

L'objectif principal de notre étude était d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité de deux puissants oxydants, le chlore et le permanganate de potassium vis-à-vis de la matière organique susceptible d'être présente dans une eau de surface à potabiliser, ainsi que l'incidence de la minéralisation totale sur l'oxydation de ces mêmes composés organiques par le chlore et le permanganate de potassium, sous des conditions expérimentales bien contrôlés (taux d'oxydant à introduire, pH, temps de contact). Il s'agissait également de tester les performances de l'oxydant permanganate de potassium dans la diminution des effets négatifs de la chloration en utilisant un couplage KMnO_4 - chlore

Pour mener à bien notre recherche, nous avons considéré une gamme variée de composés organiques partant des composés simples aromatiques substitués par le groupement hydroxyle OH et aminé (NH_2), des composés azotés (acides aminés et bases puriques et pyrimidiques) en terminant par des composés plus complexes, des substances humiques de type humate de sodium.

Pour ce qui est de l'action du chlore sur les composés organiques non humiques, nos expérimentations ont permis de dégager les principaux résultats résumés ci-après.

Les potentiels de consommation en chlore dans les eaux minéralisées sont plus importants que ceux obtenus en eau distillée. Ceci a été mis en évidence par le calcul des écarts entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et en eaux minéralisées. Cette réactivité semble dépendre de la minéralisation spécifique de l'eau, en particulier des sels minéraux promoteurs et /ou inhibiteurs de la réaction de chloration.

Parallèlement, il a été observé que les potentiels de consommation en chlore dans les différents milieux de dilutions que nous avons considérés, pour les composés aromatique simples (phénol, résorcinol et aniline) était de 7,51 à 19, 95 moles Cl_2 /mole de composés simples, pour les acides aminés (aniline, phénylalanine et tyrosine) de 2,14 à 19,10 moles Cl_2 /mole d'acide aminé, pour les bases azotées (uracile, cytosine et guanine) de 13,5 à 18,0 moles Cl_2 /mole de base azoté.

En outre, nous avons pu montrer, en accord avec la littérature que les paramètres réactionnels tels que le temps de contact, le taux de chloration et le pH présentaient un impact important sur la consommation en chlore et l'abattement de la densité optique caractéristique de l'aromaticité des composés testés.

C'est ainsi que la réactivité des différents composés augmente avec le temps de contact et présente deux étapes, une étape rapide à laquelle succède une autre étape lente et variant avec le pH du milieu.

Les pH étudiés étaient dans la gamme pour lesquels le chlore est sous forme d'acide hypochloreux HOCl et présentant un pouvoir d'oxydation énergétique. A cet effet, nous avons

pu constater que les consommations en chlore sont souvent plus importantes pour un pH voisin de la neutralité. Toutefois, ces consommations subissent parfois une certaine diminution lorsque le pH devient acide ou basique aussi bien en eau minéralisée qu'en eau distillée.

Le suivi de l'évolution de la densité optique en fonction de la variation du temps de contact et du pH dans les différents milieux de dilution pour les composés aromatiques simples et les hétérocycles azotés, montrent que la forte consommation en chlore s'accompagne d'un abattement de l'aromaticité, ce qui implique l'apparition éventuelle de composés aliphatiques. Le taux d'abattement varie et pourrait dépendre à la fois de la structure du composé et de la nature du milieu de dilution. Il faut cependant signaler que, parmi les hétérocycles azotés testés, nous n'avons pas enregistré de diminution dans la densité optique de la guanine. Ceci pourrait être dû à une absence de dégradation des cycles aromatiques et/ou à la formation de dérivés absorbant plus que le produit initial.

Pour les acides aminés, le suivi de l'évolution du chlore résiduel total en fonction du chlore introduit montre que les chloramines se forment en quantité appréciable, leur dégradation semble plus difficile en eaux minéralisées qu'en eau distillée. Ceci pourrait être dû à la présence de réactions compétitives du chlore avec d'autres éléments que les acides aminés ou l'ammoniaque. De plus, l'allure des courbes de break-point dans les eaux minéralisées semble modifiée par rapport à celle observée en eau distillée, il est moins évident notamment pour la tyrosine.

De même pour les bases puriques et pyrimidiques, les résultats de l'évolution du chlore total en fonction du chlore introduit montrent une absence du break-point due à la dégradation incomplète de l'azote organique. Il semble donc que cette dégradation nécessite des doses de chlore plus importantes ou un temps de contact plus prolongé. Le chlore résiduel total mesuré dans ce cas serait essentiellement sous forme de chloramines organiques stables.

En ce qui concerne l'incidence de la présence des éléments minéraux spécifiques, il résulte de nos travaux qu'en présence d'azote ammoniacal, les potentiels de consommation en chlore sont élevés dans les différents milieux de dilution que nous avons considérés, ce qui confirme la forte réactivité de l'azote ammoniacal en présence du chlore même en présence de composés organiques fortement réactifs vis-à-vis du chlore et donc malgré la compétitivité des réactions chlore/ NH_4^+ et chlore/matière organique.

Lors de la variation du taux de chlore dans les différents milieux en présence de la matière organique simple (phénol, résorcinol) pour une teneur fixe en azote ammoniacal (2 mg/l), les résultats aboutissent d'une part, à une courbe connue en traitement des eaux sous la dénomination de courbe de break-point, d'autre part à un déplacement du break-point vers les

forts taux massiques Cl/N. Cette augmentation est fonction des composés formés ainsi que de la présence d'autres éléments minéraux réducteurs très réactifs vis-à-vis du chlore se trouvant dans les eaux minéralisées.

En présence des bromures, les potentiels de consommation en chlore subissent une diminution dans l'eau d'Ifri et Drauh pour le phénol et le résorcinol et en eau distillée pour les bases puriques et pyrimidiques. Cette diminution des potentiels ne peut s'expliquer que par l'oxydation des bromures en acides hypobromeux, qui réagit ensuite compétitivement avec le chlore sur le composé organique.

En ce qui concerne l'effet de la présence des chlorures et des sulfates au cours de la chloration de la matière organique non humique, quelque soit la structure du composé testé et le milieu de dilution, les résultats obtenus montrent toujours qu'il y'a une diminution dans les potentiels de consommation en chlore pouvant s'expliquer par l'intervention d'entités chlorées moins réactives que l'acide hypochloreux. Ce qui confirme que ces deux éléments jouent le rôle d'inhibiteur de la réaction de consommation en chlore quelle que soit la réactivité du composé organique mis en œuvre.

Quant aux résultats que nous avons obtenus pour les substances humiques, ils montrent que ces substances présentent des demandes en chlore assez importantes quelle que soit la minéralisation des milieux de dilution, ces potentiels allant de 4,85 à 6,98 mg Cl₂/l. Notons que ce paramètre est fondamental pour évaluer les taux de traitement à appliquer dans les usines d'eau potable.

Nos résultats ont été confirmés par les données de la bibliographie qui expliquent d'une part 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 réactivités différentes peuvent aboutir à des produits de chloration eux-mêmes réactifs vis-à-vis du chlore tels que les acides aminés. D'autre part, 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.

Par ailleurs, les résultats que nous avons obtenus ont été justifiés par le calcul de l'écart (E%), qui montre que les variations et donc les écarts les plus élevés sont observés dans le cas de l'eau de Biskra la plus minéralisée. 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.

La variation des paramètres réactionnels tels que le pH et le temps de contact présentent une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques ainsi que sur l'évolution de la densité optique et donc de l'aromaticité de ces substances.

L'observation de l'ensemble des résultats indiquent que les potentiels de consommation en chlore sont élevés dans le cas où le pH est sous forme d'acide hypochloreux (HOCl) et notamment à pH voisin de la neutralité.

L'effet du temps de contact sur la réactivité de la consommation en chlore en fonction de différents pH met en évidence deux étapes, une étape rapide et une autre lente. Toutefois, la cinétique est accélérée dans les différents milieux de dilution à pH neutre à l'exception de l'eau de Youkous. De même, les résultats que nous avons obtenus au cours du suivi de l'évolution de l'aromaticité en fonction de la variation du pH et du temps de contact, montrent que la dégradation du cycles aromatique est apparue dès les premières minutes de la phase rapide de la réaction, ce qui explique la forte réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques.

Concernant l'incidence de l'ajout des teneurs variables en chlorures et en sulfates au cours de la chloration des substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées, les résultats que nous avons obtenus montrent que, quelle que soit la nature du sel introduit (KCl, NaCl, MgSO₄ ou Na₂ SO₄) les potentiels de consommation en chlore sont faibles et leur diminution par rapport au potentiel sans ajout des chlorures et des sulfates est significative. Ce qui nous a permis de suggérer que ces deux éléments minéraux jouent le rôle d'inhibiteur de la réaction de chloration, tout comme pour les composés non humiques.

Pour l'effet de la présence des sels métallique au cours de la chloration des substances humiques, les résultats obtenus au cours de cette étude ont pu montrer que la réactivité chlore/substances humiques restait importante en présence des différents métaux testés. Toutefois, cette réactivité peut varier en fonction de la nature du métal et des différents paramètres réactionnels appliqués au cours de la chloration. De même, les proportions en matériel humique et en métaux, le pH et la dose de chlore introduit pourront influencer sur la quantité de chlore consommé, le métal résiduel et les voies chimiques de cette réactivité.

Cette étude nous aura permis également de faire une application de la chloration sur des eaux naturelles algériennes et plus particulièrement les eaux de surface destinées à la consommation (eaux de barrages d'Ain Zada et de Zardezas) et des eaux de surface destinées à l'irrigation (eaux de barrages de Foum El Gherza et de Fontaine des Gazelles). La détermination des paramètres globaux de qualité de ces eaux nous a montré que ces eaux

étaient de qualité médiocre et que les gestionnaires des eaux sont condamnés à optimiser les différents traitements correctifs en vue de leur potabilisation.

Lors de la chloration des eaux brutes, nous avons pu établir que les potentiels de consommation en chlore étaient importants, variaient d'une eau à une autre et pouvaient être corrélés à la quantité et à la qualité de la matière organique et minérale en présence, une distinction est ainsi apparue entre les eaux très minéralisées du sud algérien et celles moins minéralisées du nord du pays.

Le potentiel de consommation en chlore le plus élevé correspond à l'eau de barrage d' Ain Zada pour laquelle la matrice organique est caractérisée par une quantité appréciable de substances humiques d'une part et par une faible concentration en éléments minéraux inhibiteurs (chlorures et sulfates) comparativement aux concentrations présentes dans les autres eaux de surface considérées.

Par comparaison avec nos résultats obtenus sur solutions synthétiques de substances humiques, nous avons pu conclure que la réactivité des eaux de surface vis-à-vis du chlore était vraisemblablement due à la présence des substances humiques.

L'étude de la variation du chlore résiduel total en fonction du taux de chlore introduit a permis d'obtenir des break-point largement supérieures aux valeurs théoriques pour les différentes eaux testées.

De même, le suivi de l'évolution de la consommation en chlore en fonction de la variation du temps de contact a montré qu'il existe deux étapes, une étape lente suivie par une autre rapide. L'évolution de la consommation en chlore en fonction du temps est accompagnée par un abattement de l'absorbance en U.V. laissant présager la formation de composés aliphatiques tels que les trihalométhanes.

En ce qui concerne l'oxydation de la matière organique testée par le permanganate de potassium, les résultats que nous avons obtenus montrent que le permanganate de potassium a présenté une action oxydative importante qui s'est caractérisée par des potentiels de consommation en KMnO_4 élevés pour l'ensemble des composés organiques testés (phénol résorcinol, acides aminés, bases azotées et substances humiques) aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Ces consommations sont apparues comme dépendantes du taux d'oxydation appliqué, du temps de contact, du pH et de la minéralisation du milieu.

L'oxydation par le KMnO_4 est favorisée pour les forts taux d'oxydant, un pH neutre à basique et un temps de contact assez long allant jusqu'à 24 heures de réaction.

La minéralisation du milieu peut influencer sur la demande en oxydant par la présence de certains éléments minéraux eux-mêmes réactifs vis-à-vis du KMnO_4 . En effet, la présence des

matières minérales et le précipité de MnO_2 formé apparaissent donc comme complexes et rendent l'interprétation des résultats délicate. Toutefois, en tenant compte de la bibliographie, nous avons également supposé que les composés organiques testés subissent une oxydation en donnant des produits intermédiaires encore réactifs vis-à-vis du $KMnO_4$ et un excès de permanganate peut conduire à la rupture des cycles et formation de composés aliphatiques.

Lorsque le $KMnO_4$ est utilisé en préoxydation avant la chloration, les conditions expérimentales adoptées ont permis de constater une diminution dans les demandes en chlore finales, comparées aux demandes en chlore sans préoxydation. Cette diminution est accompagnée par un abattement dans la densité optique en U.V. Ceci est d'autant plus intéressant qu'il est prévisible qu'une réduction des teneurs en organohalogénés formés pourra être observée, ce qui diminue les risques de toxicité pour la santé du consommateur.

Les produits formés après une préoxydation au $KMnO_4$ durant 2 heures pourraient être moins réactifs vis-à-vis du chlore. Toutefois, la réactivité de la matière organique pourrait fortement dépendre du taux de $KMnO_4$ et de la nature des composés organiques.

Pour ce qui est de l'oxydation des eaux de barrage (Ain Zada, Fontaine des Gazelles et Fom El Gherza) par le $KMnO_4$ en fonction de différents paramètres opératoires, les résultats obtenus montrent que les potentiels de consommation en $KMnO_4$ obtenus sont appréciables et sont en corrélation avec les caractéristiques physico chimiques de l'eau de surface étudiée et en particulier la matière organique.

Pour des doses de $KMnO_4$ appliquées de 1 à 20 mg/l et pour un temps de réaction de 2 heures, la consommation de $KMnO_4$ pour les eaux de barrage testées est comprise entre 0,039 et 8,624 mg/l. Cette consommation s'accompagne d'une légère diminution de l'absorbance en U.V à 254 nm laissant supposer une diminution de l'aromaticité de la matière organique. Lorsque le $KMnO_4$ est utilisé en préoxydation, les demandes en chlore finales de ces eaux subissent également une diminution.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus au cours de l'oxydation de la matière organique par le $KMnO_4$ ajoutés à ceux disponibles dans la bibliographie permettent de montrer que le $KMnO_4$ pourrait être couplé à la chloration non seulement pour l'oxydation du fer et du manganèse mais aussi pour une réduction des quantités de chlore introduit et une limitation des taux en organohalogénés formés après chloration.

Enfin, des travaux devront se poursuivre dans cette voie et s'orienter vers l'identification et le dosage des sous produits susceptibles d'être formés au cours de la chloration de la matière organique et après couplage avec le permanganate de potassium. Elles devront également évaluer les données sur les effets de ces sous produits sur la santé humaine.