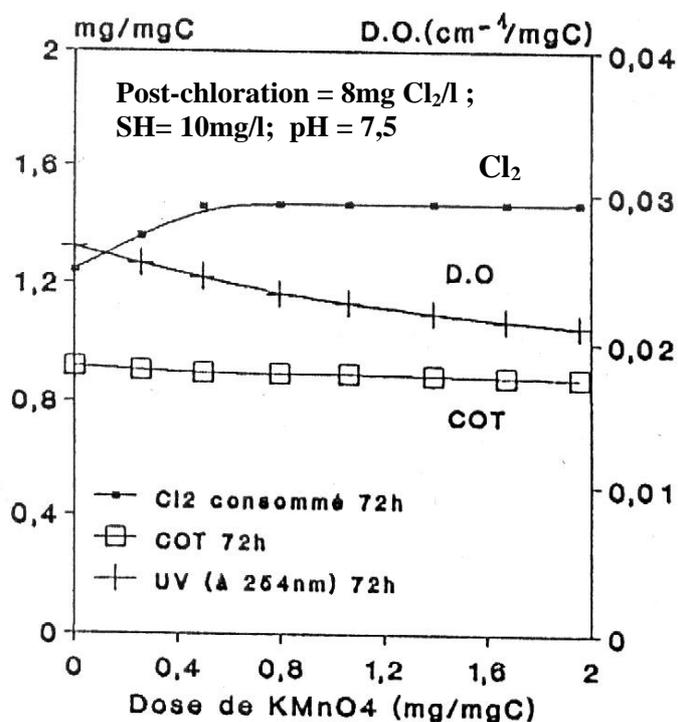


Figure 44: Préoxydation par le KMnO_4 des substances humiques (Zertal, 1994)

Dans ce cas, il propose l'hypothèse selon laquelle, l'oxydation des acides fulviques par le permanganate de potassium peut conduire à la formation de molécules organiques simples par fragmentation des molécules mères complexes. Ces molécules simples seraient plus réactives avec le chlore et en même temps plus inertes vis-à-vis de la réaction d'haloforme.

Par ailleurs, la réaction chlore/acides fulviques pourrait aussi mener à la libération dans le milieu réactionnel d'entités inorganiques telles que le manganèse ou le dioxyde de manganèse qui réagiront parallèlement à la matière organique avec le chlore (Singer et al, 1980).

V.2.7.2. Formation de trihalométhanes

Le permanganate est un agent capable de réduire considérablement la formation de trihalométhanes lors d'une chloration subséquente dans la filière de traitement. A cet effet, le résorcinol, l'hydroquinone, le catéchol, les acides humiques et tanniques ont été testés. Il y'a une diminution générale du potentiel de formation de chloroforme comme le montre la figure 45 (Masschelein, 1997 ; Zhang et Huang, 2003).

Le permanganate diminue la concentration de précurseurs potentiels de formation des THM mais surtout ne donne pas lieu à la formation de ces composés indésirables et potentiellement toxiques.

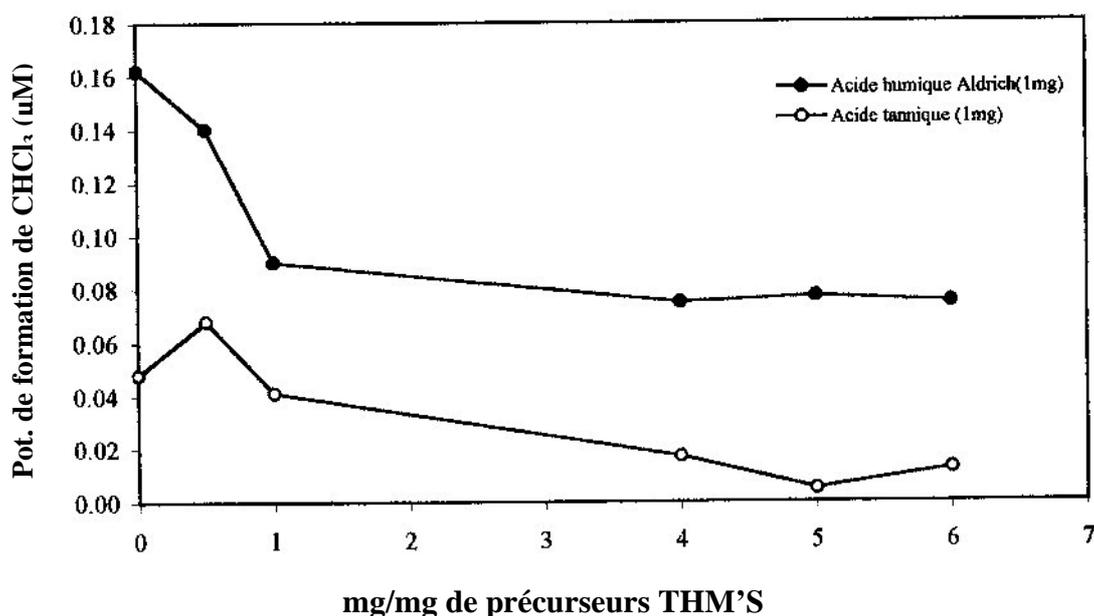


Figure 45 : Effet de la préoxydation au permanganate sur le potentiel de formation de THM (Masschelein, 1997).

Le potentiel de formation de THM diminue avec le rapport KMnO_4/COT . Ce qui montre également que la diminution du potentiel de formation de THM n'est sensible que pour des taux de permanganate élevés qui dépassent ceux généralement pratiqués (Doré, 1989).

Ceci est en accord avec les travaux de Betty et YJ (1985) qui ont montré que pour des rapports $\text{KMnO}_4/\text{précurseurs (MO)} = 1/1$ et un temps de contact allant de 1 à 2 heures, il y'a réduction de 20 à 35 % de chloroforme. Lorsqu'ils ont doublé le temps de réaction et la dose du permanganate, une réduction de chloroforme a été de l'ordre de 95%. Signalons que les composés organiques précurseurs de THM dans ce cas ne sont pas que des substances humiques. De même, Young et Singer (1979) ont montré que l'effet du permanganate sur la production du chloroforme est relativement faible. Ils ont montré aussi que le potentiel de chloroforme des échantillons de Durham a été réduit de 30 et 40% à $\text{pH} = 6.50$ et 10.30 en raison de l'application de 10 mg/l de KMnO_4 pendant une période de 2 heures.

Pour ce qui est de la formation comparée de THM, on peut citer les données de Picassent (Espagne) cité par Masschelein, (1997), qui a montré l'effet bénéfique du remplacement du chlore par le permanganate de potassium (tableau 41).

Tableau 41: Comparaison entre les taux de THM résultant d'une préchloration au permanganate de potassium d'une eau de surface (Masschelein, 1997).

Composé ($\mu\text{g/l}$)	Pré oxydation Cl_2	Préoxydation KMnO_4
Trichlorométhane	15.80	2.0
Bromodichlorométhane	14.70	4.0
Chlorodibromométhane	25.60	9.40
Tribromométhane	15.0	12.90
THM totaux	71.0	28.30

V.3. Résultats des essais d'oxydation de la matière organique par le permanganate de Potassium

V.3.1. Procédure expérimentale

V.3.1.1. Préparation des solutions

a) Préparation des solutions synthétiques de composés organiques

La préparation des solutions synthétiques des composés organiques modèles qui vont subir une oxydation par le permanganate de potassium est effectuée dans les mêmes conditions et dans les mêmes milieux de dilution que celles de la chloration (Cf Chapitre II, III, IV). Notons que nous avons testé les mêmes composés organiques (substances humiques, phénol,

résorcinol, tyrosine, phénylalanine, alanine, cytosine, guanine et uracile) à l'exception de l'aniline.

b) Solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$)

La solution mère de permanganate de potassium a été préparée par dissolution de 5 à 10 g/l d'eau distillée enrichie par une concentration en $KMnO_4$ allant de 5 à 10 g/l. Avant utilisation, cette solution est soumise à une agitation magnétique, son titre exact en g/l est vérifié par la solution de thiosulfate de sodium (N/10). La solution d'oxydant a été conservée dans des flacons teintés afin d'éviter l'effet de la lumière.

V.3. 1.2. Dosages d'oxydants résiduels

Le $KMnO_4$ ou le chlore résiduel a été mesuré par la méthode iodométrique. Cette méthode implique un pH acide (par ajout d'acide acétique pour la chloration et l'acide sulfurique pour l'oxydation par le $KMnO_4$).

Après 24 heures de réaction, chaque solution est filtrée sur papier filtre de granulométrie de l'ordre de 1 μm (élimination du précipité de bioxyde de manganèse MnO_2). Afin de connaître les nouvelles concentrations de $KMnO_4$ une portion de 10ml prélevée de chaque filtrat est dosée par le thiosulfate de sodium (10^{-2} à 10^{-3}) pour déterminer le $KMnO_4$ résiduel (Cf II.2.1.1.3).

En effet, le chlore résiduel est déterminé par :

$$Cl_2 \text{ résiduel (mg/l)} = 35.50 \times 10^3 (N_1 V_1 / V_2)$$

Le permanganate de potassium résiduel est donné par la relation suivante :

$$KMnO_4 \text{ résiduel (mg/l)} = (N_1 V_1) \times 158 \times 1000 / 5 V_2$$

V_1 : Le volume de thiosulfate de sodium ($Na_2SO_3, 5H_2O$) versé.

N_1 : La normalité de thiosulfate de sodium.

V_2 : Le volume de la prise d'essais = 10 ml.

V.3.1.3. Mise en œuvre de l'oxydation par le permanganate de potassium

a) Détermination des potentiels d'oxydation par le $KMnO_4$ seul

La première étape de notre travail est réalisée sur des solutions aqueuses diluées de concentration de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} mole/l pour les composés simples azotés et non azotés et de 5 mg/l pour les substances humiques, pour un rapport molaire $K=30$ pour les composés simples où K est défini comme étant le rapport de nombre de moles de $KMnO_4$ introduit sur

le nombre de moles de composé et $k = 2$ pour les substances humiques. Ce dernier est défini comme étant le rapport de la masse de KMnO_4 introduit par rapport à la masse des substances humiques.

Le permanganate consommé est déterminé par la formule suivante.

$$\text{KMnO}_4 \text{ consommé (mg/l)} = \text{KMnO}_4 \text{ Introduit} - \text{KMnO}_4 \text{ Résiduel}$$

b) Influence des paramètres réactionnels

Il s'agit d'observer l'influence du taux d'oxydant (K variant de 0 à 20 pour les composés simples et k varie de 0 à 2 pour les substances humiques), l'effet du pH et du temps de contact sur les potentiels de consommation des oxydants des composés organiques testés en considérant un pH acide, un pH neutre et un pH basique.

Pour les eaux minéralisées (déjà présentées dans les chapitres II, III et IV), ces pH sont ajustés par addition d'acide chlorhydrique pour obtenir un $\text{pH} = 4$ et la soude concentrée pour avoir un $\text{pH} = 9$.

V.3.1.4. Combinaison des deux oxydants

a) Influence du taux de permanganate de potassium

Dans cette étape de notre étude, les composés organiques testés dans un premier temps sont pré oxydés à des taux variables de KMnO_4 , durant deux heures à pH égal à 7 pour l'eau distillée et au pH du milieu pour les eaux minéralisées. La chloration de ces composés est ensuite effectuée à un rapport fixe de chlore.

Il est nécessaire de signaler qu'un suivi de l'aromaticité est effectué selon la longueur d'onde de chaque composé avant et après chloration.

b) Influence du taux de post chloration

La demande en chlore des composés organiques testés est suivie pour des taux de chlore variables, après une pré-oxydation de deux heures au KMnO_4 à un taux molaire égale à 2 pour les composés simples et un rapport massique égal à 1 pour les substances humiques.

V.3.1.5. Application aux eaux de surface

L'oxydation de quelques eaux de surface algériennes par le permanganate de potassium a été réalisée sur les échantillons d'eaux déjà testées au cours de la chloration (eau de Foug EL Gherza, Fontaine des Gazelles et Ain Zada). Ces eaux ont subi également une oxydation par le KMnO_4 seul puis un couplage KMnO_4 /chlore.

V.3.2. Potentiels de réactivité des composés organiques vis-à-vis du permanganate de potassium

V.3.2.1. Résultats

Il s'agit d'évaluer et de comparer les potentiels de consommation en permanganate de potassium obtenus en eau distillée et en eaux minéralisées par les différentes structures organiques que nous avons considérées.

Ces potentiels correspondraient ainsi aux capacités maximales de réactivité de ces composés pour des conditions expérimentales données et souvent extrêmes (temps et taux de KMnO_4 élevés). Pour les composés simples (phénol, résorcinol, tyrosine, phénylalanine, alanine, guanine, cytosine et uracile), la demande en KMnO_4 sera exprimée par le paramètre K' :

$$K' = \frac{\text{Nombre de moles de } \text{KMnO}_4 \text{ consommé}}{\text{Nombre de moles de composé organique}}$$

Dans le cas des substances humiques, la demande en KMnO_4 sera notée k' et s'exprimera en milligrammes de KMnO_4 consommé par milligrammes des substances humiques.

Les tableaux 42 et 43 résument les résultats obtenus pour la détermination des demandes en KMnO_4 (K') pour les différents composés organiques simples testés. Les résultats relatifs aux substances humiques sont présentés dans le tableau 44.

Les résultats montrent que le KMnO_4 présente une réactivité relativement importante pour l'ensemble des composés organiques testés aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ce qui témoigne d'une forte réactivité de ces composés vis-à-vis du KMnO_4 .

Tableau 42: Potentiels de consommation en KMnO_4 des composés phénoliques dans différentes eaux.

[Ph] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; [Res] = $9,0810^{-5}$ mole/l ; Temps = 24 heures, K = 30.

Milieux de dilution	K' (mole KMnO_4 /mole composé phénolique)	
	Phénol	Résorcinol
Eau Distillée Cond = 0,20 $\mu\text{s/cm}$; pH = 7	7,013	6,80
Eau de Lalla Khadidja • Cond = 312 $\mu\text{s/cm}$, pH = 8,06 Mn^{2+} = 0,30mg/l, Fe^{2+} = 0,06 mg/l	12,373	13,42
Eau de Youkous • Cond = 444 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,95 Mn^{2+} = 0,20 mg/l, Fe^{2+} = 0,06 mg/l	12,20	13,05
Eau de Bouhmama • Cond = 1099 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,40, Mn^{2+} = 0,30 mg/l, Fe^{2+} = 0,15 mg/l	11,36	11,40

Tableau 43 : Potentiels de consommation en permanganate de potassium des composés azotés dans différentes eaux.

[Ala] = $1,1210^{-5}$ mole/l ; [Phé] = $1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; [Tyr] = $1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; [Gua] = 10^{-5} mole/l ; [Cy] = 10^{-5} mole/l ; [Ur] = 10^{-5} mole/l ; Temps = 24 heures, K = 30.

Milieux de dilution	K' (mole KMnO_4 /mole de composé azoté)					
	Alanine	Phénylalanine	Tyrosine	Guanine	Cytosine	Uracile
Eau Distillée Cond = 0,20 $\mu\text{s/cm}$; pH = 7	15,36	16,03	16,654	19,64	19,64	19,68
Eau d'Ifri • Cond = 561 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,82, Mn^{2+} = 1,82mg/l Fe^{2+} = 0,17 mg/l	16,07	16,36	20	19,54	19,58	19,70
Eau de Youkous • Cond = 350 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,44, Mn^{2+} = 0,22mg/l Fe^{2+} = 0,17 mg/l	16,07	16,198	18,20	19,58	19,66	18,72
Eau de Drauh • Cond = 1140 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,67, Mn^{2+} = 0,43 mg/l Fe^{2+} = 0,13 mg/l	15,89	15,54	20	19,68	19,52	19,64
Eau de Biskra 2004 • Cond = 3700 $\mu\text{s/cm}$ pH = 7,73, Mn^{2+} = 0,15mg/l Fe^{2+} = 0,10 mg/l	15,454	16,03	18,20	19,30	19,58	19,46

Tableau 44: Potentiels de consommation en KMnO_4 des substances humiques dans différentes eaux.

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

Milieus de dilution	k' (mg KMnO_4 /mg SH) Substances Humiques
Eau Distillée Cond = 0,20 $\mu\text{s/cm}$; pH = 7	0,7040
Eau de Lalla Khadidja • Cond = 312 $\mu\text{s/cm}$, pH = 8,06 Mn ²⁺ = 0,30 mg/l, Fe ²⁺ = 0,06 mg/l	1,1594
Eau de Youkous • Cond = 444 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,95 Mn ²⁺ = 0,20 mg/l, Fe ²⁺ = 0,06 mg/l	1,2574
Eau de Bouhmama • Cond = 1099 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,40, Mn ²⁺ = 0,30 mg/l, Fe ²⁺ = 0,15 mg/l	1,2890
Eau de Biskra 2001 • Cond = 4660 $\mu\text{s/cm}$, pH = 7,59, Mn ²⁺ = 0,30 mg/l, Fe ²⁺ = 0,25 mg/l	1,2036

V.3.2.2. Discussion

a) Composés organiques simples phénoliques

Les composés aromatiques simples (phénol, résorcinol) sont caractérisés par des structures à forte densité électronique qui les rendent sensibles aux attaques oxydatives.

La présence de groupements activants tels que l'hydroxyle OH accentue encore leur réactivité vis-à-vis du KMnO_4 , ce qui explique les potentiels de consommation élevés de ces deux composés.

Toutefois, on note une légère supériorité des potentiels du résorcinol par rapport au phénol quelque soit le milieu de dilution et qui serait due probablement à la présence d'un deuxième hydroxyle en position méta sur le cycle du résorcinol.

Les mécanismes de l'oxydation des composés phénoliques peuvent être complexes. Il est cependant établi que la réactivité de ces composés vis-à-vis de KMnO_4 donne lieu à un radical phénoxy et ensuite à une molécule de structure quinonique suivie d'une rupture de cycle conduisant à des acides carboxyliques (tartrique, oxalique) (Vella, 1996, Laha et Luthy, 1990 ; Zhang, 2004).

Il y'a lieu de signaler que tous ces travaux ont été réalisés en eau distillée mais qu'ils permettent néanmoins de confirmer nos premiers essais d'oxydation de la matière organique par le permanganate de potassium reproduits en eau distillée que nous avons considérée comme milieu de référence pour la suite de notre expérimentation.

Sur la base des résultats que nous avons obtenus en eau distillée et à un pH voisin de la neutralité, il est intéressant de signaler que les différences de réactivité qui sont apparues en utilisant des milieux de minéralisations différents sont assez importantes. De même, on constate qu'il y'a une légère diminution dans les potentiels de consommation en KMnO_4 dans l'eau de Youkous et Bouhmama pour le phénol et le résorcinol en comparaison avec l'eau de Lalla Khadidja. Ceci pourrait être due soit à la formation des composés organopermanganatés moins réactifs vis-à-vis du KMnO_4 , soit à une compétition entre les réactions KMnO_4 /matière organique et KMnO_4 /éléments minéraux. Ces éléments minéraux correspondraient aux composés présents dans les eaux minéralisées que nous avons considérées.

b) Composés azotés

Quant aux composés azotés (acides aminés et bases puriques et pyrimidiques), les potentiels de consommation en KMnO_4 (tableau 43) sont élevés dans les différents milieux de dilution que nous avons choisis. Ces potentiels correspondraient essentiellement à l'oxydation de leurs groupements fonctionnels.

En effet, les travaux de Roberts et Caserio (1968), Laha et Luthy (1990), Li et al (2003) ainsi que Zhang et Huang (2005), montrent qu'au cours de l'oxydation des composés azotés, toutes les amines sont facilement oxydées. Le mode de réaction est variable, dépend de la structure de l'amine aussi bien que de l'agent oxydant KMnO_4 et les produits des réactions résultent d'une coupure de la liaison carbone-azote.

Parmi ces composés azotés, nous avons considéré deux sous groupes de molécules fréquemment rencontrées dans les eaux naturelles puisqu'elles représentent des constituants des cellules vivantes. Ce sont d'une part des acides aminés (tyrosine, phénylalanine et alanine) et d'autre part des bases puriques et pyrimidiques (guanine, cytosine et uracile) présentes dans la structure de la molécule d'ADN et d'ARN (acide désoxyribonucléique et acide ribonucléique).

L'étude de leur réactivité au KMnO_4 peut donc contribuer à mieux comprendre l'action du permanganate de potassium sur les microorganismes (bactéries, virus...) lors de la préoxydation.

Dans le cas des bases puriques et pyrimidiques, la réactivité de cet hétérocycle azoté est assez élevée et peut être comparée à celle d'un cycle aromatique activé. Toutefois, les travaux de Iqbal et al, (1997), Zhang et Huang (2005), indiquent que c'est le groupement azoté de l'hétérocycle qui réagit au cours de l'oxydation par le permanganate.

La forte réactivité observée dans les eaux minéralisées peut être expliquée d'une part par la formation de composés qui restent très réactifs vis-à-vis de l'oxydant permanganate. D'autre

part, des éléments minéraux tels que le fer ou le manganèse entrent en réaction compétitive avec l'oxydation des composés azotés en présence de KMnO_4 . Ceci peut être confirmé par les travaux de Doré (1989) qui montre que l'une des principales fonctions du permanganate est l'oxydation du fer et du manganèse. Le permanganate assure sa décomposition et son oxydation.

Par ailleurs, on pourra noter que beaucoup d'oxydations sont conduites dans des conditions telles que le bioxyde de manganèse hydraté précipite dans le milieu, ce qui complique encore le mécanisme du fait de la superposition des réactions en phase homogène et en phase hétérogène à la surface du précipité.

c) *Substances humiques*

Les résultats obtenus (tableaux 42 et 43) à partir de molécules non azotés et azotés en solutions aqueuses peuvent permettre de mieux comprendre ceux obtenus à partir de structures beaucoup plus complexes, à savoir les substances humiques.

En examinant le tableau 44 (Cf. P 134), il apparaît clairement que les potentiels de consommation en KMnO_4 sont élevés et peuvent s'estimer à 64,45 % de la quantité du KMnO_4 introduit après 24 heures du temps de contact dans l'eau de bouhmama.

Cette forte réactivité observée serait expliquée par la présence d'un grand nombre de noyaux phénoliques dans la structure même de substances humiques.

Cependant, il ne faut pas négliger la réactivité d'autres sites de type carboxylique au même de type cétone ou aldéhyde dont l'oxydation procède par un clivage de la liaison oxygène – manganèse et départ du proton.

La présence d'acide aminés à la périphérie des noyaux des substances humiques est toujours citée dans la bibliographie et permet de présager une certaine réactivité de ces sites par une coupure de la liaison carbone – azote.

Par ailleurs, la fragmentation des molécules mères complexes des substances humiques en molécules plus simples mais plus réactives peut être envisagée également.

Cependant, signalons que, faire une interprétation mécanistique des résultats que nous avons obtenus est assez difficile étant donné le manque d'informations sur la structure des substances humiques ainsi que sur leur réactivité avec le permanganate de potassium.

Toutefois, sur la base des résultats que nous avons obtenus en eau distillée et à un pH voisin de la neutralité, il est intéressant de signaler les différences de réactivité qui sont apparues en utilisant des milieux de minéralisation différentes.

En prenant comme référence le potentiel de consommation en KMnO_4 en eau distillée l'accroissement des potentiels relatifs aux eaux minéralisées est compris entre 0,455 à 0,585 mg KMnO_4 /mg SH.

L'ensemble de nos résultats conduit à penser que la minéralisation pourrait affecter la réaction du KMnO_4 avec les matières organiques présentes dans l'eau comme dans le cas de la chloration soit globalement soit par le biais d'éléments minéraux spécifiques.

Au regard de nos résultats, nous avons également constaté que l'ordre du potentiel de consommation en KMnO_4 augmente avec l'augmentation de la conductivité totale et donc avec la minéralisation totale des milieux de dilutions testés. L'ordre observé est comme suit :

P.C KMnO_4 eau de Bouhmama > P.C KMnO_4 eau de youkous > P.C KMnO_4 eau Biskra

P.C KMnO_4 eau Lalla Khadidja > P.C KMnO_4 eau Distillée

Nos résultats nous permettent de suggérer que la minéralisation totale donc la force ionique n'est pas le seul paramètre à prendre en considération mais plutôt ses principaux constituants minéraux. On peut alors supposer qu'il y'a un effet inhibiteur de certains éléments spécifiques tels que les chlorures et les sulfates qui se présentent en quantité appréciable dans les eaux de Biskra et qui pourraient contribuer à la diminution de la consommation du permanganate de la même manière que dans le cas de la chloration.

V.3.2.3. Effet du pH sur la réactivité du permanganate de potassium vis-à-vis de la matière organique

Nous faisons apparaître cette influence sur la réactivité du KMnO_4 vis-à-vis des composés simples (phénol et résorcinol, acides aminés), des bases puriques et pyrimidiques et complexes tels que les substances humiques en considérant trois pH (pH = 4, 7 et 9). Nous avons choisi ces valeurs de pH afin de ne pas s'écarter des gammes de pH des eaux naturelles. L'influence du pH a été observée essentiellement sur les potentiels de consommation en KMnO_4 . Pour observer cet aspect, nous avons adopté un taux de KMnO_4 introduit de 30 moles/mole pour les composés simples et de 2 pour les substances humiques, le temps de réaction est de 24 heures.

Au vu des résultats (tableaux 45, 46, 47 et 48), nous pouvons constater que les potentiels de consommation en KMnO_4 restent élevés pour tous les composés organiques testés, quel que soit le pH et quelque soient les milieux de dilution que nous avons considérés.

Tableau 45: Potentiels de consommation en KMnO_4 dans les différents milieux de dilution en fonction de la variation du pH.

$[\text{Ph}] = 1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; $[\text{Res}] = 9,0810^{-5}$ mole/l ; Temps = 24 heures, K = 30.

<i>Composés phénoliques</i>	<i>Phénol</i>			<i>Résorcinol</i>		
	Milieux de dilution	pH= 4	pH= 7	pH= 9	pH= 4	pH= 7
Eau distillée	6,75	7,013	7,53	6,44	6,80	7,20
Eau de Lalla Khadidja	12,45	12,373	12,80	12,78	13,42	13,95
Eau de Youkous	11,50	12,2	12,6	12,78	11,05	13,75
Eau de Bouhmama	10,95	11,36	11,79	10,85	11,40	11,80

Tableau 46: Potentiels de consommation en KMnO_4 des acides aminés dans les différents milieux de dilution en fonction de la variation du pH.

$[\text{Ala}] = 1,1210^{-5}$ mole/l ; $[\text{Phé}] = 1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; $[\text{Tyr}] = 1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; mole/l ; Temps = 24 heures, K = 30.

<i>Acides aminés</i>	<i>Alanine</i>			<i>Tyrosine</i>			<i>Phénylalanine</i>		
	Milieux de dilution	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7
<i>Eau distillée</i>	18,93	15,36	15,89	18,54	16,364	17,273	19,34	16,03	16,198
<i>Eau d'Ifri</i>	16,25	16,07	16,43	20,0	20,0	19,82	16,69	16,36	15,861
<i>Eau de Youkous</i>	15,89	16,07	16,43	18,20	18,20	18,0	16,69	16,198	15,70
<i>Eau de Drauh</i>	15,54	15,89	16,43	20,0	20,0	20,0	16,20	15,54	16,03
<i>Eau de Biskra</i>	15,54	15,454	15,89	-	-	-	16,20	16,03	16,45

Tableau 47: Potentiels de consommation en KMnO_4 des bases puriques et pyrimidiques dans les différents milieux de dilution en fonction de la variation du pH.

$[\text{Gua}] = 10^{-5}$ mole/l ; $[\text{Cy}] = 10^{-5}$ mole/l ; $[\text{Ur}] = 10^{-5}$ mole/l ; Temps = 24 heures, K = 30

<i>Bases puriques et pyrimidiques</i>	<i>Guanine</i>			<i>Cytosine</i>			<i>Uracile</i>		
	Milieux de dilution	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7	pH=9	pH=4	pH=7
Eau distillée	19,72	19,64	19,70	19,80	19,64	19,60	19,78	19,68	19,60
Eau d'Ifri	18,54	19,54	19,70	19,54	18,58	19,54	19,64	19,70	19,75
Eau de Youkous	16,60	19,58	19,60	19,62	17,66	20,0	17,72	18,72	19,68
Eau de Drauh	19,80	19,68	20,0	19,68	17,52	19,60	19,60	19,64	20,0
Eau de Biskra	18,20	19,30	19,75	-	-	-	18,44	19,46	19,52

Tableau 48: Potentiels de consommation en KMnO_4 des composés complexes dans les différents milieux de dilution en fonction de la variation du pH.

[SH] = 5 mg/l; Temps = 24 heures, k = 10 mg KMnO_4 / l

<i>composés complexes</i>	<i>Substances humiques</i>		
	Milieux de dilution	pH= 4	pH= 7
Eau distillée	4,94	3,52	3,364
Eau de Lalla Khadidja	7,47	5,797	9,68
Eau de Youkous	6,88	6,287	5,892
Eau de Bouhmama	6,36	6,445	6,05
Eau de Biskra	6,66	6,018	7,045

Toutefois, la réactivité de ces composés semble plus ou moins affectée par la variation du pH du milieu réactionnel. La variabilité des résultats observés peut globalement s'expliquer par :

- La nature des couples redox qui varie avec le pH, le potentiel d'oxydo – réduction pouvant lui-même varier avec le pH.
- La structure chimique des composés organiques et l'effet du pH sur sa réactivité.

En tenant compte du caractère oxydant du KMnO_4 qui réagit en tant qu'accepteur d'électrons, il semble évident que la réactivité est dépendante du pH du milieu.

Il faut noter avant tout et selon la bibliographie (Doré, 1989 ; Hudlicky, 1990), qu'en milieu acide le couple redox en présence est $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ alors qu'en milieu neutre et basique c'est le couple $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ qui réagira.

Compte tenu des pKa et pKi des composés testés (Cf tableau 4 chapitre II et tableau 12 chapitre III), ceci pouvait également être expliqué par une plus grande réactivité de ces composés organiques sous forme dissociée plutôt que sous forme moléculaire à pH = 7.

A pH acide, le couple redox est $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et les mécanismes devraient être notablement différents et qui comporteraient d'après la bibliographie une étape limitante qui conduit à la rupture des cycles aromatiques suivie d'une réaction qui correspondrait à l'oxydation des produits résultant de l'ouverture du cycle.

Dans le cas des substances humiques, cet aspect est accentué par la présence des fonctions carboxyliques pouvant être partiellement dissociées à ce pH.

Toujours, pour les substances humiques, nous pouvons dire que dans les eaux minéralisées la demande en KMnO_4 est plus importante que dans l'eau distillée quelque soit la variation du pH. Ceci peut être expliqué d'une part par la présence d'autres éléments réactifs vis-à-vis du KMnO_4 . D'autre part, nous pouvons déduire de tous ces résultats qu'il y'a une influence notable de la minéralisation totale sur l'oxydation des substances humiques par le KMnO_4 et que le comportement de l'oxydant au sein des eaux douces (eau distillée) est différent de celui qu'on observe en eau minéralisée à force ionique plus élevée.

Nos résultats indiquent par ailleurs, que pour un pH basique les demandes en KMnO_4 dans les eaux de Lalla Khadidja et de Biskra sont supérieures au pH acide et neutre. Ceci confirme la théorie avancée qui indique que le KMnO_4 est beaucoup plus réactif aux pH élevés. De plus, au cours de l'oxydation des composés simples par le KMnO_4 et sous l'influence du pH, chaque milieu de dilution réagit différemment avec la matière organique et le pH.

V. 3.3. Effet de la combinaison des deux oxydants vis-à-vis de la matière organique dans des milieux de minéralisation variable

V. 3.3.1. Influence du taux de préoxydation du permanganate de potassium sur les potentiels de consommation en chlore

L'étude de l'incidence d'une préoxydation au permanganate de potassium des composés aromatiques à structure phénolique (phénol, résorcinol), des composés azotés (acides aminés et bases puriques et pyrimidiques) et des composés complexes (substances humiques) sur le potentiel de consommation en chlore et l'évolution de la matière organique (aromaticité) a été réalisée à $\text{pH} = 7$ pour l'eau distillée et au pH du milieu pour les eaux minéralisées. Les taux de KMnO_4 appliqués vont de 0 à 20 moles/mole pour les composés azotés et non azotés et de 0 à 2 mg/mg pour les substances humiques. Le temps de contact KMnO_4 / matière organique est de 2 heures de réaction. Cette préoxydation est suivie d'une chloration à une dose fixe de chlore égale à 20 moles Cl_2 introduit/mole de composé pour le phénol résorcinol, acides aminés et bases puriques et pyrimidiques et de 2 mg Cl_2 introduit/mg SH, le temps de contact est de 24 heures. L'évolution de la matière organique représentée par la variation de l'absorbance en UV est déterminée après 24 heures de contact avec le chlore. Les figures 46, 47, 48 et 49 et en annexes (figures de 1 à 9) correspondent à l'évolution des consommations en permanganate avant chloration ainsi qu'à celle du chlore après préoxydation au KMnO_4 . De même les courbes des figures 50, 51 et 52 et en annexes (figures de 10 à 17) indiquent l'effet du taux de préoxydation des composés organiques testés au permanganate sur l'évolution de l'absorbance.

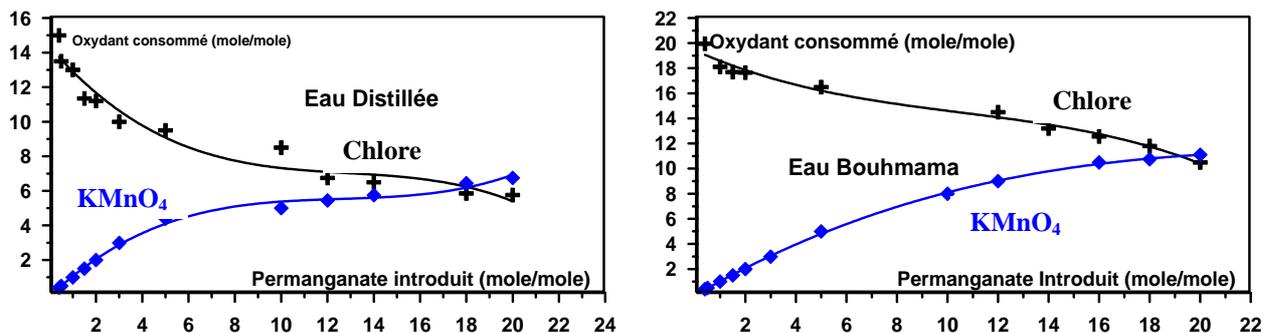


Figure 46 : Influence du taux de préoxydation du phénol par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

$[\text{Phénol}] = 1,06410^{-4}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

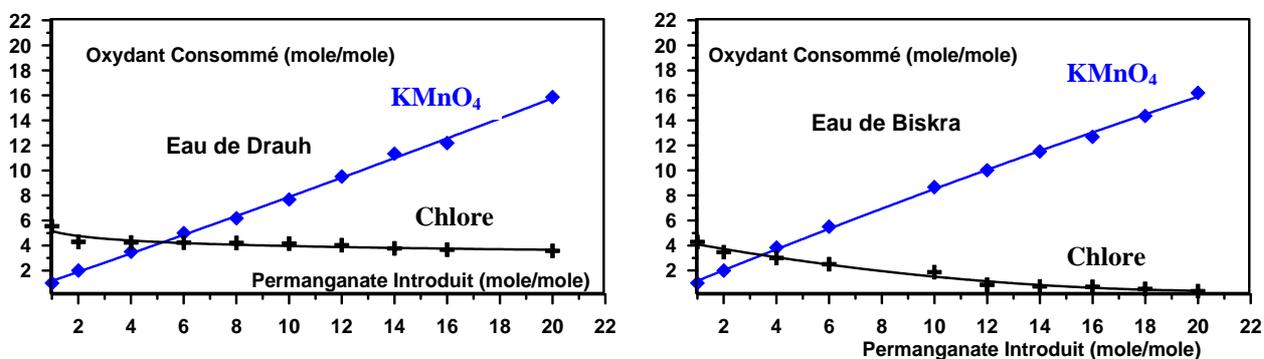


Figure 47 : Influence du taux de préoxydation du phénylalanine par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

$[\text{Phénylalanine}] = 10^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

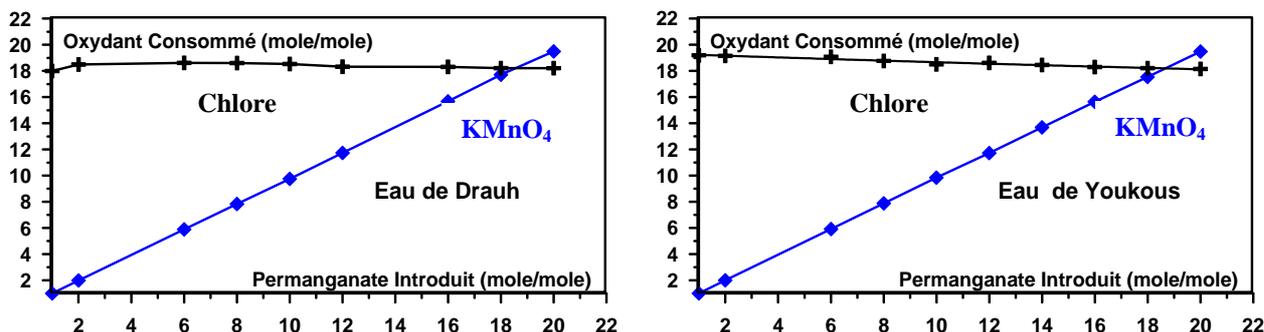


Figure 48 : Influence du taux de préoxydation de la cytosine par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

$[\text{Cytosine}] = 10^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

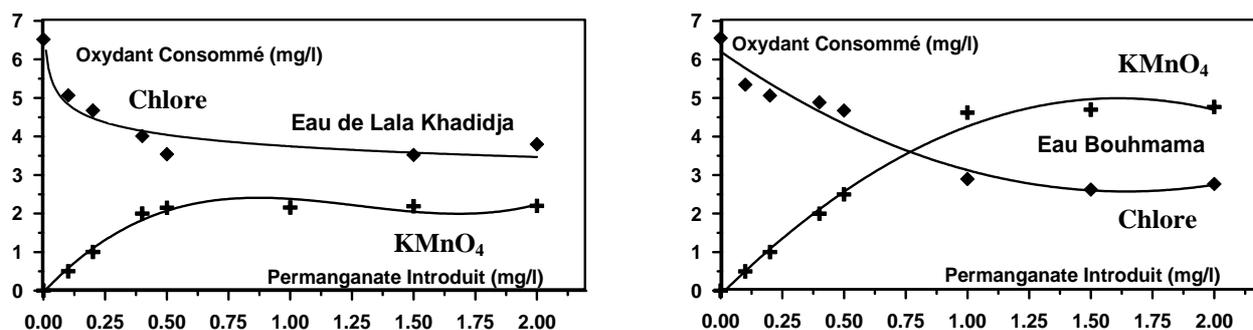


Figure 49 : Influence du taux de préoxydation des substances humiques par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

[Substances humiques] = 5 mg/l ; T_{KMnO_4} = 2 h ; T_{Cl_2} = 24 h ; m = 2.

+ KMnO_4 consommé avant chloration, ♦ Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

Pour les composés phénoliques ainsi que les composés azotés, les résultats obtenus montrent que la consommation en KMnO_4 augmente progressivement en fonction de la variation des rapports molaires KMnO_4 / composé aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées indiquant une forte réactivité vis-à-vis du KMnO_4 . Par contre, la consommation en KMnO_4 par les substances humiques a produit un autre phénomène, les courbes de la figure 49 et en annexes figure 9 obtenues présentent deux zones distinctes :

- Pour les faibles taux d'oxydation, la consommation augmente fortement indiquant une forte réactivité de la même manière que les composés simples.
- Pour les taux d'oxydation plus élevés, les consommations subissent des variations plus ou moins faibles et semblent moins dépendantes du taux de KMnO_4 appliqué.

Il est donc possible de suggérer que les faibles taux en KMnO_4 peuvent induire des mécanismes d'oxydation aboutissant à des produits intermédiaires plus réactifs que le composé organique initial. Par contre, les forts taux en KMnO_4 impliquent une oxydation énergique aboutissant probablement à des composés organiques peu réactifs (composés aliphatiques).

En ce qui concerne l'évolution de l'aromaticité, les résultats obtenus figures 50, 51 et 52 et en annexes (figures de 10 à 17), montrent que la densité optique en UV pour les composés phénoliques (phénol et résorcinol) augmente fortement avec l'augmentation des taux de KMnO_4 introduit quelque soit le milieu de dilution. Pour les composés azotés tels que les acides aminés et les bases puriques et pyrimidiques, le suivi de la densité optique montre qu'il y'a également une augmentation de celle-ci avec l'augmentation des taux de KMnO_4 introduit quelque soit le milieu de dilution, mais sans atteindre des valeurs de 2. Ce phénomène apparaît même après l'oxydation finale par le chlore. La densité optique pour les

substances humiques est toujours supérieure à 2 quelque soit la variation KMnO_4 , aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

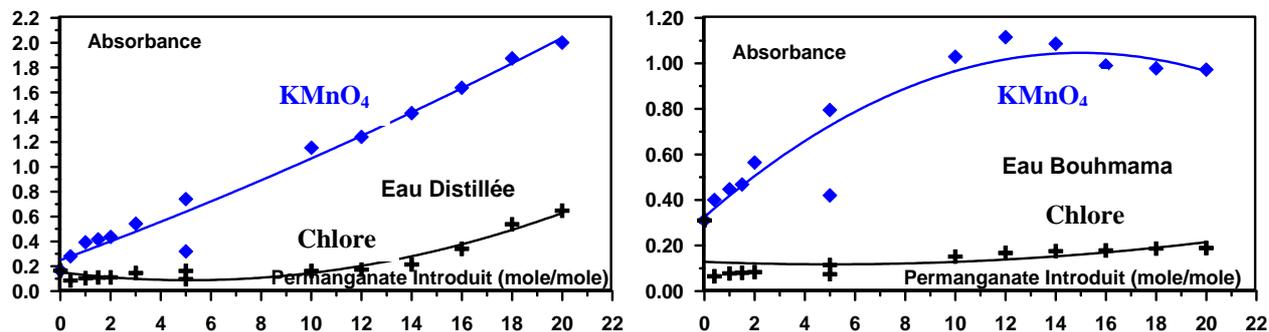


Figure 50 : Effet du taux de préoxydation du phénol au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Phénol}] = 1,06410^{-4}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

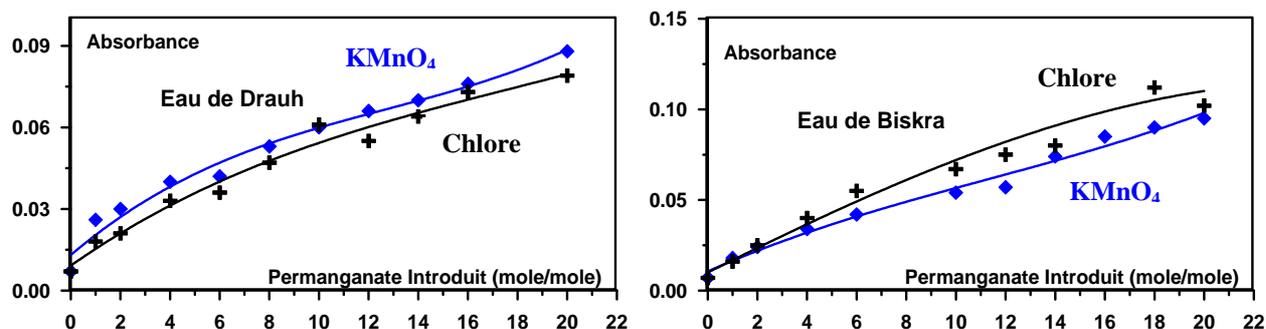


Figure 51 : Effet du taux de préoxydation du phénylalanine au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Phénylalanine}] = 10^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

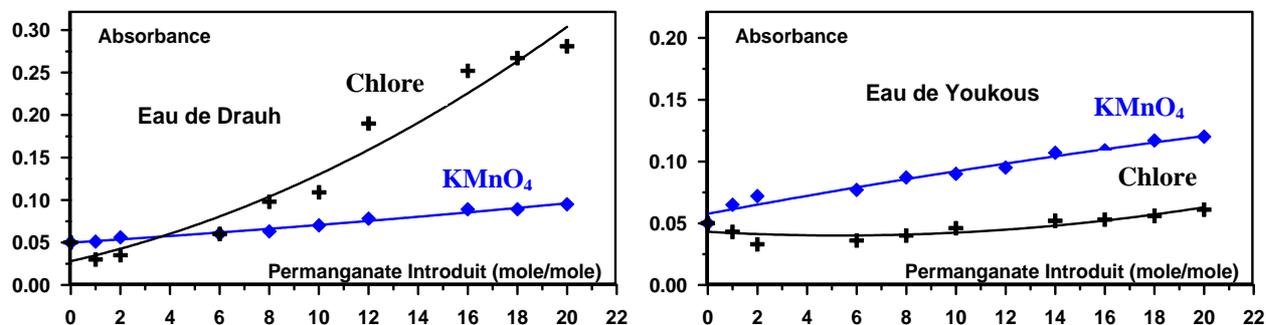


Figure 52 : Effet du taux de préoxydation de la cytosine au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$[\text{Cytosine}] = 10^{-5}$ mole/l ; $T_{\text{KMnO}_4} = 2$ h ; $T_{\text{Cl}_2} = 24$ h ; $r = 20$.

◆ KMnO_4 consommé avant chloration, + Chlore consommé après préoxydation au KMnO_4

Pour l'ensemble de nos résultats, ceci indique qu'il y'a une augmentation dans la concentration de la formation des composés aromatiques absorbant plus à 254 nm.

Nos résultats peuvent être confirmés par certains travaux (Legube, 1996 ; Zertal, 1994) qui montrent que l'effet du prétraitement par le permanganate de potassium n'a presque aucun effet sur l'évolution de la matière organique représenté par le paramètre UV où COT et que le permanganate est très loin de conduire à une oxydation totale de la matière organique jusqu'au stade de CO₂.

En ce qui concerne la demande en chlore finale conformément aux travaux de Colthurst et Singer (1982), les figures 46, 47, 48 et 49 et en annexes (figures de 1 à 9) montrent que l'incidence d'une préoxydation par le permanganate de potassium sur le potentiel de consommation en chlore dépend en particulier du taux de prétraitement. Ainsi, avec l'augmentation des rapports KMnO₄ / composé la préoxydation conduit à une diminution significative de la demande en chlore puis tend à se stabiliser pour certains types d'eaux minéralisées pour quelques composés organiques testés tels que le phénol, la phénylalanine ou la cytosine.

Ceci confirme l'hypothèse indiquant la formation de produits d'oxydation de moins en moins réactifs vis-à-vis du chlore, pour des taux en KMnO₄ croissants.

Cependant, nous pouvons supposer qu'une oxydation massive des composés organiques par le KMnO₄ puisse aboutir à la formation de composés peu réactifs vis-à-vis du chlore en particulier des structures aromatiques à fonctions carboxyliques déjà mises en évidence par la bibliographie.

Par ailleurs, l'excès de permanganate peut conduire dans certains cas à l'ouverture des cycles et à la formation de composés aliphatiques peu sensibles à l'action du chlore et qui absorbent à une longueur d'onde différente du composé initial.

Dans le cas des substances humiques, la structure plus complexe de ces composés peut mener à la fois à la formation de structures plus réactives ou peu réactives au chlore en fonction des sites présents sur les substances humiques.

De ce fait, la diminution de la demande en chlore est moins importante que pour les composés simples phénoliques et azotés.

V. 3.3.2. Influence du taux de post chloration après une préoxydation par le permanganate de potassium

La consommation en chlore des divers composés organiques est suivie pour des taux de chloration variables r ou m après une préoxydation de 2 heures au permanganate du potassium, à un taux $K = 2$ pour les composés simples phénoliques et azotés et $k = 1$ pour les substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées.

Les résultats que nous avons présentés sur les courbes des figures 53 à 55 montrent que, pour les faibles taux de chloration, les demandes en chlore sont peu importantes et augmentent progressivement avec l'accroissement du chlore introduit pour l'ensemble des composés organiques testés aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ceci indique qu'une préoxydation au KMnO_4 n'inhibe pas complètement la réactivité de la matière organique vis-à-vis du chlore et que l'introduction des doses importantes de chlore induit une consommation en chlore plus importante que celle observée à dose fixe de chlore.

De même, nous avons également observé qu'il y'a une diminution dans la densité optique en UV des différents composés étudiés par rapport à celle obtenue au cours de l'étude de l'influence du taux de préoxydation du permanganate de potassium sur les potentiels de consommation en chlore et en particulier pour les taux de chlore allant de 4 à 20 moles/mole (figures 56 à 58). Cette diminution se traduit automatiquement par une dégradation des cycles aromatiques et formation des composés aliphatiques et réduction dans la formation des THM.

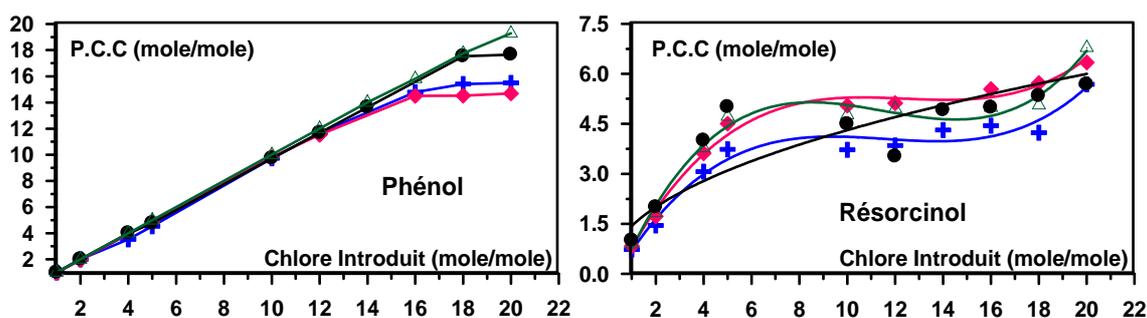


Figure 53: Influence du taux de post-chloration sur la consommation en chlore par le phénol et le résorcinol préoxydé au KMnO_4 .

$[\text{Phénol}] = 1,06410^{-4}$ mole/l ; $[\text{Résorcinol}] = 9,08 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; $k = 2$;
préoxydation au $\text{KMnO}_4 = 2$ heures ; Temps de chloration = 24 heures.

◆ Eau Bouhmama ; ◆ Eau de Youkous ; + Eau distillée ; △ Eau Lala Khadidja

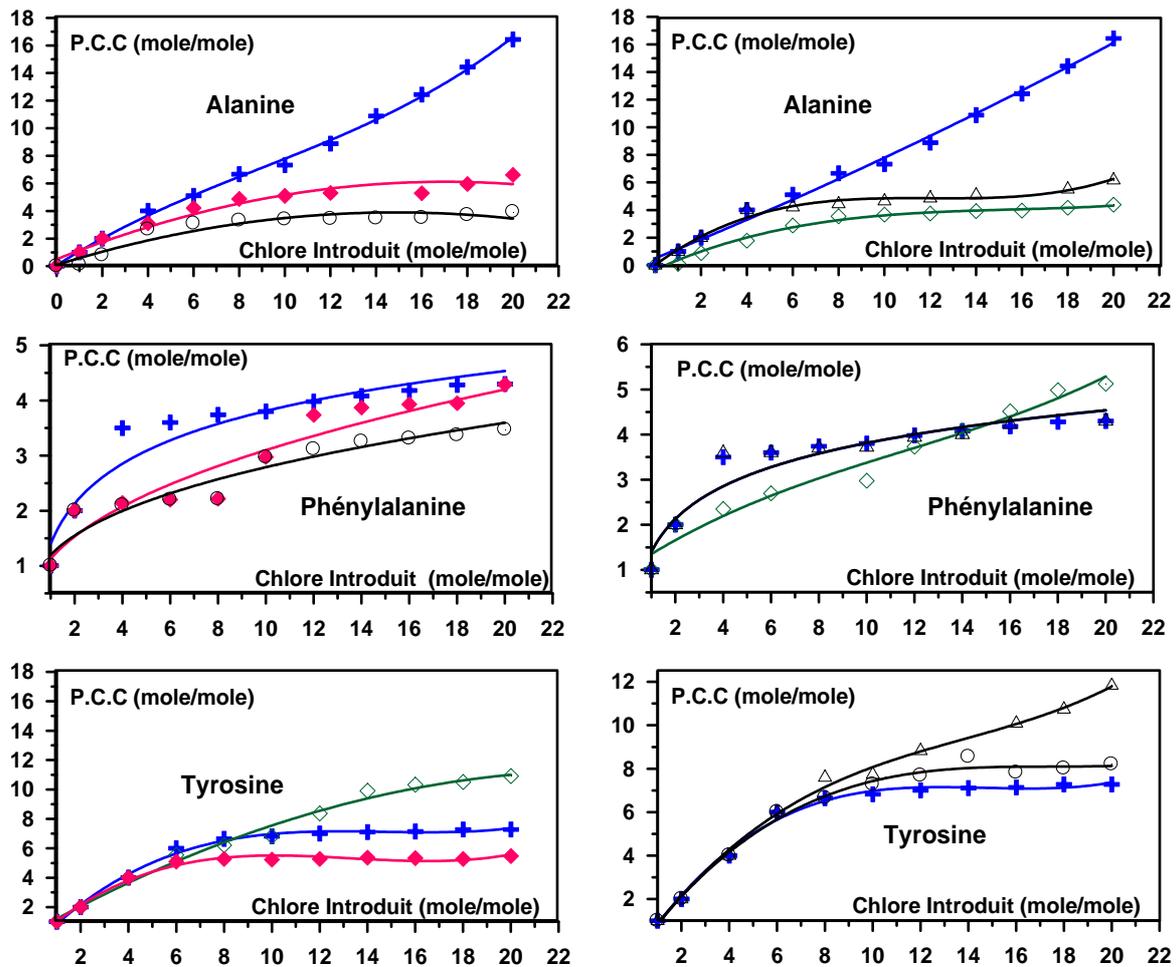


Figure 54: Influence du taux de post-chloration sur la consommation en chlore par les acides aminés préoxydé au $KMnO_4$.

[Alanine] = $1,12 \cdot 10^{-4}$ mole/l; [Phénylalanine] = $1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l;

[Tyrosine] = $1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; k = 2 ; Temps de préoxydation = 2 heures ; Temps de chloration = 24 heures

◆ Eau distillée ; ◆ Eau de Youkous ; ◇ Eau Ifri ; △ Eau de Drauh ; ○ Eau de Biskra

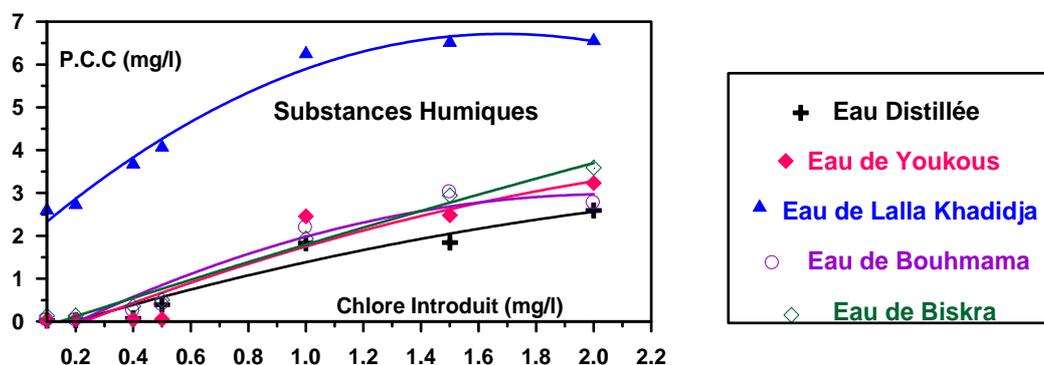


Figure 55: Influence du taux de post-chloration sur la consommation en chlore par les substances humiques préoxydé au $KMnO_4$.

[Substances humiques] = 5 mg/l ; k = 1 ; Temps = 24 heures.

Parallèlement à cela, nos résultats peuvent être confirmés par les travaux réalisés par Croué, (1987), Xiong (1990), Zertal (1994) et Masschelein (1997). Ils indiquent qu'une pré-oxydation au permanganate de potassium entraîne une diminution de la demande en chlore et de l'absorbance en UV. Cette évolution est en accord avec la réduction de la formation de chloroforme en raison de la relation qui existe généralement entre l'absorption en UV et le potentiel de formation des composés organohalogénés.

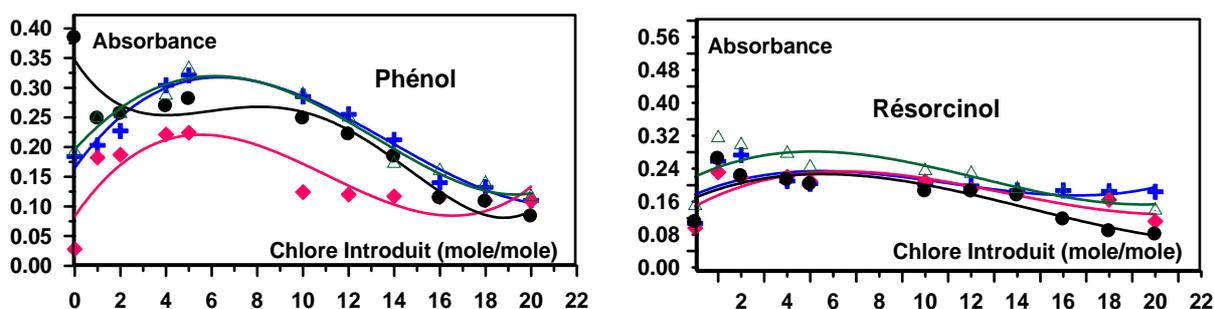


Figure 56 : Evolution de l'absorbance après une post-chloration du phénol et du résorcinol préoxydé par le KMnO_4

[Phénol] = $1,064 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; [Résorcinol] = $9,08 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; $k = 2$;
préoxydation au $\text{KMnO}_4 = 2$ heures ; Temps de chloration = 24 heures.

● Eau Bouhmama ; ◆ Eau de Youkous ; + Eau distillée ; △ Eau Lala Khadidja

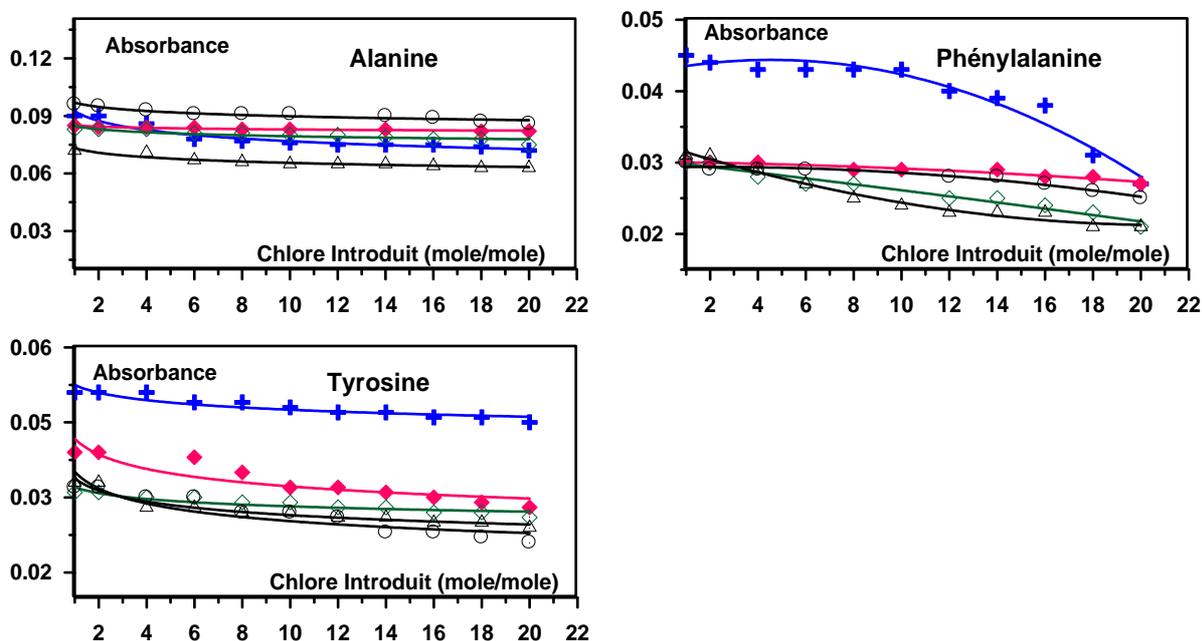


Figure 57: Evolution de l'absorbance après une post-chloration des acides aminés préoxydé par le KMnO_4

[Alanine] = $1,12 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; [Phénylalanine] = $1,21 \cdot 10^{-5}$ mole/l ;
[Tyrosine] = $1,10 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; $k = 2$; Temps de préoxydation = 2 heures ;

Temps de chloration = 24 heures

+ Eau distillée ; ◆ Eau de Youkous ; ◇ Eau Ifri ; △ Eau de Drauh ; ○ Eau de Biskra

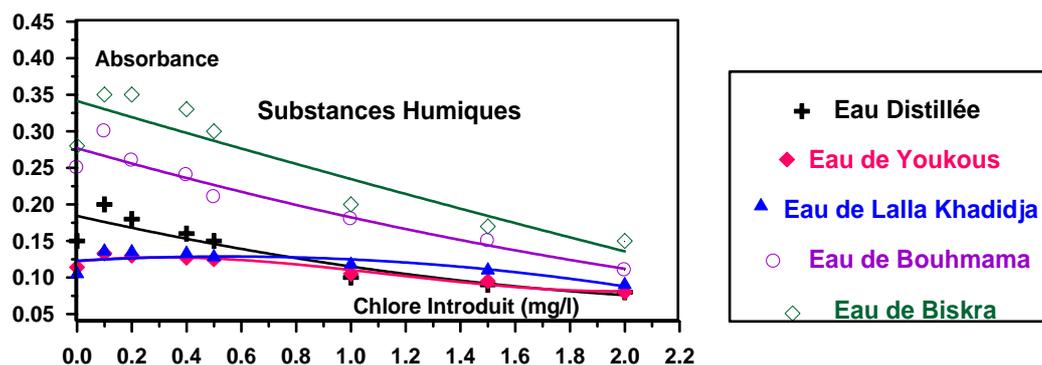


Figure 58: Evolution de l'absorbance après une post-chloration des substances humiques préoxydées par le KMnO_4
 $[\text{SH}] = 5 \text{ mg/l}$, $k = 1$; Temps de préoxydation = 2 heures ;
 Temps de chloration = 24 heures

En fin, l'accroissement du potentiel de consommation en chlore avec l'augmentation des taux de chlore en post-chloration pour les différents composés organiques en eau distillée et en eaux minéralisées étudiés et après pré-oxydation par une dose fixe de permanganate, peut être dû :

- Soit à la formation de molécules organiques simples, par fragmentation des molécules mères complexes, qui sont plus réactives avec le chlore et en même temps plus inertes vis-à-vis de la réaction haloforme.
- Soit à la libération, dans le milieu réactionnel des entités inorganiques telles que le Mn^{2+} , MnO_2 ... qui réagiront parallèlement à la matière organique avec le chlore.

V.4. Application du procédé combiné KMnO_4 /chlore sur des eaux de surface brutes

V.4.1 Potentiels de consommation en KMnO_4

La détermination des potentiels de consommation en KMnO_4 des eaux de surface est effectuée pour une dose de KMnO_4 introduit de 20 mg/l et un temps de contact de 24 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 49. Ils indiquent que les potentiels de consommation en KMnO_4 sont élevés et varient entre 6,46 à 10,52 mg KMnO_4 /l pour les eaux étudiées.

Les différences observées entre les diverses eaux pourraient être corrélables avec leurs caractéristiques physico-chimiques et plus particulièrement les teneurs et la nature de la matière organique (Cf tableau 49).

**Tableau 49: Potentiels de consommation en KMnO_4 des eaux de surface testées.
 KMnO_4 introduit = 20mg/l ; Temps = 24 heures.**

Eaux de surface	P.C. KMnO_4 (mg KMnO_4 /l)
Ain Zada Oxydabilité = 9,0 mg O_2 /l Substances Humiques = 8,50 mg/l Absorbance U.V ($\lambda = 254$ nm) = 0,127 nm	10,52
Foum ElGherza Oxydabilité = 3,55 mg O_2 /l Substances Humiques = 3,33mg/l Absorbance U.V ($\lambda = 254$ nm) = 0,07	6,46
Fontaine des Gazelles Oxydabilité = 4,60 mg O_2 /l Substances Humiques= 4,35mg/l Absorbance U.V ($\lambda = 254$ nm) = 0,087 nm	8,65

Nous pouvons ainsi constater que les potentiels de consommations en KMnO_4 les plus élevés correspondent aux eaux de Ain Zada qui présente par rapport aux autres eaux des teneurs importantes en matières organiques mais surtout en substances humiques.

Compte tenu de la faible charge en matière organique d'origine humique dans les eaux de Fontaine des Gazelles, la valeur du potentiel peut être expliquée par la présence de constituants organiques non humiques mais suffisamment réactifs avec le permanganate de potassium pour aboutir à un potentiel quasi comparable à celui d'Ain Zada.

Une simple comparaison de nos résultats avec ceux obtenus au cours de la chloration de ces mêmes eaux naturelles (tableau 50), montrent que les potentiels de consommation en KMnO_4 sont inférieurs aux potentiels de consommation en chlore obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (Chlore introduit = 20mg/l, temps de contact = 24 heures). Ceci impliquerait que la fraction non humique de la matière organique de ces eaux serait moins réactive vis-à-vis du KMnO_4 , alors qu'elle le serait d'une manière appréciable vis-à-vis du chlore.

**Tableau 50: Potentiels de consommation en KMnO_4 et en chlore
 des eaux de surface testées.
 KMnO_4 introduit = Chlore introduit =20mg/l ; Temps = 24 heures**

Eaux de surface	Oxydation par le KMnO_4			Oxydation par le chlore		
	Ain Zada	Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles	Ain Zada	Foum El Gherza	Fontaine des Gazelles
Potentiel de consommation en KMnO_4 et chlore (mg/l)	10,52	6,46	8,65	16,80	9,40	10,58

Enfin, nous pouvons dire aussi que les potentiels de consommation en KMnO_4 , obtenus après 24 heures (Tableau 50) et en particulier pour les eaux de barrage testées sont à rapprocher de ceux obtenus lors de l'oxydation par le KMnO_4 des substances humiques (humate de sodium) en solutions synthétiques d'eaux distillée et minéralisées pour lesquelles les potentiels obtenus en KMnO_4 sont compris entre 3,52 et 6,445 mg/l.

V.4.2. Combinaison KMnO_4 /chlore

V.4.2.1 Influence du taux de préoxydation au KMnO_4

Au cours de cette étape, les eaux de surface sont préoxydées à des taux variables de KMnO_4 allant de 0 à 20 mg/l durant 2 heures. La chloration de ces eaux est ensuite effectuée à un taux de 20mg/l. Après 24 heures, la demande en chlore est évaluée.

Les résultats obtenus (figure 59) ont également permis de montrer qu'il y'a une augmentation dans la consommation en KMnO_4 avec la variation des doses du KMnO_4 introduit. Notons que cette consommation peut être fonction de différents paramètres opératoires, le temps d'oxydation, taux de KMnO_4 appliqué, le pH et les variations saisonnières.

En tenant compte du caractère oxydant de KMnO_4 qui réagit en tant qu'accepteur d'électrons, il semble évident que la réactivité du KMnO_4 avec les matières organiques et minérales des eaux brutes soit affectée par le pH du milieu réactionnel, du fait que la nature des potentiel redox varie avec le pH du milieu.

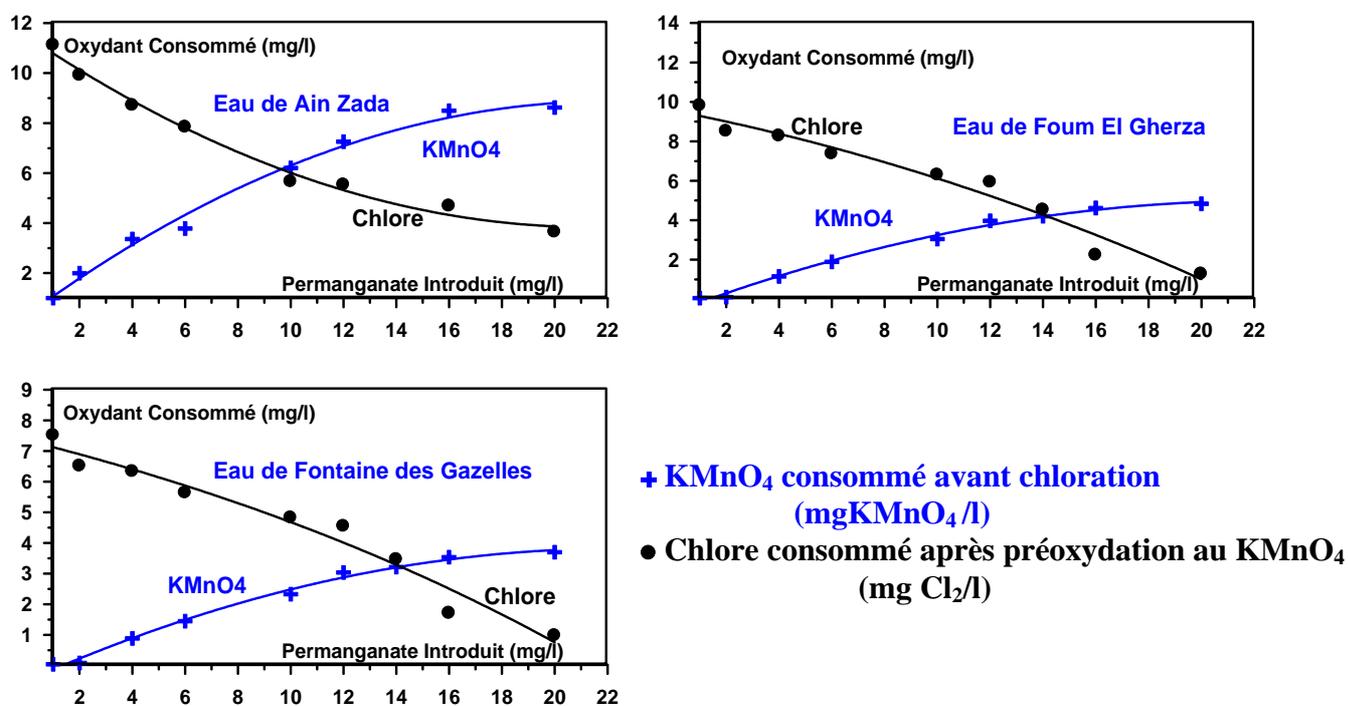


Figure 59 : Influence du taux de préoxydation des eaux de barrages testées par le KMnO_4 sur l'évolution de la consommation en KMnO_4 et en chlore.

$T_{\text{KMnO}_4} = 2 \text{ h}$; $T_{\text{Cl}_2} = 24 \text{ h}$; Cl_2 Introduit = 20 mg/l.

La consommation en KMnO_4 des eaux brutes se traduira sûrement par l'élimination de certains précurseurs de THM, mais aussi par la libération dans le milieu réactionnel d'un certain nombre de produits de réaction de nature organique ou minérale (Zertal, 1994).

En fin, l'utilisation des doses croissantes en KMnO_4 entraîne pour l'ensemble des eaux étudiées une diminution dans les potentiels de consommation en chlore et de l'absorbance UV à 254 nm avant et après chloration (figure 60). Cet abattement est d'autant plus grand que la dose de KMnO_4 appliquée est importante, ce qui implique par ailleurs une dégradation de la matière organique constituée principalement de substances humiques (précurseurs de THM).

En ce qui concerne la demande en chlore, le taux de chlore appliqué est 20 mg/l ce qui permet d'obtenir du chlore résiduel suffisant après 24 heures de réaction de chloration.

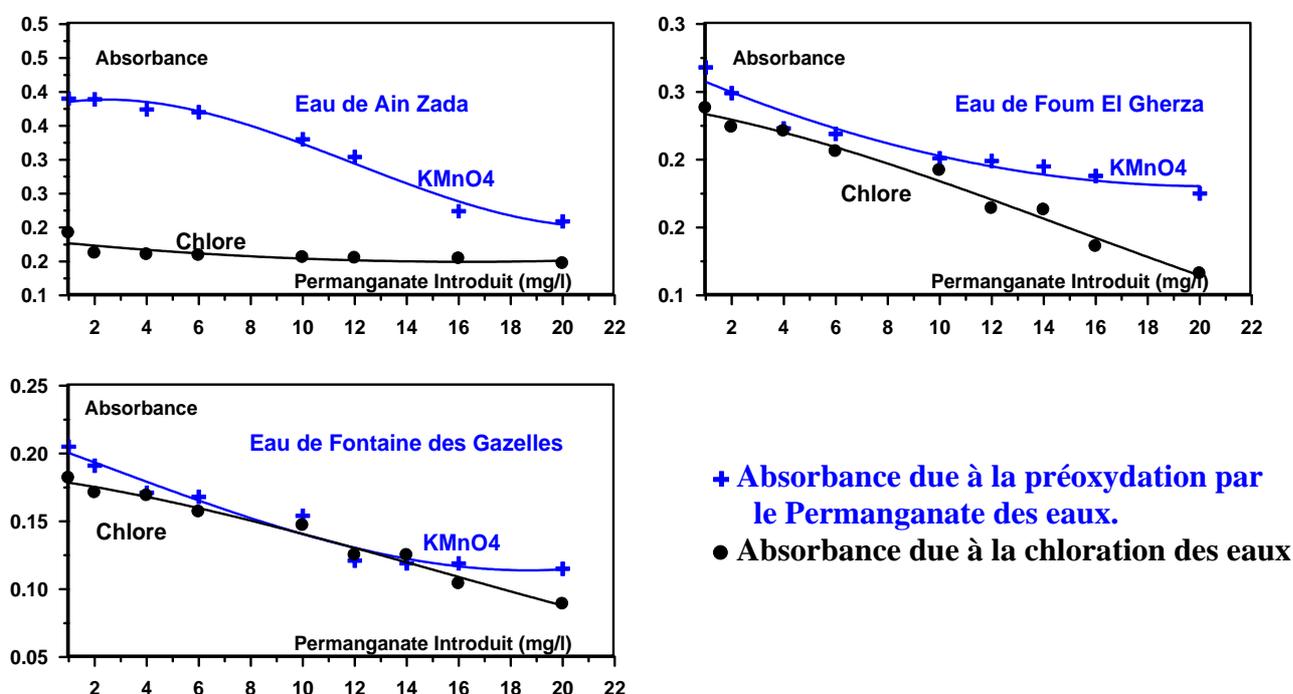


Figure 60 : Effet du taux de préoxydation des eaux de barrages testées au KMnO_4 sur l'évolution de l'absorbance.

$T_{\text{KMnO}_4} = 2 \text{ h}$; $T_{\text{Cl}_2} = 24 \text{ h}$; Cl_2 Introduit = 20 mg/l.

V.4.2.2. Influence du taux de post chloration

La consommation en chlore des eaux de surface est suivie pour des taux de chloration variables après une préoxydation de 2 heures au KMnO_4 à un taux fixe ($K = 1 \text{ mg/l}$).

Les résultats que nous avons obtenus et présentés sur les courbes de la figure 61, montrent qu'il y'a toujours une diminution dans les potentiels de consommation en chlore en comparaison à la chloration seule, mais ces potentiels subissent une certaine élévation en

comparaison avec ceux obtenus en préoxydation avec des doses croissantes en KMnO_4 suivi par une dose fixe de chlore (20mg/l). Ceci permettra de dire que vu la complexité du milieu réactionnel une préoxydation de la matière organique avec une dose fixe égale à 2 mg/l de KMnO_4 est insuffisante pour oxyder la matière organique à structure aromatique jusqu'au stade aliphatique.

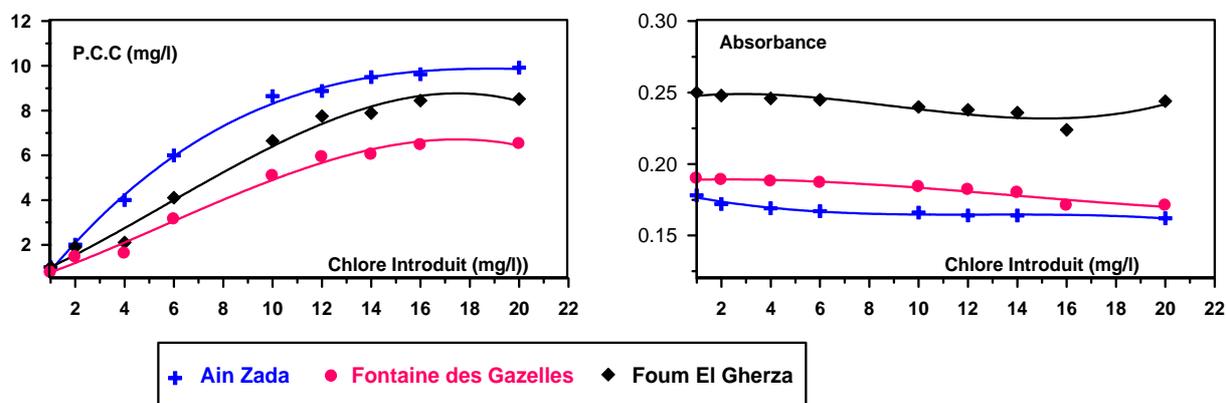


Figure 61: Evolution des potentiels de consommation en chlore et de l'absorbance des eaux de surface en fonction de la variation des taux de chlore après une préoxydation par le permanganate de potassium.

$K = 1 \text{ mg/l}$; $T_{\text{KMnO}_4} = 2 \text{ h}$; $T_{\text{Cl}_2} = 24 \text{ heures}$.

D'une manière générale, nous pouvons dire qu'une préoxydation au permanganate de potassium semble donc conduire à une diminution du potentiel de consommation en chlore et de l'aromaticité de la matière organique.

L'interprétation des résultats obtenus s'avère actuellement difficile, car très peu de données sont disponibles en bibliographie concernant la préoxydation de l'eau de surface par le permanganate

de potassium. Sur le plan mécanistique en particulier, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'aspect quantitatif de l'action du KMnO_4 sur des composés aliphatiques et aromatiques en milieu dilué, mais les mécanismes réactionnels correspondants demeurent encore très peu étudiés.

A l'examen de nos résultats et ceux obtenus par d'autres auteurs Singer et al (1980), Voss et al (1980), Zertal (1994), il serait cependant tentant de penser que l'oxydation par le KMnO_4 de la matière organique représentée principalement par les substances humiques passe par l'ouverture des cycles aromatiques. Il y'aurait ensuite la formation et l'apparition d'autres fonctions en particulier les fonctions carbonyles (>C=O), carboxyles (COOH) et hydroxyles (OH), rendant ainsi d'autres cycles encore plus réactifs vis-à-vis du chlore.

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

Nous avons vu, dans la bibliographie, que d'une façon générale l'oxydation chimique peut s'effectuer selon trois mécanismes de base : transfert d'hydrogène, séparation d'électron et transfert d'oxygène (Mathieu et Panico, 1972 ; Walton et al, 1991). Dans l'oxydation par le KMnO_4 des eaux de surface brutes, ces réactions incluent sans doute ces mécanismes.

V.5. Conclusion

Le permanganate de potassium est un oxydant qui peut être utilisé dans le traitement des eaux à potabiliser. La première utilisation du permanganate de potassium est l'élimination du fer, du manganèse ainsi que celle du goût et des odeurs des eaux. La réactivité de cet oxydant semble importante quand le pH augmente.

En ce qui concerne son action sur les germes pathogènes, la bibliographie montre que le permanganate de potassium est un désinfectant médiocre, il faut le combiner avec un autre oxydant pour qu'il y'ait une bonne désinfection.

Par ailleurs, le permanganate de potassium réagit sur la matière organique des eaux de surface et sa réactivité dépend du pH, du temps de contact, de la dose du permanganate de potassium ainsi que de la qualité des eaux. Les composés organiques sont oxydés rapidement par le permanganate de potassium en milieu basique, la réaction est beaucoup plus lente en milieu neutre ou faiblement acide. L'oxydation des composés aromatiques simples entraîne la disparition de l'aromaticité et la formation d'un certain nombre de produits aliphatiques saturés et insaturés. Pour les substances humiques et quelques types d'eaux de surface, l'abattement du carbone organique total est négligeable sauf si l'excès d'oxydant est très élevé. De même, l'utilisation du permanganate de potassium en prétraitement (en pré-oxxydation) peut réduire au minimum la quantité du chlore introduit, ce qui conduit à une réduction dans la formation des sous produits de la chloration et en particulier les THM.

Les résultats que nous avons présentés dans ce chapitre nous ont permis de mettre en évidence les différences de réactivité des composés phénoliques simples (phénol, résorcinol) et azotés (tyrosine, phénylalanine, alanine, guanine, cytosine et l'uracile) ainsi que les composés complexes (substances humiques) dans l'eau distillée et dans des eaux de minéralisation variable vis-à-vis du KMnO_4 .

Les résultats montrent également que, quelque soit la variabilité des milieux de dilution l'oxydation de ces composés par le permanganate de potassium indique une réactivité importante de ces composés vis-à-vis du permanganate du fait de leurs structures simples contenant les groupements fonctionnels réactifs très divers (OH, NR₂, COOH, C=O, ..).

De même, la minéralisation totale d'une eau et donc la force ionique pourrait notablement influencer sur les consommations en KMnO₄ de la matière organique et en particulier pour une eau riche en substances humiques.

En ce qui concerne le pH, il pourrait également conditionner les mécanismes de l'oxydation par le KMnO₄ des composés organiques testés dans les différents milieux de dilution que nous avons considérés. Ceci est à rapprocher d'une part de la nature du couple redox en présence et de la structure plus au moins dissociés du composé organique.

En pratique et pour des pH voisins de la neutralité, il semble que la réactivité soit moindre qu'à pH acide où très basique.

L'effet d'un couplage pré-oxydation au KMnO₄ et post-chloration sur les composés organiques considérés (phénol, résorcinol, tyrosine, phénylalanine, alanine, guanine, cytosine uracile et substances humiques) a mis en évidence différents mécanismes d'interaction entre les matières organiques et le KMnO₄ ainsi qu'entre les produits dérivés de la pré-oxydation et le chlore introduit et qui semblent assez complexes. Les consommations en chlore après pré-oxydation au KMnO₄ seraient fonction de plusieurs paramètres réactionnels (taux d'oxydation appliqué, temps de réaction, pH et présence d'éléments minéraux).

Toutefois, cette consommation en chlore sera plus faible lorsque la matière organique a subi préalablement une oxydation au KMnO₄. La diminution de l'absorbance observée confirme qu'il y'a une rupture des cycles et formation de composés aliphatiques. Ceci serait surtout favorisé pour des taux assez élevés en KMnO₄ et une prédominance de sites phénoliques et aminés dans la structure de ces composés organiques. Les produits obtenus seraient moins réactifs avec le chlore et en même temps moins précurseurs de trihalométhanes que les structures initiales.

L'application du procédé d'oxydation par le permanganate de potassium sur des eaux brutes de surface brutes montre également que les potentiels de consommation en KMnO₄ sont appréciables et fonction de différents paramètres opératoires tels que le temps de réaction, le taux de KMnO₄ appliqué, le pH.

La préoxydation des eaux par le KMnO₄, avant chloration s'accompagne d'une diminution de l'absorbance aboutissant à la formation des composés organo aliphatiques. Ces derniers seront peu réactifs au cours d'une chloration ultérieure.

En fin, nous pouvons dire que l'utilisation du KMnO_4 en pré-oxydation à la place du chlore peut baisser sensiblement la consommation finale en chlore des eaux de surface étudiées lors de la post-chloration. Ce qui représente une des solutions qui permettra de limiter la formation d'organohalogénés susceptibles d'être cancérigènes.