

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la  
technologie  
Département de Génie civil et  
d'Hydraulique  
Réf : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم: الهندسة المدنية

...../2018 :

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : HYDRAULIQUE**

Spécialité (Option) : Hydraulique urbaine et aménagement

**INFLUENCE DES FACTEURS CONTROLANT LA REACTIVITE  
DES COMPOSES MINERAUX ET ORGANIQUES AZOTES AU  
COURS DE LA CHLORATION D'EAU NATURELLE.**

Présenté par :

**HELLAL Aouatef**

Soutenu publiquement le : 14/03/2019

**Devant le jury composé de :**

<b>Pr. GUERGAZI Saadia</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>Pr. ACHOUR Samia</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>Pr. CHAFFAI Hicham</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université d'Annaba</b>
<b>Pr. DJEMILI Lakhdar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université d'Annaba</b>

## Remerciements

Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été effectuées au Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface "LARHYSS", à l'Université Mohamed KHIDER de BISKRA. J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur ACHOUR Bachir ainsi au professeur ACHOUR Sarnia, de m'avoir permis de mener mes recherches dans ce laboratoire.

Ce travail a été réalisé sous la direction de madame ACHOUR Samia., Professeur à l'Université de BISKRA. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour sa disponibilité, pour la confiance qu'elle m'a témoignée, pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux, pour toute son aide, pour sa patience, pour son encadrement scientifique très formateur et de qualité et pour les conseils et les encouragements qu'elle a su me prodiguer aux moments opportuns. Merci pour tout.

Je suis très reconnaissante à Mademoiselle GUERGAZI Saadia, Professeur au Département de Génie Civil et d'Hydraulique à l'Université de Biskra, pour l'honneur qu'elle me fait de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur CHAFFAI Hicham, Professeur à l'Université d'ANNABA, d'avoir accepté bien volontiers de juger ce travail et d'en être également examinateur.

Il m'est agréable de remercier Monsieur le Professeur DJEMILI Lakhdar, Professeur à l'Université d'ANNABA, pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et pour sa présence en tant qu'examineur.

Mes vifs remerciements s'adressent également à tous les chercheurs du laboratoire LARHYSS, qui m'ont apporté leurs connaissances et leur amitié.

## Dédicaces

*A tous ceux qui me sont chers:*

*A mes chers, père et mère, qui sans eux rien n'aurait pu*

*être fait :*

*A mon très cher époux pour son aide et ses*

*encouragements :*

*A ma petite princesse; Sirine ;*

*A ma cher sœur et mes chers frères,*

*A ma belle-mère*

*A mes belles sœurs et mes beaux-frères,*

*A tous mes amis.*

*Aouatef*

## RESUME

L'objectif de notre travail est d'étudier la réactivité de la matière organique sous forme de substances humiques, bases azotées et acides aminés dissoutes dans des eaux de barrage d'Ain Dalia de la région de Souk Ahras vis-à-vis du chlore sous forme d'hypochlorite de sodium.

Il s'agit aussi d'apporter une contribution à la connaissance de l'incidence de la présence de l'ammoniaque et des nitrites sur la chloration des composés azotés testés et d'enregistrer les performances.

L'étude expérimentale a présenté les essais visant la détermination des potentiels de consommation en chlore, l'influence du taux de chloration, le suivi des cinétiques de consommation en chlore, ainsi que l'influence de la concentration initiale du composé étudié.

Les résultats des essais expérimentaux montrent que la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques, bases azotées et acides aminés en présence de l'ammoniaque et des nitrites, est très importante aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées et quelle que soit la variation des différents paramètres.

La présence d'ammoniaque et plus particulièrement la valeur du rapport chlore/  $\text{NH}_4^+$  ainsi que la présence des nitrites peut influencer d'une part la cinétique des réactions de chloration ainsi que la nature et la quantité des sous-produits formés.

Toutefois, la consommation en chlore apparaît comme moins rapide dans l'eau de barrage en présence des nitrites, qui a un effet inhibiteur, ainsi que pour l'ammoniaque en présence des acides aminés.

**Mots clés** : Substances humiques, bases azotées, acides aminés, ammoniaque, nitrites, eau de barrage, chloration.

## ABSTRACT

The objective of our work is to study the reactivity of organic matter in the form of humic substances, nitrogenous bases and amino acids dissolved in Ain Dalia dam water, from the region of Souk Ahras, with respect to chlorine under form of sodium hypochlorite.

In addition, it is to contribute to the knowledge of the incidence of the presence of ammonia and nitrite on the chlorination of the nitrogen compounds tested and to record the performances.

The experimental study presented the tests aimed at determining the potentials of consumption of chlorine, the influence of the rate of chlorination and the monitoring of the kinetics of chlorine consumption, as well as the influence of the initial concentration of the test compounds.

The results of the experimental tests show that the reactivity of chlorine with respect to humic substances, nitrogenous bases and amino acids in the presence of ammonia and nitrite, is very important in both of distilled and mineralized waters and whatever the variation of the different parameters.

The presence of ammonia, and more particularly the value of the chlorine /  $\text{NH}_4^+$  ratio, as well as the presence of the nitrites, can influence on the one hand the kinetics of the chlorination reactions as well as the nature and the quantity of the by-products formed.

However, the consumption of chlorine appears to be less rapid in the dam water in the presence of nitrite, which has an inhibitory effect, as well as for ammonia in the presence of amino acids.

**Key words:** Humic substances, ammonia, nitrogenous bases, amino acids, ammonia, nitrite, dam water, chlorination.

الهدف من هذا الـ هو دراسة تفاعل الكلور المادة العضوية دبالية نيتروجينية وأحماض أمينية في مياه سد عين داليا منطقة سوق أهراس في شكل هيبوكلوريت الصوديوم.

اختبارها العديد من معلمات التفاعل. لمساهمة في معرفة تأثير وجود الأمونيا والنترت على كلورة مركبات النيتروجينية

قدمت الدراسة التجريبية الاختبارات التي تهدف إلى تحديد إمكانات استهلاك الكلور، تأثير معدل الكلور مراقبة حركية استهلاك الكلور، تأثير التركيز الأولي لـ النتروجيني الذي تم .

التجريبية تبين أن تفاعل الكلور فيما يتعلق المواد دبالية، القواعد النيتروجينية والأحماض الأمينية في وجود الأمونيا والنترت، مهم جدا في كل من الماء المقطر ومهما كان تغير

وجود الأمونيا، وعلى الأخص قيمة نسبة الكلور /  $NH_4^+$  وجود النترت قد تؤثر من جهة حركية الكلورة وكذلك طبيعة وكمية من المنتجات الثانوية التي تشكلت.

يبدو أن استهلاك الكلور أقل سرعة في النترت، الذي له تأثير كايح. للأمونيا في وجود الأحماض الأمينية.

**الكلمات المفتاحية:** المواد دبالية ، القواعد النيتروجينية ، الأحماض الأمينية ، الأمونيا ، النترت ،

## NOMENCLATURE

**Abs** : Absorbance en UltraViolet.

**ADN** : Acide désoxyribonucléique.

**ARN** : Acide ribonucléique.

**Tyr** : tyrosine

**Ala** : alanine

**Phé** : phénylalanine

**Cl<sub>2</sub> int** : Chlore introduit.

**Cl<sub>2</sub> cons** : Chlore consommé.

**Cl<sub>2</sub> résid** : Chlore résiduel.

**E %** : Ecart entre les potentiels de consommation en chlore.

**Gua** : Guanine.

**Ura** : Uracile

**P.C.C** : Potentiel de consommation en chlore (mole/mole).

**S.H** : Substances humiques.

**TAC** : Titre alcalimétrique complet (°F).

**TA** : Titre hydrotimétrique (°F).

: Longueur d'onde en UV (nm).

**SUVA** : Spécifique Ultraviolet absorption

**THM** :Trihalométhane

## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Différentes formes de l'azote dans les eaux (Doré, 1989).....	6
Figure 2: Cycle de l'azote (SAGEP, 2006). .....	6
Figure 3: Voies de formation des substances humiques (Stevenson, 1994). .....	9
Figure 4: Structure modèle d'acide humique selon Stevenson 1982 (Zepp et al., 1987).....	10
Figure 5: Spectre UV des acides aminés (De Tapia, 2010). .....	15
Figure 6: Condensation de molécules d'acides aminés conduisant à une protéine (Chevalier, 2006).....	17
Figure 7: De la base au nucléotide (Gautheret, 2012).....	18
Figure 8: Structure de l'ADN de l'ARN (Amzazi, 2006). .....	19
Figure 9: Les hétérocycles aromatiques dérivent du noyau pyrimidine et purine (Denamur, 2015).....	20
Figure 10: Structure de bases puriques (Housset, 2014).....	21
Figure 11: Structure de bases pyrimidiques (Housset, 2014).....	21
Figure 12: Spectre d'absorption dans l'ultra-violet (UV) des bases azotées à pH 7.....	22
Figure 13: Différentes formes du chlore selon le pH de l'eau chlorée. (CSNEJ, 2010) (Saint, 2011).....	33
Figure 14: Relation entre la consommation en chlore et la matière organique de certaines eaux de barrages de L'Est algérien (Achour et al., 2009).....	39
Figure 15: Courbe de « break point » d'une eau naturelle (Rodier, 2009). .....	44
Figure 16: Courbe du « break point » d'une eau naturelle (Rodier, 2009). .....	60
Figure 17: Courbes d'étalonnage pour les chlorures.....	75
Figure 18: Courbes d'étalonnage pour les nitrates.....	76
Figure 19: Courbes d'étalonnage pour le calcium. ....	76
Figure 20 : Courbe d'étalonnage du sodium [Na <sup>+</sup> ]. .....	77
Figure 21: Courbe d'étalonnage du potassium [K <sup>+</sup> ]. .....	78
Figure 22: Courbe d'étalonnage de substance humique en eau d'Ain Dalia.....	78
Figure 23: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution. [SH] = 5 mg/l ; pH = 7 ; Temps = 30 minutes. ....	88
Figure 24: Evolution de la consommation en chlore de substances humiques en fonction de la variation du temps de contact. Chlore introduit = 20 mg/l ; [SH] = 5 mg/l. ....	91
Figure 25: Evolution des potentiels de consommation en chlore en fonction de la variation de la teneur initiale des substances humiques ; Cl <sub>2</sub> introduit = 20 mg/l, Temps = 1h et 24 h. ....	93



Figure 26: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel (Courbe de Break point) pour différentes eaux en présence de SH et ammoniacque pour un temps de 30 minutes. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 27: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel (Courbe de Break point) pour différentes eaux en présence de SH et ammoniacque pour un temps de 24 heures. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 28: Cinétiques de consommation du chlore (SH+ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) dans différentes eaux. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 29: Evolution des absorbances UV en fonction du temps pour les différentes eaux testées en présence de SH+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 30: Evolution de la demande en chlore de SH en fonction de la concentration initiale de SH en eau de barrage Ain Dalia ; T = 1 heure ; [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = 1 mg/l. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 31: Evolution de la demande en chlore de SH en fonction de la concentration initiale de SH en eau de barrage Ain Dalia ; T = 24 heures ; [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = 1 mg/l. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 32: Influence du temps sur la consommation en chlore de SH. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 33: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les eaux de barrage Ain Dalia. [Uracile] = [Guanine] = 20 mg/l ; Temps = 30 minutes. .... 114

Figure 34: Evolution de la consommation en chlore de bases azotées en fonction de la variation du temps de contact. [Uracile] = [Guanine] = 20 mg/l, Chlore introduit = 20 mg/l. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 35: Evolution des potentiels de consommation en chlore en fonction de la variation de la teneur initiale d'uracile et guanine ; [Uracile] = [Guanine] = 20 mg/l, Cl<sub>2</sub> introduit = 20 mg/l, Temps = 24 heures. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 36: Réactions compétitives du chlore sur l'ammoniacque et le composé organique. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 37: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel (Courbe de Break point) en eau Ain Dalia en présence de bases azotées. ... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 38: Cinétiques de consommation du chlore de guanine et uracile en eau de barrage. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 39: Evolution de la demande en chlore de l'uracile et guanine en fonction de la concentration initiale des deux bases azotées en eau de barrage Ain Dalia ;..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 40: Evolution de la demande en chlore de la tyrosine, phénylalanine et l'alanine en fonction de leurs concentration initiale en eau de barrage Ain Dalia ; .....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 41: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel (Courbe de Break point) en eau Ain Dalia en présence de nitrite... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 42: Influence du temps sur la consommation en chlore de l'uracile et guanine. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 43: Evolution de la demande en chlore de la guanine et l'uracile en fonction de la concentration initiale des deux bases azotées en eau de barrage Ain Dalia ;..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 44: Evolution de la demande en chlore de la guanine et l'uracile en fonction de la concentration initiale des deux bases azotées en eau de barrage Ain Dalia ;..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 45: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les eaux de barrage Ain Dalia. [Alanine] = [Tyrosine]= [Phénylalanine] = 20 mg/l ; ..... 141

Figure 46: Influence du temps sur la consommation en chlore d'acides aminés en eau Ain Dalia. [Tyr] = [Phé] = [Ala]= 20 mg/l ; [Cl<sub>2</sub> int] = 20 mg/l. .... 142

Figure 47: Evolution de la demande en chlore de la tyrosine, phénylalanine et l'alanine en fonction de la concentration initiale des trois acides aminés en eau de barrage Ain Dalia. .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 48: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel (Courbe de Break point) en eau Ain Dalia en présence d'acides aminés. ..**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 49: Evolution des sous-produits de la chloration de la phénylalanine, Cl/N = 2 **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 50: Influence du temps sur la consommation en chlore d'acides aminés en eau Ain Dalia. [Tyr] = [Phé] = [Ala] = 20 mg/l; [Cl<sub>2</sub> int] = 20 mg/l ; [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = 1 mg/l.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 51: Evolution de dérivé monochloré en fonction du temps de contact pour différents taux de chloration (Freuze, 2004). .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 52: Evolution de la demande en chlore de la tyrosine, phénylalanine et l'alanine en fonction de la concentration initiale des trois acides aminés en eau de barrage Ain Dalia ; T = 1 heure ;  $[\text{NH}_4^+] = 1 \text{ mg/l}$ . ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 53: Evolution de la demande en chlore de la tyrosine, phénylalanine et l'alanine en fonction de la concentration initiale des trois acides aminés en eau de barrage Ain Dalia ; T = 24 heures ;  $[\text{NH}_4^+] = 1 \text{ mg/l}$ . ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 54: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel (Courbe de Break point) en eau Ain Dalia en présence de nitrite. ; [Tyrosine] = [Phénylalanine] = [Alanine] = 20 mg/l ;  $[\text{NO}_2^-] = 0,5 \text{ mg/l}$  ; T = 30 minutes.... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 55: Influence du temps sur la consommation en chlore des acides aminés. [Ala] = [Tyr] = [Phé] = 20 mg/l ;  $\text{Cl}_2$  introduit = 20 mg/l ;  $[\text{NO}_2^-] = 0,5 \text{ mg/l}$ . .... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 56: Evolution de la demande en chlore de la tyrosine, phénylalanine et l'alanine en fonction de la concentration initiale des trois acides aminés en eau de barrage Ain Dalia ; T = 24 heures ;  $[\text{NO}_2^-] = 0,5 \text{ mg/l}$ . ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 57: Evolution de la demande en chlore de la tyrosine, phénylalanine et l'alanine en fonction de la concentration initiale des trois acides aminés en eau de barrage Ain Dalia ; T = 24 heures ;  $[\text{NO}_2^-] = 0,5 \text{ mg/l}$ . ..... **Erreur ! Signet non défini.**

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Exemples de composés azotés selon leur forme et leur localisation en distinguant, dans l'atmosphère, les gaz (en italique) et les aérosols (en gras) Gaudnik, 2011).....	7
Tableau 2 : Composition élémentaire moyenne des SH (Croué, 1987). .....	10
Tableau 3: Structure des vingt principaux acides aminés (Raisonnier, 2010). .....	12
Tableau 4: Constantes caractéristiques des différents acides aminés (Seve, 2011). .....	14
Tableau 5: Acides aminés contenus dans différents types d'eau (Kasiske et al., 1978). .....	16
Tableau 6 : Proportions des bases principales dans l'ARN et l'ADN d'Escherichia coli (p.100) (Louisot, 1983). .....	19
Tableau 7: Propriétés physiques et chimiques de l'ammoniac (Santé Canada, 2013). .....	23
Tableau 8 : Influence des activités humaines et impact sur la santé de différents niveaux de nitrates dans l'eau (GSE, 2003). .....	25

Tableau 9: Substances humiques dans quelques types d'eaux de surface algériennes. ....	28
Tableau 10 : Variations de la composition nutritive des eaux des différents oueds en Algérie (Helmaoui et al, 2013). ....	29
Tableau 11 : Caractéristiques physiques du chlore gazeux. ....	32
Tableau 12: Variation de la constante d'équilibre $K_i$ de l'acide hypochloreux en fonction de la température (Desjardins, 1997). ....	33
Tableau 13: Pratiques de désinfection en France (SISE-EAUX - 2002). ....	36
Tableau 14: Caractéristiques et réactivité des eaux brutes algériennes vis-à-vis du chlore (Achour et Moussaoui, 1993). ....	39
Tableau 15: Analyses du chlore résiduel sur quelques eaux de consommation d'Alger (Benoufella, 1989). ....	40
Tableau 16: Potentiels de consommation en chlore et formation de sous-produits chlorés des eaux du barrage de l'Est algérien (Achour et al., 2009). ....	40
Tableau 17: Doses de chlore nécessaire à l'oxydation de 1 mg/l des éléments inorganiques (Moles, 2003). ....	46
Tableau 18: Doses de chlore nécessaire à l'oxydation de 1 mg/l des éléments inorganiques (Moles, 2003). ....	61
Tableau 19: Potentiels de réactivité vis-à-vis du chlore de quelques types des eaux de barrage algérien (Achour et al., 2009). ....	66
Tableau 20: Caractéristiques de l'humâtes de sodium (Achour, 2001). ....	72
Tableau 21: Caractéristiques et conditions d'utilisation des électrodes combinées pour les éléments $Ca^{2+}$ , $Cl^-$ et $NO_3^-$ . ....	75
Tableau 22: Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du sodium. ....	77
Tableau 23: Etalonnage de la mesure du potassium [ $K^+$ ]. ....	77
Tableau 24: Principales caractéristiques physico-chimiques des eaux de barrage Ain Dalia. .	80
Tableau 25: Potentiels de consommation en chlore des substances humiques en en eaux de surface. $[SH] = 5$ mg/l ; Chlore introduit = 10 mg/l ; Temps = 24 heures. ....	85
Tableau 26: Potentiels de consommation en chlore par les substances humiques de différents milieux de dilution. ....	87
Tableau 27: Potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence de l'ammoniaque. $[SH] = 5$ mg/l ; $Cl_2$ introduit = 10 mg/l ; $[NH_4^+] = 1$ mg/l ; Temps = 24 heures. ....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

Tableau 28: Potentiels de consommation en chlore des substances humiques en présence de l'ammoniaque. [SH] = 5 mg/l ; Cl <sub>2</sub> introduit = 20 mg/l ; [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 0,5 mg/l ; Temps = 24 heures. ....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 29: Structure et masse molaire des bases puriques et pyrimidiques testées .....	109
Tableau 30: Potentiels de consommation en chlore de Guanine et uracil en en eaux de surface. Chlore introduit = 20 mg/l ; [Ganine] = [Uracile] = 20 mg/l ; Temps = 24. ....	110
Tableau 31: Ecart entre les P.C.C dans l'eau distillée et les eaux de barrage. ....	112
Tableau 32: Potentiels de consommation en chlore des bases azotées en présence de l'ammoniaque. ....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 33: Potentiels de consommation en chlore des bases azotées en présence de nitrites ; [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 0,5 mg/l ; [Uracile] = [Guanine] = 20 mg/l ; Cl <sub>2</sub> introduit = 20 mg/l ; T = 24 heures. ....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 34: Caractéristiques des acides aminés testés (Seve, 2011). ....	136
Tableau 35 : Structure des acides aminés testés (Raisonnier, 2010). ....	136
Tableau 36: Potentiels de consommation en chlore de phénylalanine, tyrosine et alanine en eaux de surface. Chlore introduit = 20 mg/l ; Temps = 24h. ....	137
Tableau 37: Demandes en chlore des acides aminés dans différentes eaux. [Ala] = 1,1210 <sup>-5</sup> mole/l ; [Phé] = 1,21 10 <sup>-5</sup> mole/l ; [Tyr] = 1,10 <sup>-5</sup> mole/l ; Temps = 24 heures, r = 20. (Guergazi, 2006). ....	138
Tableau 38: Potentiels de consommation en chlore de la phénylalanine en eaux minéralisées [Phé] = 20 mg/l ; m = 1 ; Temps = 24 heures (Hellal, 2008). ....	139
Tableau 39: Potentiels de consommation en chlore des acides aminés testés en présence de l'ammoniaque. [Tyr] = [Phé] = [Ala] = 20 mg/l ; Cl <sub>2</sub> introduit = 20 mg/l ; [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] = 1 mg/l ; ....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 40: Potentiels de consommation en chlore des acides aminés testés en présence de nitrite. [Tyr] = [Phé] = [Ala] = 20mg/l ; Cl <sub>2</sub> introduit = 20 mg/l ; [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 0,5 mg/l ; .	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

## Sommaire

RESUME.....	I
ABSTRACT .....	II
.....	III
NOMENCLATURE.....	IV
LISTE DES FIGURES.....	V
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE I : COMPOSES ORGANIQUES ET MINERAUX AZOTES MAJEURS DANS LES EAUX NATURELLES.....	5
I.1. INTRODUCTION : .....	5
I.2. FORMES ET ORIGINES DES COMPOSES AZOTES : .....	5
I.2.1. Formes chimiques et cycle de l'azote .....	6
I.2.2. Origines de la pollution azotée dans les eaux .....	7
I.2.2.1. Substances azotées d'origine naturelle. ....	7
I.2.2.2. Substances azotées d'origine humaine.....	8
I.3. PRINCIPALES CLASSES DE COMPOSES ORGANIQUES AZOTES DANS LES EAUX.....	8
I.3.1. Substances humiques : .....	8
I.3.1.1. Caractérisation .....	8
I.3.1.2. Origine : .....	9
I.3.1.3. Propriétés chimiques et structures .....	10
I.3.2. Acides aminés .....	11
I.3.2.1. Structure et propriétés .....	11

I.3.2.2. Présence des acides aminés dans les eaux naturelles.....	15
I.3.3. Protéines et les peptides .....	16
I.3.3.1. Protéines.....	16
I.3.3.2. Les peptides .....	17
I.3.4. Nucléotides et les acides nucléiques .....	17
I.3.5. Bases puriques et pyrimidiques .....	20
I.4. COMPOSES AZOTES MINERAUX PRESENTS DANS L'EAU .....	22
I.4.1. Ammoniac.....	22
I.4.1.1. Définition .....	22
I.4.1.2. Origine .....	23
I.4.1.3. Effets et nuisances.....	24
I.4.2. Nitrates :.....	24
I.4.2.1. Définition .....	24
I.4.2.2. Origine .....	24
I.4.2.3. Effets et nuisances.....	25
I.4.3. Nitrites : .....	26
I.4.3.1. Définition .....	26
I.4.3.2. Origine .....	26
I.4.3.3. Effets et nuisances.....	26
I.5. COMPOSES AZOTES DANS LES EAUX ALGERIENNES .....	26
I.6. CONCLUSION.....	29
CHAPITRE II : CHLORATION DES COMPOSES ORGANIQUES ET MINERAX AZOTES.....	31
II.1. INTRODUCTION .....	31
II.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHLORE .....	31
II.2.1. Généralités sur la chloration .....	31
II.2.2. Propriétés physiques du chlore .....	31

II.2.3. Propriétés chimiques du chlore.....	32
II.2.3.1. Chlore gazeux .....	32
II.2.3.2. Hypochlorite de sodium.....	34
II.3. PRATIQUE DE LA CHLORATION .....	34
II.3.1. Dosage du chlore .....	35
II.3.2. Pratique de la chloration à travers le monde.....	36
II.3.3. Pratique de la chloration en Algérie .....	37
II. 4. ACTION DESINFECTANTE DU CHLORE .....	41
II.5. ACTION DU CHLORE SUR LES CONSTITUANTS DE L'EAU .....	42
II.5.1. Effet du chlore sur les composés minéraux de l'eau .....	42
II.5.1.1. La composition minérale des eaux .....	42
II.5.2. Interactions chlore/ éléments minéraux .....	43
1. Azote ammoniacal.....	43
2. Ions bromures et iodures .....	45
3. Fer et manganèse.....	45
4. Nitrites et sulfures .....	45
II.5.3. Effet du chlore sur les composés organiques.....	46
II.5.3.1. Action du Chlore sur les substances humiques .....	47
II.5.3.2. Action du Chlore sur les acides aminés.....	48
II.5.3.3. Action du Chlore sur les bases puriques et pyrimidiques.....	48
II.5.4. Effet de la minéralisation des eaux sur la chloration des composés organiques .....	48
II.6. CONCLUSION .....	50
CHAPITRE III : CHLORATION DES COMPOSES MINERAUX ET ORGANIQUES AZOTES ET FACTEURS D'INFLUENCE .....	51
III.1. INTRODUCTION.....	51
III.2. CHLORATION DE COMPOSES ORGANIQUES AZOTES .....	51
III.2.1. Substances humiques.....	51



III.2.2. Acides aminés .....	53
III.2.3. Les bases puriques et pyrimidiques.....	56
III.3. EFFET DU CHLORE SUR LA COMPOSANTE MINERALE AZOTEE DES EAUX	58
III.3.1. Azote ammoniacal.....	58
III.3.2. Nitrites.....	61
III.4. SOUS-PRODUITS DE LA CHLORATION DE COMPOSES AZOTES ET TOXICITE .....	63
III.5. CONCLUSION .....	67

## DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I : CHLORATION DES SUBSTANCES HUMIQUES EN EAUX NATURELLES. EFFET DE L'AMMONIAQUE ET DE NITRITES.....		71
I.1. INTRODUCTION .....		71
I.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE.....		71
I.2.1. Echantillonnage des eaux naturelles testées .....		71
I.2.1.1 Eau distillée.....		71
I.2.1.2 Eau de surface .....		71
I.2.2. Solutions et réactifs.....		72
a) Solution de substances humiques.....		72
b) Solution de chlore .....		72
c) Solution d'ammoniaque.....		73
d) Solution de nitrites .....		73
I.2.3. Méthodes de dosage.....		73
a) Dosage du chlore résiduel .....		73
b) Dosage des paramètres physico-chimiques et organiques des eaux .....		73
I.2.3. Description des essais de chloration .....		79
I.3. RESULTATS ET DISCUSSION .....		80
I.3.1. Qualité physico-chimique des eaux testées.....		80
I.3.1.1. Paramètres physiques.....		81

I.3.1.2. Paramètres minéraux.....	82
I.3.1.3. Paramètres organiques .....	84
I.3.2. Potentiels de consommation en chlore.....	84
a) Résultats des essais .....	84
I.3.3. Influence du taux de chloration (Break point) .....	87
a) Résultats des essais .....	87
b) Discussion des résultats .....	88
I.3.4. Cinétiques de consommation en chlore .....	90
a) Résultats des essais .....	90
b) Discussion des résultats .....	91
I.3.5. Effet de la concentration initiale du SH.....	93
a) Résultats des essais .....	93
b) Discussion des résultats .....	93
I.4. EFFET DE L'AMMONIAQUE SUR LA CHLORATION DU SH .....	94
I.4.1. Potentiels de consommation en chlore.....	94
a) Résultats des essais .....	94
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.2. Influence du taux de chloration.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.3. Cinétiques de consommation en chlore .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.4 Effet de la concentration initiale des SH.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.5. EFFET DES NITRITES SUR LA CHLORATION DE SH.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.5.1. Potentiels de consommation en chlore.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.5.2. Influence du taux de chloration.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.5.3. Cinétiques de la consommation du chlore .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.5.4. Effet de la concentration initiale des acides aminés .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.6. CONCLUSION.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>CHAPITRE II : CHLORATION DE BASES AZOTEES EN EAUX NATURELLES. EFFET DE L'AMMONIAQUE ET DE NITRITES .....</b>	
	<b>108</b>
II.1. INTRODUCTION .....	108
II.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE .....	108
II.2.1. Solutions et réactifs .....	108
a) Solution de bases azotés.....	108
b) Solution de chlore .....	109
II.2.2. Méthodes de dosage.....	109
a) Dosage du chlore résiduel .....	109
II.2.3. Potentiels de consommation en chlore .....	110
a) Résultats des essais .....	110
b) Discussion des résultats .....	110
II.2.4. Influence du taux de chloration .....	114
a) Résultats des essais .....	114
b) Discussion des résultats .....	114
II.2.5. Cinétiques de consommation en chlore .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2.6. Effet de la concentration initiale des bases azotées .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3. EFFET DE L'AMMONIAQUE SUR LA CHLORATION DE BASES AZOTES	
.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.1. Potentiels de consommation en chlore .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.2. Influence du taux de chloration .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.3. Cinétiques de consommation en chlore .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4. EFFET DES NITRITES SUR LA CHLORATION DES BASES AZOTES.....	<b>Erreur !</b>
<b>Signet non défini.</b>	
II.4.1. Potentiels de consommation en chlore .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.2. Influence du taux de chloration .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4. 3. Cinétiques de consommation en chlore .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.4. Effet de la concentration initiale des bases azotées .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.5. CONCLUSION .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
CHAPITRE III : CHLORATION DES ACIDES AMINES EN EAUX NATURELLES.	
EFFET DE L'AMMONIAQUE ET DE NITRITES .....	135
III.1. INTRODUCTION.....	135
III.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE .....	135
III.2.1. Solutions et réactifs .....	135
a) Solution d'acides aminés.....	135
b) Solution de chlore .....	136
III.2.2. Potentiels de consommation en chlore .....	137
a) Résultats des essais .....	137
b) Discussion des résultats .....	137
III.2.3. Influence du taux de chloration .....	140
a) Résultats des essais .....	140
b) Discussion des résultats .....	141
III.2.4. Cinétiques de consommation en chlore.....	142
a) Résultats des essais .....	142
b) Discussion des résultats .....	142
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3. EFFET DE L'AMMONIAQUE SUR LA CHLORATION DES ACIDES AMINES	
.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.1. Potentiels de consommation en chlore .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.2. Influence du taux de chloration .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.3. Cinétiques de consommation en chlore.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.4 Effet de la concentration initiale des acides aminés.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4. EFFET DES NITRITES SUR LA CHLORATION DES ACIDES AMINES .....	<b>Erreur !</b>
<b>Signet non défini.</b>	
III.4.1. Potentiels de consommation en chlore .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.2. Influence du taux de chloration .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.3. Cinétiques de consommation en chlore.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.4. Effet de la concentration initiale des acides aminés.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Résultats des essais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Discussion des résultats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.5. CONCLUSION .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
CNCLUSION GENERALE.....	171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	175

## INTRODUCTION GENERALE

Afin de faire face aux besoins croissants en eau des populations, de l'agriculture et de l'industrie, les eaux de surface sont de plus en plus mobilisées par la construction de barrages. Si les eaux de nappes ne nécessitaient par le passé qu'un simple traitement de désinfection, il n'en est pas toujours ainsi actuellement. Quant aux eaux de surface, elles ne sont rendues potables que par des traitements longs et coûteux (Achour, 2001).

En effet, ces dernières sont vulnérables face aux diverses pollutions et sont souvent de qualité médiocre et très variable.

Les eaux de surface contiennent des concentrations très différentes de nombreux composés organiques et minéraux, dissous et en suspension ainsi que divers microorganismes qui peuvent être pathogènes. Il est donc indispensable de les traiter avant toute utilisation. Parmi les procédés physico-chimiques destinés au traitement des eaux naturelles, la chloration peut être utilisée en tête de station (pré chloration) et/ou en étape finale de désinfection avant distribution (postchloration) (Degremont, 2005).

Les eaux naturelles et en particulier les eaux de surface contiennent des concentrations variables en substances humiques. Ces molécules organiques proviennent de la dégradation biologique et d'oxydation chimique de la matière végétale et des détritux animaux (Thurman, 1985). Les substances humiques sont constituées de trois types de produits, les acides humiques, les acides fulviques et l'humine, tous trois définis sur des bases uniquement méthodologiques (Andreux et Murtier-Lamy, 1994). Ce sont des colorants naturels de l'eau qui tiennent une part non négligeable des matières organiques dissoutes, (Achour, 2001).

De même, les bases azotées (puriques et pyrimidiques), sont des molécules qui font partie des nucléotides, qui sont eux-mêmes des éléments de l'ARN et de l'ADN. Bien que la plupart de ces composés soient présents à de faibles concentrations, beaucoup d'entre eux soulèvent de considérables préoccupations toxicologiques et écotoxicologiques, en particulier lorsqu'ils sont présents en tant que composants de mélanges complexes.

Depuis plusieurs années, on constate une croissance de la pollution azotée dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Cette pollution se révèle indésirable, notamment pour la production d'eau alimentaire et de nombreux travaux se sont intéressés à cette catégorie de polluants.

La contribution des acides aminés à l'azote organique peut être attribuée à leur intervention dans la structure des protéines et celle des substances humiques. Les acides aminés peuvent représenter 20 à 40 % de l'azote organique des eaux de surface alors qu'ils représentent environ 5% de l'azote organique lorsqu'ils sont libres (Alouini et Seux, 1987).

La désinfection est l'opération qui a pour objectif de produire une eau « potable » (destinée à la consommation humaine) qui soit exempte de germes pathogènes (Moles, 2007). Elle consiste à éliminer les micro-organismes pathogènes ainsi qu'une partie de la pollution organique et minérale (Kemmer, 1984 ; Desjardins, 1997).

En Algérie, la chloration est à ce jour quasiment le seul procédé de désinfection appliqué. Le chlore est encore considéré comme le désinfectant le plus sûr, dont la mise en œuvre est simple et permettant un résiduel de chlore au cours de la distribution (Achour et Chabbi, 2014).

A travers le monde, le chlore reste l'un des désinfectants les plus couramment utilisés dans le traitement de l'eau en raison de son faible coût, facilité d'utilisation et surtout sa grande efficacité à tuer les microbes. Cependant, le chlore réagit également avec la matière organique naturelle (MON) et les bromures / iodures / nitrites présents dans l'eau, conduisant à la formation de trihalométhanes (THM), les acides haloacétiques (AHA), halonitromethanes (HNM) et d'autres sous-produits de désinfection (Sadiq et Rodriguez, 2004 ; Hu et al, 2010b).

Cependant, l'emploi du chlore qui possède un pouvoir oxydant important peut mener à des réactions secondaires avec certaines catégories de matières organiques de l'eau et notamment les substances humiques (Dore, 1989 ; Croué et al, 2000). Ces matières organiques naturelles constituent la majeure partie de la charge organique des eaux superficielles. De plus, elles sont représentées généralement comme des substances polyphénoliques sur lesquelles s'imbriquent de nombreux groupements chimiques (Stevenson, 1994 ; Thurman, 1985). Ces substances présentent une réactivité importante vis-à-vis du chlore et peuvent générer des sous-produits



organohalogénés dont les trihalométhanes en concentrations non négligeables dans les eaux traitées (Croué, 1987; Legube et al, 1990 ; Achour et Guergazi, 2002).

L'intervention de la composante minérale des eaux rend le schéma des réactions de chloration des eaux plus complexe. Parmi les réactions les plus étudiées, il faut citer celles de l'ammoniaque avec le chlore et la mise en évidence du phénomène du «break point» après l'ajout de doses croissantes de chlore à une eau (Martin, 1979 ; White, 1992).

Le nitrite est ubiquitaire et présent dans l'eau de surface, très instable espèce d'azote inorganique par rapport à l'ammoniac ou le nitrate (Hong et al., 2013). Il peut encore s'accumuler à des niveaux appréciables (par exemple, jusqu'à 2 mg N/l) dans les régions déficientes en oxygène et pendant les saisons froides lorsque l'activité de comburants nitrites (par exemple Nitrobacter) est lente (Shan et al., 2012).

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est d'étudier la réactivité de la matière organique sous forme de substances humiques, bases azotées et acides aminés dissoutes dans des eaux de barrage d'Ain Dalia de la région de Souk Ahras vis-à-vis du chlore sous forme d'hypochlorite de sodium.

L'effet de l'ammoniaque et des nitrites sera particulièrement examiné au cours de ces réactions.

La présente thèse est structurée en deux parties, chacune constituée de trois chapitres. La première partie est une étude bibliographique et la seconde une étude expérimentale.

La première partie présente les composés organiques et minéraux azotés majeurs dans les eaux naturelles, les classes de ces composés susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles, en donnant un état des connaissances sur les substances humiques, les acides aminés et les bases azotées à savoir les bases puriques et pyrimidiques ainsi que les différentes formes d'azote minéral. Après cela, seront décrites les propriétés physiques et chimiques du chlore, la mise en œuvre de la chloration des eaux naturelles, ainsi que son effet sur les constituants de l'eau, en particulier les éléments minéraux tels que l'ammoniaque et la matière organique aquatique. Ensuite, on présentera l'action du chlore sur la matière minérale et organique azotée des eaux naturelles (en insistant sur les substances humiques, acides aminés, bases azotées), les travaux

qui mettent en évidence différents facteurs qui influencent l'efficacité de la chloration de ces composés et ses effets sur la santé publique.

La seconde partie de la thèse est consacrée aux essais expérimentaux réalisés dans le cadre de ce travail, aux résultats obtenus et à leur interprétation.

Les trois chapitres expérimentaux auront pour objectif de présenter respectivement la réactivité d'un type de substance organique (substances humiques, bases azotées et acides aminés) à l'égard du chlore dans différentes eaux (eau distillée et eau du barrage d'Ain Dalia), en absence puis en présence d'azote ammoniacal et des nitrites. Dans un premier temps, les procédures expérimentales de préparation des solutions de composés testés, de leurs milieux de dilution (eau distillée et eau de barrage), les méthodes de dosage et le déroulement des essais de chloration seront décrites.

**PREMIERE PARTIE : ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## CHAPITRE I : COMPOSES ORGANIQUES ET MINERAUX AZOTES MAJEURS DANS LES EAUX NATURELLES

### I.1. INTRODUCTION :

L'appréciation de la qualité des eaux se base sur la mesure de paramètres physico-chimiques et chimiques ainsi que sur la présence ou l'absence d'organismes et de micro-organismes aquatiques, indicateurs d'une plus ou moins bonne qualité de l'eau (IBGE, 2005).

Des études récentes ont mis en évidence que certaines classes de composés organiques comme les substances humiques, les acides aminés, les sucres et les bases azotées jouaient un rôle non négligeable dans l'évaluation de la qualité bactériologique de l'eau en réseau de distribution, du fait de leur bonne aptitude à la biodégradation ou de leur forte demande en chlore (Dossier-Berne et al., 1996). En contrepartie, le chlore présente l'inconvénient de réagir avec la matière organique des eaux en induisant la formation des composés organohalogénés à toxicité chronique (Rook, 1974).

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'étude de différentes classes de composés azotés présentes dans les eaux naturelles. Nous insisterons sur ceux organiques et minérales dont l'origine est naturelle. Ensuite, nous examinerons différentes catégories de matières organiques azotés (bases azotées puriques et pyrimidiques, acides aminés et substances humiques), en présentant plus particulièrement leurs propriétés physiques et chimiques.

### I.2. FORMES ET ORIGINES DES COMPOSES AZOTES :

L'azote (symbole N, numéro atomique 7) constitue, sous forme de diazote N<sub>2</sub>, 78% des gaz contenus dans l'atmosphère terrestre. Il a été découvert en 1772 par Rutherford qui lui donna son nom anglais nitrogen du grec: producteur de nitre. Le nom français azote est donné plus tard à partir du grec: vital ('a-zote' donc signifiant étymologiquement défavorable à la vie, en référence à son caractère inerte par comparaison avec l'oxygène). De masse atomique 14,007, l'azote naturel correspond en réalité à un mélange de deux isotopes stables : <sup>14</sup>N (99,63 %) et <sup>15</sup>N (0,37 %) (Quéguiner, 2013).

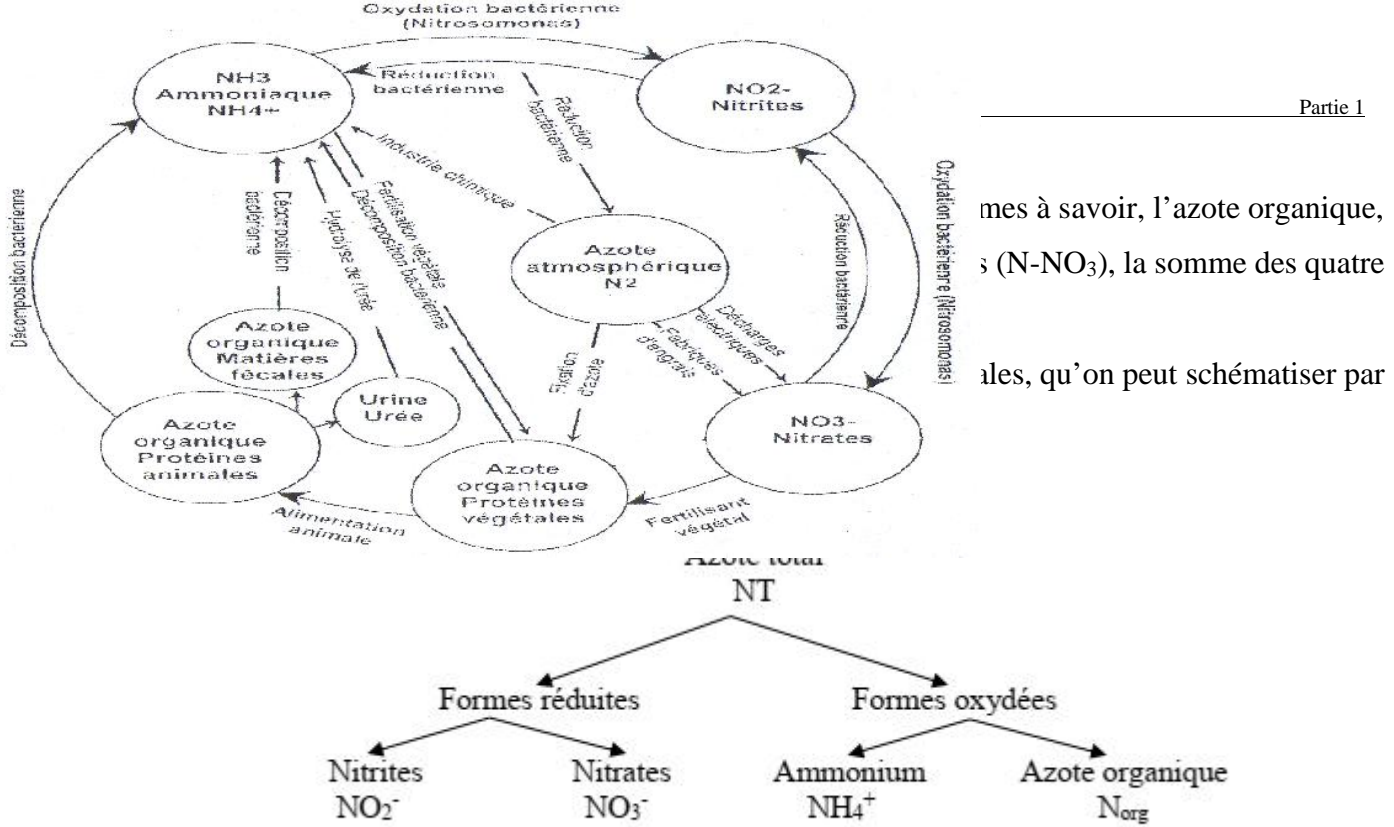


Figure 1: Différentes formes de l'azote dans les eaux (Doré, 1989).

### I.2.1. Formes chimiques et cycle de l'azote

Le cycle de l'azote est un cycle biogéochimique complexe, dont l'essentiel des entrées dans la biosphère est constitué par la fixation biologique. Au sein de la biosphère, diverses réactions transforment l'azote minéral (nitrate ou ammonium) en azote organique (protéines, acides aminés, urée, acide uréique...) : on parle d'immobilisation ou d'organisation. Inversement, l'azote organique est transformé en azote minéral : on parle de minéralisation (Corpen, 2006).

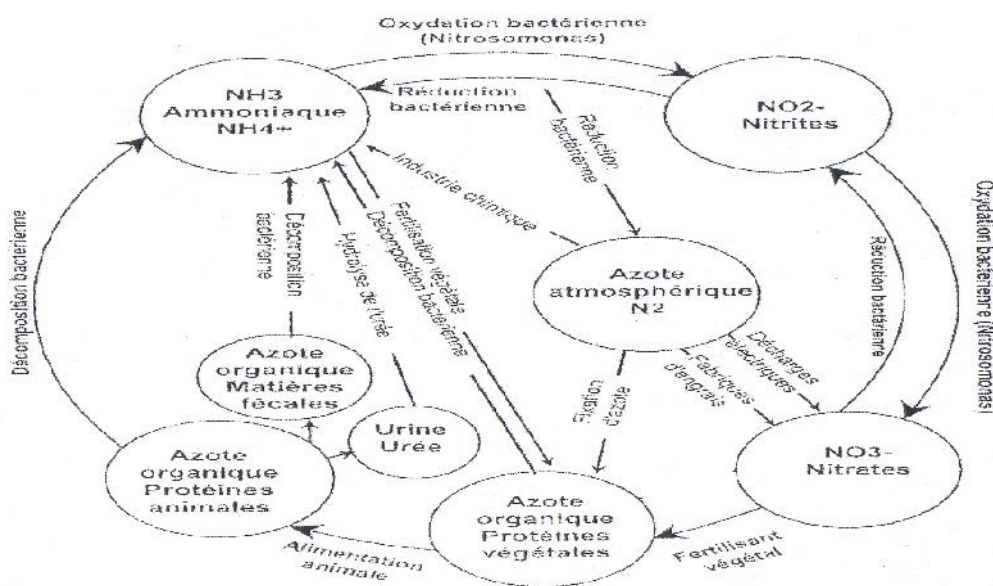


Figure 2: Cycle de l'azote (SAGEP, 2006).

Les différentes formes azotées sont réparties dans trois compartiments principaux constitués par l'atmosphère, le sol et l'eau associée et la biomasse (Tableau 1).

**Tableau 1: Exemples de composés azotés selon leur forme et leur localisation en distinguant, dans l'atmosphère, les gaz (en italique) et les aérosols (en gras) Gaudnik, 2011).**

Compartiment	Forme	Exemple de composés azotés	
Atmosphère	Non réactive	$N_2$ (diazote)	
	Réactive	oxydée	<i>NO</i> (monoxyde d'azote)
			<i>NO<sub>2</sub></i> (dioxyde d'azote)
		minérale	<i>N<sub>2</sub>O</i> (protoxyde d'azote)
			<i>HNO<sub>2</sub></i> (acide nitreux) <i>HNO<sub>3</sub></i> (acide nitrique)
totale	<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b> (nitrate d'ammonium)		
	réduite	<b>NH<sub>3</sub></b> (ammoniac) <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> (ammonium)	
organique		Amines, urée, acides aminés, protéines	
Terrestre Aquatique	Réactive	oxydée	<i>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></i> (nitrite) <i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i> (nitrate)
		réduite	<i>NH<sub>3</sub></i> <i>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>
Végétation	organique	Matière fraîche et sèche, humus Urée, acide urique, acides aminés, bases acides nucléiques	

## I.2.2. Origines de la pollution azotée dans les eaux

### I.2.2.1. Substances azotées d'origine naturelle.

L'azote présent dans l'eau peut avoir un caractère organique ou minéral. L'azote organique est principalement constitué par des composés tels que des protéines, des polypeptides, des acides aminés, de l'urée. Le plus souvent ces produits ne se retrouvent qu'à de très faibles concentrations. Quant à l'azote minéral (ammoniacque, nitrates, nitrites), il constitue dans les eaux naturelles la majeure partie de l'azote total ou azote global (Rodier, 2009).

Il est important de noter que la dégradation des composés organiques azotés par les microorganismes contenus dans les eaux produit l'azote ammoniacal. Ce dernier s'oxyde graduellement en nitrites et en nitrates (Tardat-Henry, 1984).

### ***I.2.2.2. Substances azotées d'origine humaine.***

Plusieurs produits azotés sont rejetés dans les eaux naturelles. Ils résultent des activités domestiques, agricoles et industrielles, tels les produits phytosanitaires et pharmaceutiques, engrais, colorants, détergents, etc. (Doré, 1989).

L'ammoniaque, résidu de la décomposition de déchets organiques azotés, provient généralement des rejets d'effluents industriels et d'eaux usées insuffisamment épurées. Les nitrates, présents surtout dans les eaux souterraines, sont souvent liés aux activités agricoles à cause de l'accroissement de l'utilisation des engrais ; ils atteignent les nappes par infiltration dans les sols. Les nitrites représentent un stade intermédiaire assez fugace de l'oxydation des composés azotés et leur concentration dans les eaux reste en général assez faible (Houel et al., 1982 ; Rejsek, 2002). L'azote organique rassemble, quant à lui, des composés d'origines diverses : pesticides ou herbicides provenant d'épandages, protéines ou acides aminés provenant des eaux résiduaires et de la dégradation d'algues et de bactéries, antibiotiques, tensioactifs, vitamines, etc. (Houel et al., 1982).

## **I.3. PRINCIPALES CLASSES DE COMPOSES ORGANIQUES AZOTES DANS LES EAUX.**

### **I.3.1. Substances humiques :**

#### ***I.3.1.1. Caractérisation***

Les substances humiques (SH) sont des composés organiques résultant de la transformation physique, chimique et microbiologique des résidus végétaux et animaux. Elles se retrouvent sous forme de macromolécules carbonées hétérogènes et complexes dans tous les écosystèmes au niveau des sols ainsi que des sédiments, des eaux de surface et des lixiviats de décharges. Elles sont issues de processus d'humification différents, générant ainsi des molécules variables et complexes composées principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de groupements fonctionnels (COOH, OH, C=O) (Tahiri et al., 2014).

Les substances humiques sont des composés organiques naturels de type macromoléculaire. Elles représentent la fraction la plus importante des eaux naturelles, soit 40 à 60% de carbone organique dissous (COD) et parfois 90% dans certaines eaux très colorées (Thurman, 1985 ; Legube et al., 1990).

Elles sont considérées comme réfractaires à la biodégradation mais responsables d'une part notable de la demande en chlore à court et à long terme.

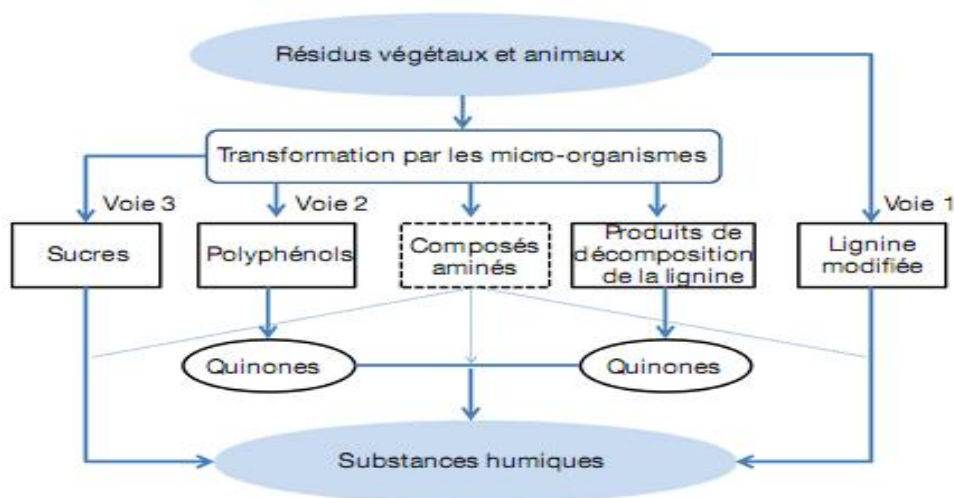
La majeure partie des acides hydrophobes, en tout cas pour les eaux douces, est composée d'acides humiques (insolubles à  $\text{pH} < 2$ , minoritaires) et d'acides fulviques (solubles à tous les  $\text{pH}$ , majoritaires), regroupés sous le terme de substances humiques. Ces composés sont des macromolécules amphiphiles de poids moléculaire supérieur à 500 Da (1 Dalton (Da) = 1  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) présents sous forme de mélange hétérogène.

Les substances humiques sont souvent considérées comme la portion de la MOD la plus influente sur le transport et le comportement des polluants organiques et inorganiques (Pan et al. 2008).

### *1.3.1.2. Origine :*

Les substances humiques proviennent vraisemblablement de la polymérisation de molécules organiques issues elles-mêmes de lyses et d'exsudats cellulaires et des résidus organiques frais d'origine animale et végétale déposés à la surface du sol ou enfouis (Lemarchand, 1981 ; Thurman, 1985).

La formation des substances humiques reste un des aspects les moins compris de la chimie de l'humus. Plusieurs théories coexistent quant à l'origine des substances humiques impliquant une origine végétale par la dégradation des tissus lignifiés et une origine microbienne par la décomposition des autres résidus organiques (Flaig, 1964). Les principales voies de synthèse mettent en cause la lignine, les composés phénoliques de diverses origines, les polysaccharides et leur biodégradabilité relative pour expliquer la formation biochimique des substances humiques (figure 3). Ces résidus organiques subissent de profondes transformations et ne ressemblent plus à leur structure d'origine (Eyheraguibel, 2004).



**Figure 3: Voies de formation des substances humiques (Stevenson, 1994).**



### I.3.1.3. Propriétés chimiques et structures

Les substances humiques dans les eaux naturelles sont des macromolécules chargées négativement (Kim et al., 1989).

Elles sont généralement divisées en acides humiques et en acides fulviques. Ces derniers sont plus solubles et représentent 80 à 85 % de SH des eaux naturelles (Thurman, 1985). Parmi les modèles proposés pour identifier la structure de ces composés organiques celui de Stevenson présenté sur la figure 4.

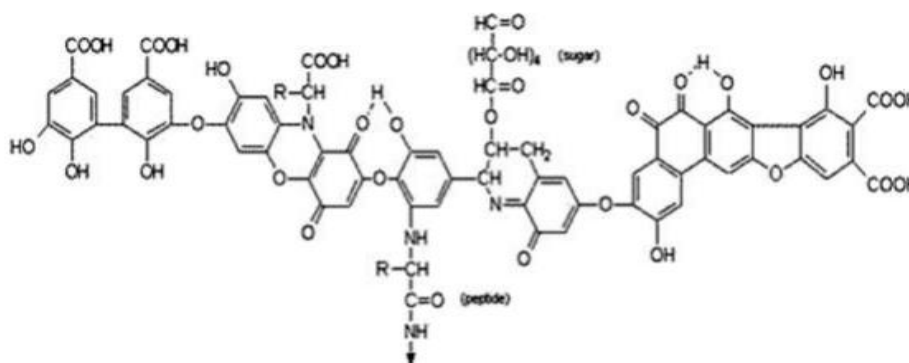


Figure 4: Structure modèle d'acide humique selon Stevenson 1982 (Zepp et al., 1987).

La composition élémentaire moyenne des substances humiques est représentée sur le tableau 2.

Tableau 2 : Composition élémentaire moyenne des SH (Croué, 1987).

Composition chimique%	C%	O%	H%	N%	S%	P%
Substances humiques	40 - 60	30 - 50	4 - 7	0.5 - 2	< 1	< 1

Cette composition élémentaire dépend du milieu aquatique et des saisons et est fonction aussi de la méthode d'isolation. (Croué, 1987 ; Lemarchand, 1981).

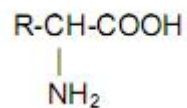
Ce sont des macromolécules naturelles ayant la possibilité de dégrader la qualité organoleptique des eaux et d'engendrer d'autres problèmes liés essentiellement à la formation de composés organohalogénés potentiellement toxiques (Le Curieux et al., 1996 ; Achour et Moussaoui, 1993).

## I.3.2. Acides aminés

### I.3.2.1. Structure et propriétés

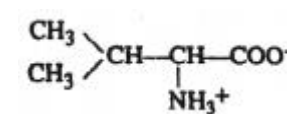
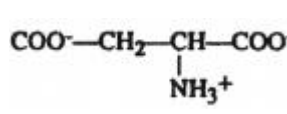
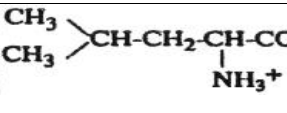
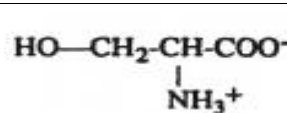
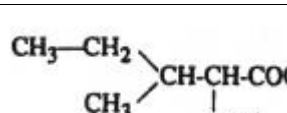
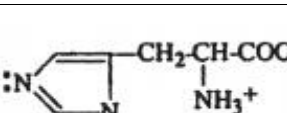
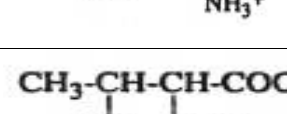
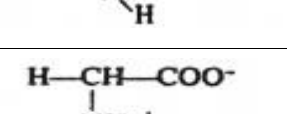
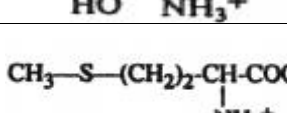
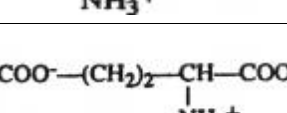
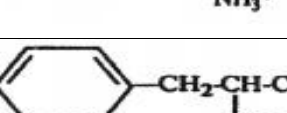
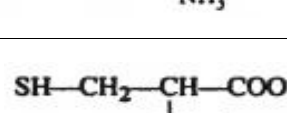
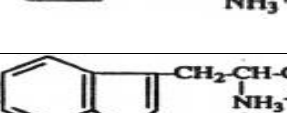
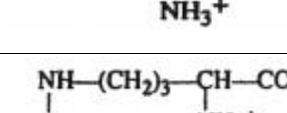
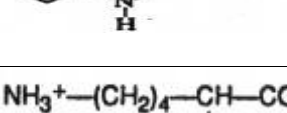
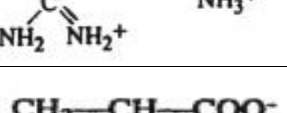
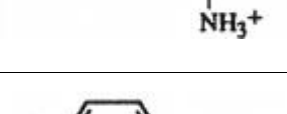
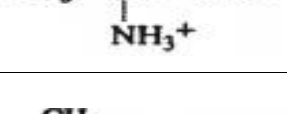
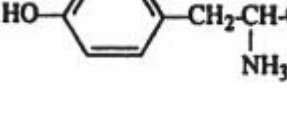
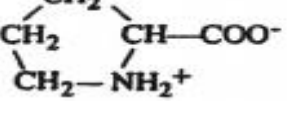
Un acide aminé ou aminoacide est un composé comportant toujours une chaîne carbonée plus ou moins longue, une fonction acide carboxylique (-COOH) et une amine qui, à une exception près, est une amine primaire (-NH<sub>2</sub>). Dans les acides aminés naturels, qui constituent les peptides et protéines, ces deux fonctions sont supportées par le même carbone, noté carbone α, d'où le terme d'acides aminés.

Les 20 acides aminés naturels se distinguent entre eux par la structure de R qui est nommé radical ou chaîne latérale. R peut être un radical purement hydrocarboné ou comporter un groupement fonctionnel. (Fisher et Arnold, 2001, Chevalier, 2006). La formule générale est donc:

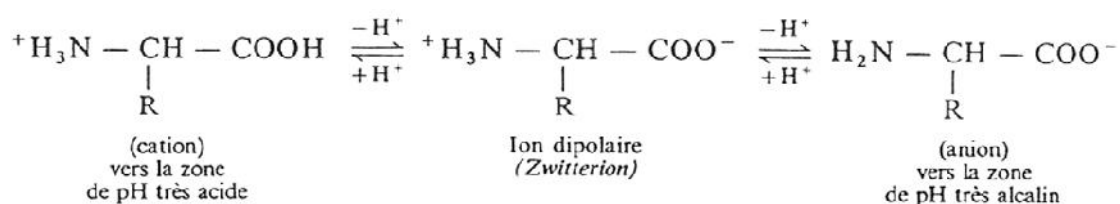


Les acides aminés susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3: Structure des vingt principaux acides aminés (Raisonnier, 2010).

Noms	Structures	Noms	Structures
Valine		Acide aspartique	
Leucine		Sérine	
Isoleucine		Histidine	
Thréonine		Glycine	
Méthionine		Acide glutamique	
Phénylalanine		Cystéine	
Tryptophane		Arginine	
Lysine		Alanine	
Tyrosine		proline	
Asparagines		Glutamine	

Les acides aminés sont des molécules amphotères: Ils peuvent agir comme des acides et comme des bases.



Les acides aminés existent à l'état de zwitterions, c'est-à-dire qu'ils peuvent contenir des charges positives et négatives par leurs groupement carboxylique chargé négativement et aminé, chargé positivement et par les groupements ionisables de leurs chaînes latérales (Seve, 2011).

La présence dans la même molécule d'au moins deux groupements fonctionnels antagonistes, l'un acide:  $-\text{COOH}$ , l'autre basique:  $-\text{NH}_2$ , donne des propriétés très particulières aux acides aminés.

La forme acide du groupement acide carboxylique est  $-\text{COOH}$ , sa forme basique est  $-\text{COO}^-$ . La forme acide du groupement amine est  $-\text{NH}_3^+$  sa forme basique est  $-\text{NH}_2$ .

Rappel un groupement est d'autant plus acide donc perd plus facilement son proton que son  $\text{pK}_a$  est faible. Pour les acides aminés c'est le groupement  $-\text{COOH}$  qui est le plus fort ( $\text{pK}_a \approx 2$ ), le groupement  $-\text{NH}_3^+$  est un acide très faible ( $\text{pK}_a \approx 9$ ).

Le passage d'un milieu très acide à un milieu très basique par augmentation progressive du pH provoque le passage de la forme cationique à la forme d'amphion puis à la forme anionique. Il existe donc, pour chaque acide aminé, une valeur du pH pour laquelle l'amphion est majoritaire et sa concentration maximale, la charge nette globale de l'acide aminé est donc nulle. Ce pH particulier, compris entre  $\text{pK}_{a1}$  et  $\text{pK}_{a2}$ , est appelé point isoélectrique ; il se note  $\text{pH}_i$ . Il est caractéristique de chaque acide aminé (Chevalier, 2006).

**Tableau 4: Constantes caractéristiques des différents acides aminés (Seve, 2011).**

Nom	Code	pKa du COOH	pKa du NH <sub>3</sub>	Poids Moléculaire	pH <sub>I</sub>
Alanine	ALA	2,3	9,7	89,09	6
Arginine	ARG	2,2	9,0	174,20	11.15
Asparagine	ASN	2,0	8,8	132,12	5.41
Acide Aspartique	ASP	2,1	9,8	133,10	2.77
Cystéine	CYS	1,8	10,8	121,15	5.03
Glutamine	GLN	2,2	9,1	146,15	5.65
Acide Glutamique	GLU	2,2	9,7	147,13	3.22
Glycine	GLY	2,3	9,6	75,07	5.97
Histidine	HIS	1,8	9,2	155,16	7.47
Isoleucine	ILE	2,4	9,7	131,17	5.94
Leucine	LEU	2,4	9,6	131,17	5.98
Lysine	LYS	2,2	9,0	146,19	9.59
Méthionine	MET	2,3	9,2	149,21	5.74
Phénylalanine	PHE	1,8	9,1	165,19	5.48
Proline	PRO	2,0	10,6	115,13	6.30
Sérine	SER	2,2	9,2	105,09	5.68
Thréonine	THR	2,6	10,4	119,12	5.64
Tryptophane	TRP	2,4	9,4	204,23	5.89
Tyrosine	TYR	2,2	9,1	181,19	5.66
Valine	VAL	2,3	9,6	117,15	5.96

Tous les acides aminés présentent une absorption importante aux longueurs d'onde inférieures à 230 nm. Les acides aminés aromatiques absorbent à 270-280 nm (TRP 278-280 nm, TYR 275 nm à pH acide et 280 nm à pH > 10) (CUQ, 2006).

La figure 5 nous montre l'absorbance en U.V des acides aminés (phénylalanine, tyrosine et tryptophane).

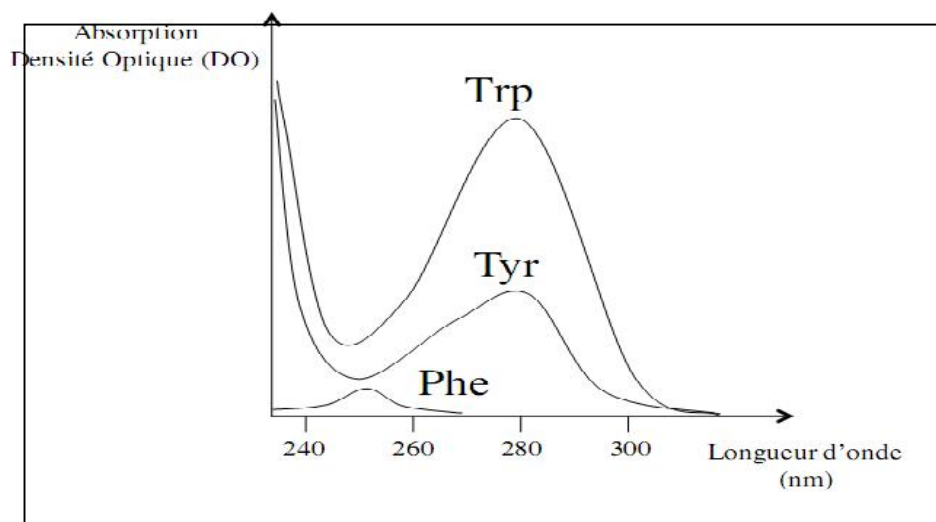


Figure 5: Spectre UV des acides aminés (De Tapia, 2010).

### *1.3.2.2. Présence des acides aminés dans les eaux naturelles*

Bien que présents en faibles concentrations dans les eaux de surface, les acides aminés libres et combinés sont retrouvés à toutes les étapes de traitement de l'eau potable (Le Cloirec, 1984 ; Scully et al, 1988 ; Berne et al ; 1994).

Ils représentent une part importante des composés organiques azotés solubles et biodégradables.

Les acides aminés constituent une source potentielle d'azote importante dans le processus du développement des phytoplanctons, assimilés ou relargués par certaines cellules vivantes et bactéries. Les acides aminés sont susceptibles de subir des variations de leur nature en fonction du milieu et des saisons. On peut cependant noter leur présence à des concentrations de 10 à 100  $\mu\text{g}/\text{l}$  pour une vingtaine d'acides aminés (Malleval, 1982 ; Le Cloirec et al., 1983).

Les acides aminés totaux, présents à de faibles concentrations, soit de 1 à 3 % du carbone organique dissous (COD), constituerait une fraction importante de la demande en chlore des eaux traitées (Jadas-Hécart, 1989 ; Hureiki et al., 1994). De plus, des travaux réalisés par Hureiki et al, (1994) ont montré que certains acides aminés retrouvés dans les eaux de surface sont fortement précurseurs de composés organohalogénés.

La bibliographie souligne la prédominance dans les eaux de rivière de la glycine, de l'alanine et de l'acide aspartique (Thurman et Malcolm, 1989 ; Hureiki et al., 1996).

Pour les acides aminés totaux (libres et combinés aux SH ou aux protéines), leurs concentrations varient de 50 à 1000  $\mu\text{g}/1$  de carbone, plus importantes durant les périodes d'hiver et de printemps dans les rivières et les lacs.

A Sainte Rose, au Québec, les teneurs sont relativement stables (117 à 141  $\mu\text{g C}/1$ ) et sont caractéristiques d'eaux de rivières eutrophes (Hureiki et al., 1996)

Dans les eaux brutes de l'usine de Méry-Sur-Oise, en France, les concentrations s'échelonnent entre 100 et 260  $\mu\text{g C}/1$  (Dossier-Berne et al., 1996)

En Algérie dans les eaux de l'oued Mazafran, les acides aminés ont été identifiés à des teneurs de l'ordre de 100  $\mu\text{g}/1$  (Benoufella, 1989).

Kasiske et al (1978), après une étude très détaillée sur les identifications qualitatives et quantitatives de ces molécules dans différents types d'eaux, a situé leurs concentrations au niveau de quelque  $\mu\text{g}/1$  comme le montre le tableau ci-dessous (tableau 5).

**Tableau 5: Acides aminés contenus dans différents types d'eau (Kasiske et al., 1978).**

Acides aminés (n mol/l)	ASn	Ser	Cln	Chy	Ala	Leu	Phé	Lys
Eau potable	5	10	5	10	5	2.5	5	-
Eau de rivière	20	4	30	60	10	2.5	5	-
Eau souterraine	1	15	5	20	5	2.5	-	-
Eau usée	20	40	10	40	5	2.5	5	10

### **I.3.3. Protéines et les peptides**

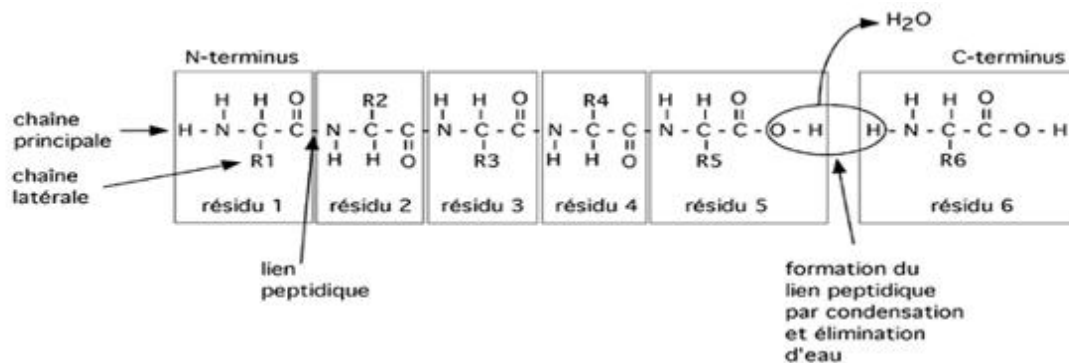
#### ***I.3.3.1. Protéines***

Les protéines, macromolécules complexes qualifiables de bio-polymères, sont les plus abondantes des molécules organiques des cellules et constituent souvent plus de 50% du poids sec des êtres vivants (Cuq, 2006).

Les protéines sont constituées d'acides aminés condensés les uns à la suite des autres (figure 6), ces acides aminés constituant les protéines sont au nombre de vingt. Les chaînes d'acides aminés de masse moléculaire inférieure à 10000 daltons sont des peptides.

Les protéines sont les molécules actives de l'organisme: chacune d'elles remplit une fonction dans la vie de l'organisme (Raisonnier, 2010).

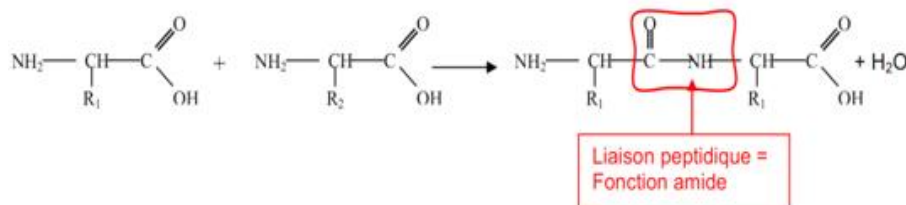
Dans les eaux naturelles, les protéines représentent 17 à 50 % de la matière azotée d'origine naturelle, elles résultent essentiellement de la décomposition des cellules vivantes après la mort.



**Figure 6: Condensation de molécules d'acides aminés conduisant à une protéine (Chevalier, 2006).**

### I.3.3.2. Les peptides

Un peptide est une molécule résultant de la condensation d'acides aminés liés les uns aux autres par des liaisons peptidiques. Cette liaison résulte de la réaction entre la fonction  $-\text{COOH}$  du 1<sup>er</sup> acide aminé et la fonction  $-\text{NH}$  du 2<sup>ème</sup> acide aminé avec élimination d'eau.



Dans les peptides le nombre d'acide aminé est  $< 100$ , un petit peptide (AA $<10$ ) est un oligopeptide, dans les protéines, qui sont des polypeptides, le nombre d'AA est  $< 100$  (Chevalier, 2006).

### I.3.4. Nucléotides et les acides nucléiques

Un nucléotide est un nucléoside lié à un ou plusieurs groupes phosphate par une liaison ester, alors que l'unité formée d'une base liée à un sucre est appelée nucléoside. Les 4 nucléosides de



l'ARN sont adénosine, guanosine, cytidine, uridine. Ceux de l'ADN sont désoxyadénosine, désoxyguanosine, désoxycytidine, thymidine (Denamur, 2015).

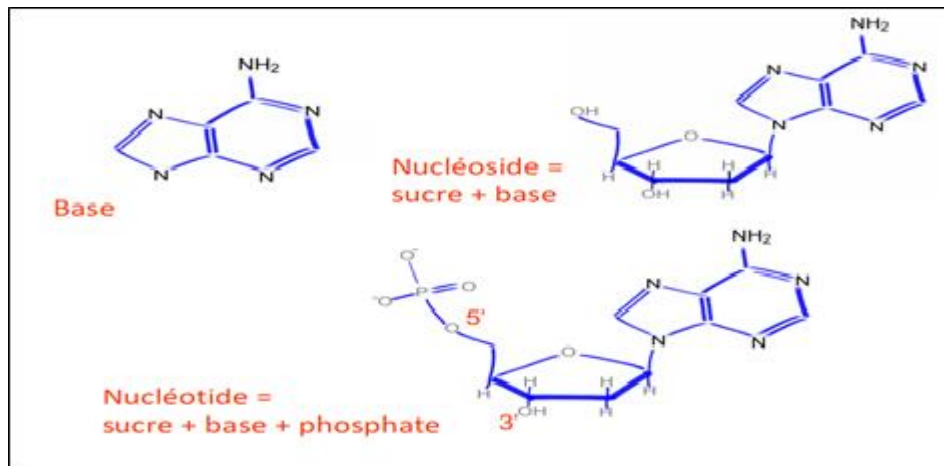


Figure 7: De la base au nucléotide (Gautheret, 2012).

Les acides nucléiques sont les porteurs de l'information génétique. On en distingue 2 types :

- ADN : Acide désoxyribonucléique
- ARN : Acide ribonucléique

Ce sont des polymères linéaires faits d'unités similaires connectées entre elles. Chaque unité monomérique est composée de 3 constituants : sucre, phosphate, base. La séquence des bases caractérise un acide nucléique et représente une forme d'information linéaire.

La chaîne des sucres liés par les liaisons phosphodiester représente le squelette de l'acide nucléique. Sur ce squelette sont fixées les bases : puriques, dérivant d'un noyau purine (Adénine, Guanine) et pyrimidiques, dérivant d'un noyau pyrimidine (Uracile, Thymine, Cytosine). Les bases sont des hétérocycles aromatiques (ou azotés) (Denamur, 2015).

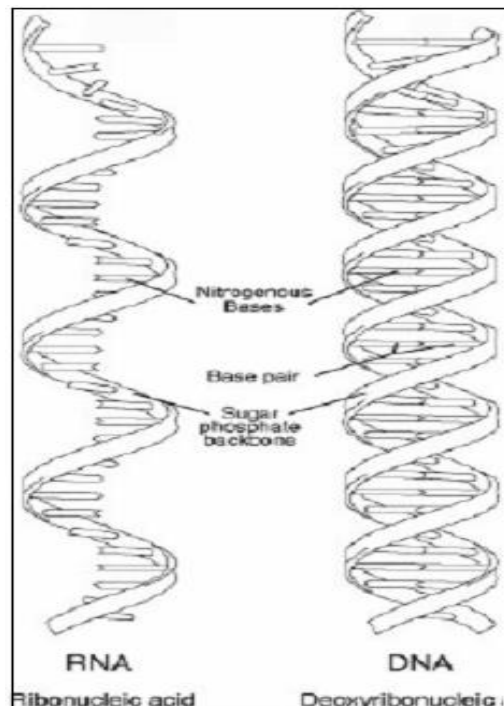
#### J) Acide désoxyribonucléique (ADN)

Support biochimique de l'information génétique chez tous les êtres vivants (à l'exception de quelques virus qui utilisent l'ARN). Principal composant des chromosomes, l'ADN se présente le plus souvent sous forme de deux longs filaments (ou chaînes) torsadés l'un dans l'autre pour former une structure en double hélice. Chacune de ces chaînes est un polymère formé de l'assemblage de quatre nucléotides différents, désignés par l'initiale de la base azotée qui entre

dans leur composition : A (Adénine), C (Cytosine), G (Guanine) et T (Thymine) (figure 8) (Quinkal, 2003).

### ) Acide ribonucléique (ARN)

L'ARN est l'acide nucléique permettant la traduction en protéines de l'information contenue dans les gènes. Sa structure est similaire à l'ADN, sauf qu'il contient le sucre ribose à la place de désoxyribose et la base pyrimidique uracile à la place de la thymine (figure 8) (Nicklin et al., 2000).



**Figure 8: Structure de l'ADN de l'ARN (Amzazi, 2006).**

Les proportions des bases puriques et pyrimidiques dans l'ADN et l'ARN d'*Escherichia coli* sont regroupés sur le tableau 6 selon Louisot, 1983.

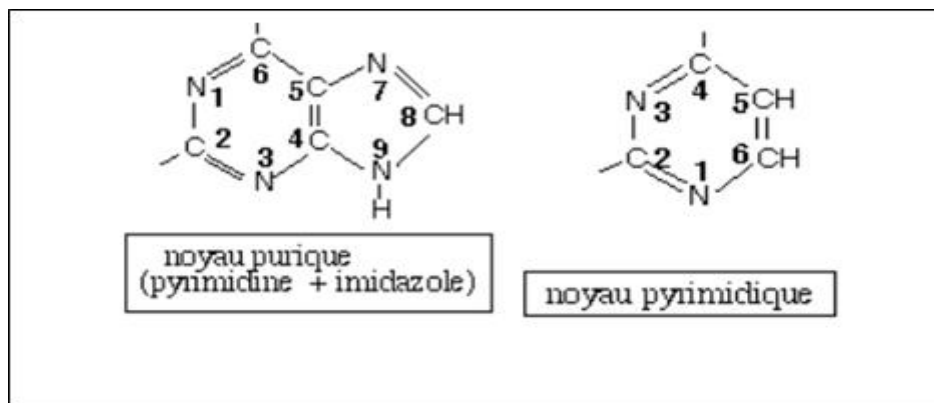
**Tableau 6 : Proportions des bases principales dans l'ARN et l'ADN d'*Escherichia coli* (p.100) (Louisot, 1983).**

Acide nucléique	Adénine	Guanine	Cytosine	Uracile	Thymine
ARN	25,3	28,8	24,7	21,2	-
ADN	26	24,9	25,2	-	23,9

### I.3.5. Bases puriques et pyrimidiques

Les bases azotées des acides nucléiques appartiennent à deux classes de molécules selon le noyau aromatique qui en constitue le squelette. Ce sont des molécules aromatiques dont le noyau est soit une purine (bases puriques), soit une pyrimidine (bases pyrimidiques).

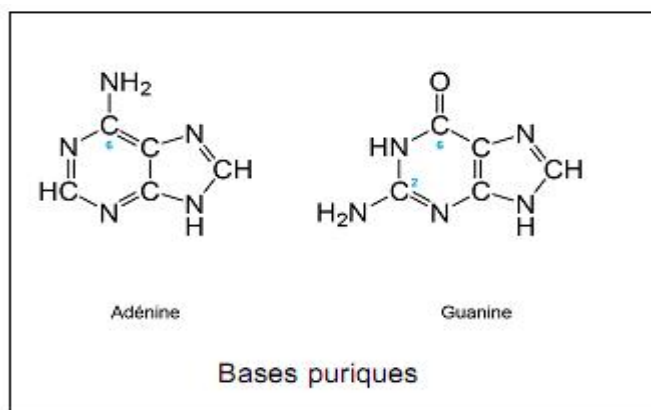
Le noyau pyrimidine est le plus simple: c'est un noyau aromatique à six atomes, quatre carbones et deux azotes; les deux azotes en position méta (n° 1 et 3), cependant les purines ont un double noyau aromatique comportant à gauche un cycle hexagonal de quatre carbones et deux azotes et à droite un cycle pentagonal de trois carbones (dont deux communs avec le précédent) et deux azotes (figure 9) (Housset et Raisonier, 2010). Dans les eaux naturelles, les bases organiques azotées font partie de la matière organique non volatile qu'on peut trouver à de faibles concentrations (Shang et al., 2000).



**Figure 9: Les hétérocycles aromatiques dérivent du noyau pyrimidine et purine (Denamur, 2015).**

a) Les bases puriques sont au nombre de 2: l'adénine et la guanine.

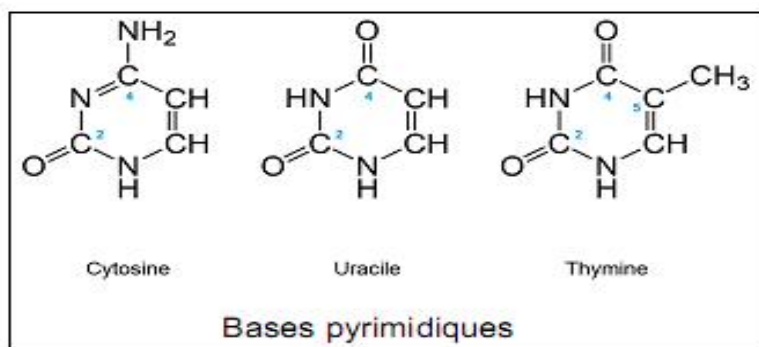
- ) L'adénine est constituée d'un noyau purine dont le carbone 6 est substitué par une fonction amine. Elle est la seule des bases nucléiques dont la formule ne contient pas d'atome d'oxygène.
- ) La guanine est constituée d'un noyau purine dont le carbone 2 est substitué par une fonction amine et le carbone 6 par une fonction cétone (Housset, 2014).



**Figure 10: Structure de bases puriques (Housset, 2014).**

b) Les bases pyrimidiques sont au nombre de 3: la cytosine, l'uracile et la thymine.

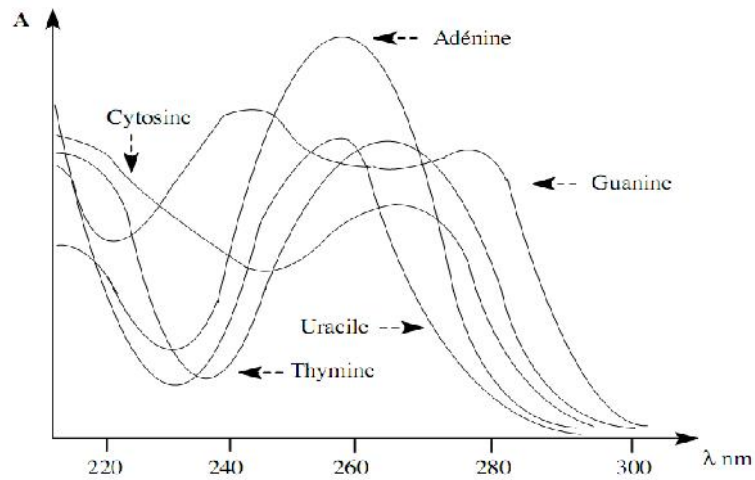
- ) La cytosine est constituée d'un noyau pyrimidine dont le carbone 4 est substitué par une fonction amine et le carbone 2 par une fonction cétone.
- ) L'uracile est constitué d'un noyau pyrimidine dont les carbones 2 et 4 portent des fonctions cétone.
- ) La thymine est aussi constituée d'un noyau pyrimidine dont les carbones 2 et 4 portent des fonctions cétone, mais dont le carbone 5 est substitué par un méthyle (Housset et Raisonnier, 2010).



**Figure 11: Structure de bases pyrimidiques (Housset, 2014).**

En ce qui concerne l'absorbance dans l'ultraviolet, les hétérocycles des différentes bases ainsi que leurs dérivés, nucléosides ou nucléotides présentent des spectres d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet dépendent du pH. L'aire de ces spectres dans cette région est plus élevée pour les purines (à deux cycles). Leurs absorptions sont donc plus importantes. Ces propriétés optiques sont communément utilisées pour la détection, de dosage et le contrôle de pureté d'acides nucléiques (Prévoist, 2002).

La figure 12 présente le spectre d'absorbance des bases puriques et pyrimidiques.



**Figure 12: Spectre d'absorption dans l'ultra-violet (UV) des bases azotées à pH 7 (Amzazi, 2006).**

#### **I.4. COMPOSES AZOTES MINERAUX PRESENTS DANS L'EAU**

L'élément azote existe principalement sous forme ionique, à savoir  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$ . La pollution en ions  $\text{NH}_4^+$  existe principalement pour les eaux de surface. Leur oxydation conduit à la formation d'ions  $\text{NO}_2^-$ . Ils sont en équilibre avec la forme gazeuse  $\text{NH}_3$ . Ces deux espèces sont très toxiques pour la faune aquatique et problématique pour la santé publique. Elles induisent une prolifération bactérienne sur le réseau, pour conséquence, la dégradation des qualités organoleptique de l'eau et la corrosion des canalisations (Cardot, 1999 ; Beaudry, 1984).

##### **I.4.1. Ammoniac**

###### **I.4.1.1. Définition**

L'ammoniac de formule chimique  $\text{NH}_3$  est à température ambiante un gaz incolore possédant une odeur âcre, piquante et pénétrante. L'ammoniac gazeux ( $\text{NH}_3$ ) peut être comprimé pour devenir un liquide sous pression. Lorsqu'il est dissous dans l'eau, l'ammoniac coexiste sous deux formes : la forme non ionisée ( $\text{NH}_3$ ), et le cation ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). L'équilibre entre les deux espèces est régi en grande partie par le pH et la température. La somme des deux formes est désignée sous le nom d'ammoniac total (ou ammoniac libre) (Santé Canada, 2013).

L'ammoniac est très soluble dans l'eau, et sa pression de vapeur est élevée (tableau 4). Le seuil de détection olfactive se situe à 1,5 mg/l dans l'eau (Environnement Canada et Santé Canada, 2001; ATSDR, 2004; HSDB, 2005).

**Tableau 7: Propriétés physiques et chimiques de l'ammoniac (Santé Canada, 2013).**

Propriété	Valeur
Masse moléculaire	17,03 g/mol
Solubilité	421 g/l à 20 °C
Point d'ébullition	-33,4 °C
Point de fusion	-77,7 °C
Pression de vapeur	882 kPa à 20 °C
Solubilité dans l'eau	47 % à 0 °C et 31 % à 25 °C
Coefficient de partage n-octanol/eau (K <sub>ow</sub> )	Données expérimentales inexistantes
Constante de la loi d'Henry (K <sub>aw</sub> )	0,0006 à 20 °C

#### ***1.4.1.2. Origine***

L'azote ammoniacal dans les eaux naturelles peut provenir du lessivage des terres agricoles et des minéraux argileux ainsi que des eaux d'égouts municipaux et industriels. Sa concentration est généralement faible dans l'eau souterraine puisqu'il s'absorbe sur les particules du sol et sur l'argile. Dans certaines usines de traitement d'eau potable, de l'ammoniaque est ajouté afin de réagir avec le chlore et former un résidu (CEAEQ, 2007).

Certaines industries (fertilisant, pesticide, raffineries de pétrole, etc.) et les opérations de nettoyage qui utilisent de l'ammoniac ou des sels d'ammonium peuvent également libérer de l'ammoniac dans l'environnement. Sa présence peut nuire à certains procédés de traitement d'eaux usées ou à l'utilisation de cette même eau à l'intérieur de procédés industriels étant donné qu'elle peut corroder le cuivre et ses alliages (CEAEQ, 2014).

Il se trouve dans les eaux naturelles à des concentrations qui peuvent varier de 0,1 à plus de 10 mg/l (Mémotec, 2006).

### ***1.4.1.3. Effets et nuisances***

L'ion ammonium ne présente pas un caractère nocif pour la santé, mais sa présence, en particulier dans les eaux de surface, peut être considéré comme un indicateur de pollution. Cependant, il constitue un élément gênant, car il interfère avec la chloration pour former des chloramines modifiant l'odeur et le goût de l'eau, et il est aussi un aliment pour certaines bactéries qui peuvent ainsi proliférer dans les réseaux de distribution. Il convient donc de l'éliminer de l'eau destinée à la consommation humaine (Mémotec, 2006).

## **I.4.2. Nitrates :**

### ***1.4.2.1. Définition***

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est  $\text{NO}_3^-$ . Sa masse moléculaire est de  $62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les nitrates sont des ions présents de façon naturelle dans l'environnement. Ils sont le résultat d'une nitrification de l'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), présent dans l'eau et le sol, qui est oxydé en nitrites par les bactéries du genre *Nitrosomonas*, puis en nitrates par les bactéries du genre *Nitrobacter*. Les nitrates sont très solubles dans l'eau; ils migrent donc aisément dans la nappe phréatique lorsque les niveaux excèdent les besoins de la végétation (Santé Canada, 1992).

### ***1.4.2.2. Origine***

Les nitrates  $\text{NO}_3^-$  présents dans le sol, dans les eaux superficielles et souterraines résultent de la décomposition naturelle, par des microorganismes, de matière organique azotée telle que les protéines végétales, animales et les excréments animaux. L'ion ammonium formé est oxydé en nitrates. La présence de nitrates dans l'environnement est une conséquence naturelle du cycle de l'azote (Schuddeboom. J, 1993).

Leur présence dans l'eau de consommation est principalement attribuable aux activités humaines (tableau 8) (Santé Canada, 1992). L'utilisation de fertilisants synthétiques et de fumiers, associée aux cultures et à l'élevage intensifs, favorise l'apparition de nitrates dans l'eau. Les installations septiques déficientes, de même que la décomposition de la matière végétale et animale, peuvent aussi être une source de nitrates dans l'eau (Levallois et Phaneuf, 1994).

Le risque de contamination est plus important si le sol recouvrant la nappe d'eau est vulnérable (ex : sablonneux) et si la nappe est peu profonde (puits de surface) (GSE, 2003).

**Tableau 8 : Influence des activités humaines et impact sur la santé de différents niveaux de nitrates dans l'eau (GSE, 2003).**

<b>Concentration de nitrates dans l'eau potable (mg-N/l)</b>	<b>&lt; 0,2</b>	<b>0,21 – 3,0</b>	<b>3,1 – 10</b>	<b>&gt; 10</b>
Influence des activités humaines	Non	Possible mais impact mineur	Certaine mais avec impact modéré	Certaine avec impact majeur
Impact sur la santé	Non	Non	Non démontré	Possible

La dose journalière de nitrates admissible pour un homme de 70 kg est de l'ordre de 350 mg de nitrate de sodium par jour. Les valeurs limitent des nitrates dans l'eau, varient de 25 mg/l (CEE) à 50 mg/l (OMS) et (NA) (Bouziani, 2000).

#### ***1.4.2.3. Effets et nuisances***

L'effet principal des nitrates sur l'environnement consiste à favoriser la croissance végétale. Cet impact, qui peut apparaître bénéfique dans un premier temps, s'avère désastreux pour les écosystèmes aquatiques lorsque la prolifération végétale est poussée à l'excès. Ainsi, diverses études ont mis en évidence des corrélations entre les teneurs en nitrates dans l'eau ou les quantités d'engrais azotés épandus et le déclin des populations d'amphibiens (Oldham et al., 1997 ; Bishop et al., 1999 ; Rouse et al., 1999).

Cette modification des populations peut également conduire au développement de microorganismes pathogènes ou sécrétant des toxines qui rendent impropre l'eau à divers usages (récréatifs, production d'eau potable) ou peuvent considérablement accroître les coûts des traitements des eaux.

Sur la santé humaine, les nitrates sont toxiques à de fortes concentrations. Ils peuvent provoquer des effets toxiques chez les animaux de ferme et chez les nourrissons (enfants de moins de six



mois) parce qu'ils causent la méthémoglobinémie, communément appelé syndrome du bébé bleu (Gangbazo et Le Page, 2005).

### **I.4.3. Nitrites :**

#### ***I.4.3.1. Définition***

Les nitrites correspondent aux sels de l'acide nitreux. Symbolisé par la formule  $\text{NO}_2^-$ , l'ion nitrite se différencie de l'ion nitrate par sa capacité de liaison avec les métaux. Les nitrites alcalins, eux, sont hygroscopes, c'est-à-dire qu'ils absorbent l'humidité contenue dans l'air, et sont solubles dans l'eau. Parmi les nitrites les plus connus figurent le nitrite de calcium, le nitrite de sodium ou encore le nitrite de potassium (Hordé, 2014).

#### ***I.4.3.2. Origine***

Les nitrites  $\text{NO}_2^-$  proviennent soit d'une oxydation incomplète de l'ammoniac, soit d'une réduction des nitrates. Une eau renferme une quantité élevée de nitrites (supérieur à 1 mg/l d'eau).

Les valeurs limitent recommandées pour les nitrites dans l'eau de boisson, sont de 0,1mg/l pour les pays de l'union européenne et Algérie et des doses inférieures à 1 mg/l pour l'OMS (Boualem, 2009).

En général, l'ion nitrite est présent en faibles concentrations dans les eaux bien oxygénées car il est rapidement transformé en d'autres formes d'azote (nitrate principalement).

#### ***I.4.3.3. Effets et nuisances***

Les nitrites résultant de la réduction des nitrates peuvent aussi être toxiques et causer de l'anémie et des avortements. Des concentrations de 40 à 100 mg N/l dans l'eau d'abreuvement du bétail peuvent comporter des risques pour la santé de ces animaux à moins que leur ration alimentaire soit faible en nitrates et riche en vitamine A (Gangbazo et Le Page, 2005).

## **I.5. COMPOSES AZOTES DANS LES EAUX ALGERIENNES**

Les eaux de surface contiennent des matières organiques et minérales provenant soit de la vie végétale et animale, soit de la chimie de synthèse organique ou minérale. Dans le domaine des matières organiques naturelles, les substances humiques, composées principalement d'acides

humiques et fulviques, occupent une très grande part. Elles sont responsables de la coloration de l'eau, possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation. Elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...), participent également à la corrosion du système de distribution et au colmatage des résines et des membranes (Ayele et al., 1993).

En Algérie, les eaux de surface, notamment au Nord du pays, sont de plus en plus utilisées grâce à la construction de nombreux barrages dans le but d'alimenter la population car les réservoirs souterrains montrent une tendance à l'épuisement.

Le matériel humique peut représenter une part importante de la charge organique des eaux superficielles algériennes. Il constitue généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux avec des concentrations supérieures à 1 mg/l (tableau 9) et une proportion de l'ordre de 40 à 90% de COT (carbone organique total) (Achour et al., 2009).

Le traitement conventionnel de clarification qui pourrait efficacement éliminer ces macromolécules de type humique n'est pas toujours suffisant. Il nécessite des conditions optimales souvent peu compatibles avec les conditions pratiques d'exploitation et de traitement ainsi qu'avec les critères de potabilité (Guergazi et al., 2013).

Toutefois, les résultats de diverses études antérieures réalisées au laboratoire en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) ont pu donner un aperçu sur les concentrations en substances humiques des différents types d'eaux de surface algériennes sont présentés dans le tableau 9.

Dans les eaux de surface, nous pouvons remarquer que les teneurs en SH sont élevées, indiquant ainsi que la décomposition biologique de la matière organique est peu importante

Les substances humiques, qui représentent les principaux précurseurs des composés organohalogénés toxiques, sont présentes dans les eaux de barrages de diverses régions de l'Algérie. Elles peuvent représenter une large fraction de la charge organique de ces eaux (Achour et Guergazi, 2002; Achour et al., 2009).

**Tableau 9: Substances humiques dans quelques types d'eaux de surface algériennes.**

<b>Eaux de surface</b>	<b>(mg SH/l)</b>	<b>Référence</b>
Barrage de Zardezas	7,32	Achour, 2005
Barrage d'Ain-Zada	7,88	Achour, 2005
Barrage Cheffia	11,25	Harrat, 2007
Barrage Mexa	27,41	Harrat, 2007
Barrage de Tichy Haf	5,25	Guergazi et al, 2013
Barrage Kherrata	8,50	Guergazi et al, 2013
Barrage Babar	3,52	Khellili, 2016
Barrage Fontaine des Gazelles	3,84	Hacini, 2016

Ces dernières années les rejets des eaux usées d'origine urbaine et industrielle ont augmenté dans les oueds. Ceci constitue une menace pour la qualité des ressources en eau dans les barrages. Le phosphore et l'azote sont des substances nutritives limitant le cycle de croissance de la végétation dans la retenue (Remini, 2010).

Les Oueds (Seybouse, Medjerda, Kebir Est et Bouhamdene) dans l'Est Algérien, reçoivent les eaux usées déversées par les localités et par les industries situées le long de ces cours d'eau. Ces eaux usées contribuent à la dégradation de la qualité des eaux des Oueds. Notons que ces eaux sont utilisées pour l'irrigation, ce qui permet le déplacement des polluants vers les nappes superficielles soutenues par les Oueds.

Les analyses chimiques réalisées, ont montré des concentrations importantes en nutriments (nitrites, nitrates, ammonium et phosphore) et en métaux lourds (fer, zinc, manganèse, ...). L'une des conséquences de cette pollution, reste l'eutrophisation de ces cours d'eau, conséquence du manque d'oxygène dans l'eau (Djabri et al., 2012). Le tableau 10 représente la variation de la composition nutritive des eaux des différents oueds et barrages en Algérie.

**Tableau 10 : Variations de la composition nutritive des eaux des différents oueds en Algérie (Helmaoui et al, 2013).**

Bassin	Oued	Les éléments nutritifs (mg/l)				Etat de la qualité
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
Oued Saida	Saida	94	1,2	0,5	25	Mauvaise
Haut Tafna	Tafna	32	0	2,4	0	Moyenne
Isser Mouillah	Isser Mouillah	55	0	7,4	0	Mauvaise
Hammam Boughrara	Tafna et Mouillah	11,6	9	5,4	2,8	Bonne
Cheria	Oued Cheria	100	5	10	1,64	Mauvaise
Zit-Emba	El-Hammam	1,1	1,8	0,03	0,5	Bonne
Kébir-Rhumel	Rhumel	23,5	0,14	3,93	3,42	Bonne
	Kébir	0,08	0	0	0	Bonne
Côtiers	Djendjene	3,83	0,01	0,05	0,63	Bonne
	Saf-Saf	0,02	5	0,77	0,66	Bonne
	Ouest Kébir	0,07	17,1	4,73	3,08	Bonne

Dans les deux barrages de Mexa et Chefia (Nord-Est Algérien), l'existence de nitrates entraîne une augmentation des plantes et algues en surface et abouti à une eutrophisation du milieu (Harrat et Achour, 2010), les eaux riches en éléments nutritifs comme les nitrates (15 mg/l) dans le cas de barrage de Hammam Boughrara (Nord-Ouest Algérien), avec un pH légèrement alcalin (compris entre 7,5 et 9,1) ce qui favorise la prolifération d'organismes, tels que les Chlorophycées, les Cyanophycées et les Diatomophycées, qui représentent ensemble 93,03 % de la population algale (Bouزيد-Lagha et Djelita, 2012).

La qualité de l'eau du barrage Ghrib (Sud-ouest d'Alger) s'est détériorée à partir de 2005 suite aux rejets annuels des eaux usées urbaines (2,366 hm<sup>3</sup>), et industrielles (0,035 hm<sup>3</sup>) et au processus d'eutrophisation. L'augmentation des teneurs en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> est provoquée par l'oxydation de la matière organique azotée (Harkat, 2011).

## I.6. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre nous avons présenté les principales données bibliographiques concernant les classes des composés organiques et minérales azotés susceptibles de se trouver

dans les eaux naturelles, en donnant un état des connaissances sur les substances humiques, les acides aminés et les bases azotés à savoir les bases puriques et pyrimidiques ainsi que les différentes formes d'azote minéral.

L'azote est naturellement présent dans les eaux sous forme gazeuse  $N_2$  qui résulte de la dissolution de l'azote atmosphérique et/ou sous forme de composés en solution, d'origine organique et minérale.

La croissance de la pollution azotée peut être dangereuse, tant à court terme qu'à long terme. Les risques les plus évoqués sont surtout la méthémoglobinémie, l'exposition aux dérivés N-Nitrosés et la postprolifération bactérienne dans le réseau de distribution.

Les substances humiques constituent en général la fraction organique la plus importante. Elles sont divisées en deux sous-ensembles, les acides humiques et les acides fulviques. Ces derniers sont plus solubles que les acides humiques, représentent la fraction la plus importante des substances humiques. Ils comprennent dans leur structure de nombreux groupements organiques aromatiques.

De même, les acides aminés libres et combinés sont retrouvés à toutes les étapes de traitement de l'eau potable, et présent en faibles concentrations dans les eaux de surface. Ils représentent une part importante des composés organiques azotés solubles et biodégradables.

Les bases puriques et pyrimidiques sont deux systèmes hétérocycliques qui contiennent des atomes d'azote, avec des doublets libres, ils sont souvent appelés bases hétérocycliques azotées, leur présence dans les eaux naturelles résulte de la décomposition des cellules.

Lors du traitement des eaux, une partie non négligeable de l'azote organique traverse les étapes de clarification et se trouve au niveau de la désinfection finale.

Sa réaction avec le chlore peut former des sous-produits susceptibles d'affecter la santé humaine.

## **CHAPITRE II : CHLORATION DES COMPOSES ORGANIQUES ET MINERAX AZOTES.**

### **II.1. INTRODUCTION**

La désinfection est l'opération qui a pour objectif de produire une eau « potable » (destinée à la consommation humaine) qui soit exempte de germes pathogènes (Moles, 2007), elle consiste à éliminer les micro-organismes pathogènes ainsi qu'une partie de la pollution organique et minérale (Kemmer, 1984 ; Desjardins, 1997).

Le chlore est un oxydant fort qui a été utilisé en tant que désinfectant secondaire dans les systèmes de distribution d'eau potable pour décennies dans le but de fournir de l'eau salubre et potable (Rushin et Edwards , 2004 ; Richardson et Postigo, 2012)

Dans ce chapitre, nous allons voir les caractéristiques physico-chimiques du chlore, la pratique de la chloration et son pouvoir désinfectant, son action sur les constituants minéraux et organiques des eaux, et en particulier, sa réactivité vis-à-vis des composés organiques et minéraux azotés, ainsi que l'incidence de la présence d'éléments minéraux sur la demande en chlore.

### **II.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHLORE**

#### **II.2.1. Généralités sur la chloration**

Les produits chimiques les plus utilisés pour obtenir une désinfection des eaux par le chlore sont le chlore gazeux ( $\text{Cl}_2$ ), les hypochlorites de sodium ( $\text{NaOCl}$ ), les hypochlorites de calcium ( $\text{CaOCl}_2$ ), les mono-chloramines ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) et le dioxyde de chlore ( $\text{ClO}_2$ ) (Degrémont, 2005 ; Desjardins, 1997). C'est le chlore gazeux et l'hypochlorite de sodium auxquels on a le plus recours pour la désinfection des eaux potables.

#### **II.2.2. Propriétés physiques du chlore**

Sous forme libre, le chlore est un gaz jaune verdâtre plus lourd que l'air et se distingue par son odeur irritante (Nicholas, 2002 ; Degrémont, 2005). Le chlore a comme symbole Cl. Son

nombre atomique est 17 et son nombre de masse est de 35,5 (Beaudry, 1984). Le tableau 11 montre les caractéristiques physiques du chlore gazeux.

**Tableau 11 : Caractéristiques physiques du chlore gazeux.**

Propriété	Unité	Chlore (Cl <sub>2</sub> )
Masse moléculaire	g	70,91
Température de liquéfaction	°C	-33,97
Masse volumique (0 °C et 1 atm)	Kg/m <sup>3</sup>	3,213
Densité comparée à l'air (0 °C et 1 atm)	-	2,486
Température critique	°C	143,9
Pression critique	K Pa	7811,8
Solubilité dans l'eau à 15,5 °C	g/l	7,0

### II.2.3. Propriétés chimiques du chlore

#### II.2.3.1. Chlore gazeux

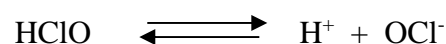
L'introduction du chlore gazeux dans l'eau conduit à son hydrolyse, et de forme rapidement l'acide hypochloreux (HOCl) (Ellis, 1991).



La constante d'hydrolyse  $K_h$  de cette action s'écrit :

$$K_h = \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ (mole/l)}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

L'acide hypochloreux est un acide faible qui s'ionise facilement en milieu aqueux de la façon suivante :



La constante d'ionisation de cette action s'écrit :

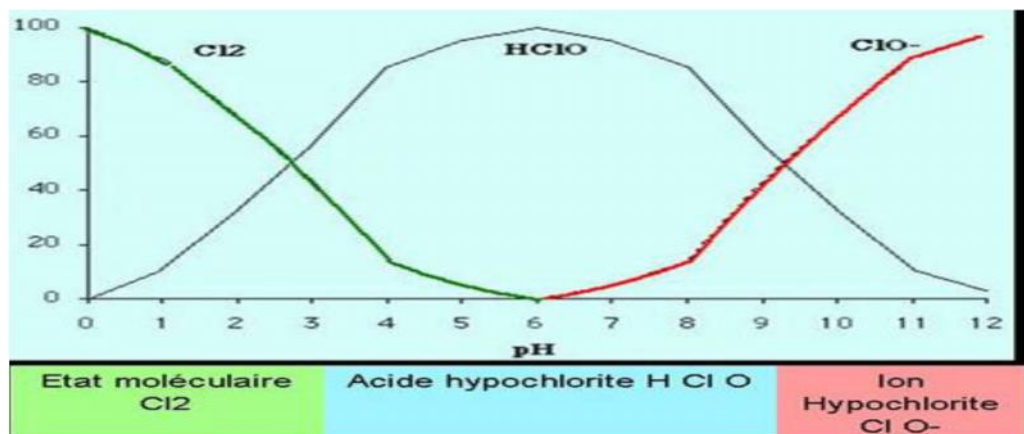
$$K_i = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]} = 2,9 \times 10^{-8} \text{ (mole/l) à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

La valeur de  $K_i$  varie en fonction de la température comme le montre le tableau 12.

**Tableau 12: Variation de la constante d'équilibre  $K_i$  de l'acide hypochloreux en fonction de la température (Desjardins, 1997).**

Température ( $^\circ\text{C}$ )	$K_i$ (mole/l)
0	$1,5 \times 10^{-8}$
5	$1,8 \times 10^{-8}$
10	$2,0 \times 10^{-8}$
15	$2,3 \times 10^{-8}$
20	$2,6 \times 10^{-8}$
25	$2,9 \times 10^{-8}$

La forme du chlore présent dans l'eau est fonction du pH comme le montre la figure 13. Lorsque le pH est supérieur à 3, l'eau ne peut pas contenir le chlore sous forme  $\text{Cl}_2$ . Le chlore se trouve sous forme d'acide hypochloreux. A pH compris entre 5 et 10, l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite  $\text{OCl}^-$  coexistent telle que la concentration en  $\text{OCl}^-$  augmente avec le pH (Welté et Durand, 2002 ; Rejsek, 2002 ; CSNEJ, 2010).



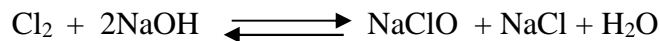
**Figure 13: Différentes formes du chlore selon le pH de l'eau chlorée. (CSNEJ, 2010) (Saint, 2011).**



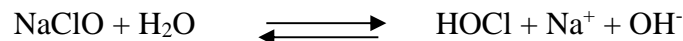
Sachant que l'oxydation des eaux d'alimentation est effectuée généralement à un pH compris entre 5 et 7,5, on se trouve donc dans une gamme de pH favorisant la prédominance de HOCl qui est le véritable agent désinfectant. Son efficacité bactéricide est 40 à 80 fois supérieure à celle de l'ion  $\text{ClO}^-$  (Metcalf et Eddy, 2003). Lorsque le pH de l'eau traitée est largement supérieur à 8, il est préférable d'utiliser du bioxyde de chlore ( $\text{ClO}_2$ ) et non du chlore en désinfection (Welté et Durand, 2002).

### II.2.3.2. Hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ ) résulte de la réaction du chlore avec une solution alcaline (Nekrassove, 1969) :



Comme le chlore gazeux, L'hypochlorite de sodium réagit rapidement dans l'eau pour former de l'acide hypochloreux suivant cette réaction :



On remarque que la différence principale concerne les produits secondaires. En effet, l'addition d'hypochlorite de sodium augmente le pH (libère des ions  $\text{OH}^-$ ), alors que l'addition du chlore gazeux abaisse le pH (libère des ions  $\text{H}^+$ ) (Faujour, 1978 ; Desjardins, 1997).

Sous forme de solution, l'hypochlorite de sodium est appelé eau de javel. Il est formé d'un mélange d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ ) et de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) en solution dans l'eau avec de faibles quantités d'hydroxyde de sodium pour stabiliser la solution. Cette solution est définie par son degré chlorométrique. Une solution à 1° chlorométrique libère un litre de chlore gazeux par litre (Cardot, 1999).

## II.3. PRATIQUE DE LA CHLORATION

On pratique la chloration de diverses façons selon la qualité de l'eau à traiter et les objectifs à réaliser. (Beaudry, 1984 ; Rejsek, 2002).

- ) Quant à l'endroit d'injection, le chlore peut être utilisé en début de traitement afin de détruire les microorganismes vivant (algues) et d'oxyder des molécules organiques ou en fin de traitement dans le but de désinfection.

- J) Quant à l'importance du dosage du chlore, on peut pratiquer une chloration simple en vue de maintenir une certaine concentration résiduelle en chlore dans le réseau ou une chloration au point critique qui vise à assurer l'oxydation de contaminants réducteurs et la destruction de l'ammoniac et des chloramines.

Dans tous les cas, la mise en œuvre de la chloration est étroitement liée au principe du  $C \times T$ , c'est-à-dire, le maintien d'un résiduel de chlore désigné par  $C$  pendant un temps  $T$  (Cardot, 1999).

En ce qui concerne le stockage du chlore, le chlore gazeux est stocké dans des bouteilles en acier de 30 à 50 kg ou des tanks de 500 à 1000 kg. Quant à l'eau de javel, elle peut être livrée par containers, doit être stockée dans des cuves plastiques à l'intérieur d'un cuvelage étanche de rétention et à l'abri de la lumière (Metcalf et Eddy, 2003).

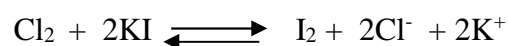
### II.3.1. Dosage du chlore

Pour que la désinfection joue son rôle, il faut maintenir une certaine quantité de chlore résiduel pour assurer la qualité de l'eau jusqu'au lieu et moment de sa consommation.

On peut distinguer de nombreuses méthodes de dosage, de précision et de domaine d'application variable.

Les plus couramment utilisées sont la mesure colorimétrique à la DPD, la méthode ampérométrique et la mesure volumétrique ou iodométrique. Cette dernière reste la méthode de base pour le dosage du chlore total des eaux traitées et du chlore actif d'une eau de javel. Ce dosage comporte deux étapes (Rejsek, 2002 ; Rodier, 2009).

En premier lieu, le dichlore va agir, à pH de 3-4, sur l'iodure de potassium en excès, selon la réaction suivante :



- Le diiode formé est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium selon la réaction suivante :



### II.3.2. Pratique de la chloration à travers le monde

Sur le plan pratique, la désinfection par le chlore est généralement réalisée par l'hypochlorite de sodium dans le cas de petites installations et par le chlore gazeux dans les usines importantes, l'usage de ce chlore peut se voir en pré chloration et en post-chloration, mais au cours de ces dernières années, la chloration a souvent été limitée au post-traitement (Degrémont, 2005 ; Dupont, 1981).

En France, La chloration arrive généralement en fin de filière de potabilisation avant envoi de l'eau dans les réservoirs amont et donc dans le réseau, c'est à dire en tête de distribution afin de maintenir un résiduel dans le réseau. Depuis le 11 septembre 2001, les consignes sont de maintenir un résiduel voisin de 0,2 mg/l. D'éventuelles chloration intermédiaires sur le réseau peuvent s'avérer nécessaires pour limiter la prolifération de micro-organismes. La pré-chloration n'est plus pratiquée car elle favorise la formation de sous-produits de chloration indésirables : les trihalométhanes ou THM formés par réaction du chlore avec des composés organiques présents dans l'eau. Des effets sur le cancer et sur la reproduction humaine sont suspectés. Les risques d'une exposition prolongée ne sont pas connus. (Siseaux-2002) En France, les pratiques de désinfection en France sont les suivantes:

**Tableau 13: Pratiques de désinfection en France (SISE-EAUX - 2002).**

Eaux d'origine souterraine					
Débit en m <sup>3</sup> /j	Moins de 300	300-1000	1000 - 5000	5000 -10000	Plus de10000
Chlore gazeux	34,8%	67,7%	71,3%	61,5%	61,8%
Dioxyde de chlore	1,5%	4,4%	13,6%	25,0%	17,6%
Hypochlorites (eau de Javel ...)	47,3%	21,7%	10,0%	1,0%	1,5%

Eaux d'origine superficielle					
Débit en m <sup>3</sup> /j	Moins de 300	300-1000	1000 - 5000	5000 -10000	Plus de10000
Chlore gazeux	36,7%	53,1%	41,6%	36,7%	29,0%
Dioxyde de chlore	5,9%	10,2%	20,8%	16,7%	18,3%
Hypochlorites (eau de Javel ...)	36,2%	7,5%	4,9%	8,3%	8,6%

Par ailleurs, la chloration d'une eau chargée en matières organiques conduit à la formation de trihalométhanes (Rook, 1974 ; Achour, 1992 ; De Laat et al., 1982).

Pour l'ensemble de la population américaine exposée aux THM par l'eau traitée, l'US EPA estime qu'environ 2232 cas de cancer de la vessie pourraient être évités annuellement aux Etats-Unis en abaissant la norme fédérale pour les THM de 100 µg/l (U S E P A, 1979) à 80 µg/l (U S E P A, 1998).

La concentration maximale admissible pour les trihalométhanes est actuellement aux U.S.A de 100 µg/l (norme de l'E.P.A). C'est un taux élevé, car certaines villes aux U.S.A, New York en particulier, ne traitent pas leur eau et se contentent de chlorer l'eau brute à 0.7 à 2 mg/l de façon à conserver au moins 0.2 mg/l de chlore résiduel au robinet (Michel, 1993).

Par ailleurs, vu les effets secondaires de la chloration, cela a conduit les traiteurs d'eau français à abandonner la préchloration des eaux brutes et à ne chlorer qu'en fin de filière de traitement pour limiter la formation des trihalométhanes (Merlet, 1986 ; De Laat, 1982 ; Jadas Hécart et al., 1992).

L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a suivi une démarche différente de Santé Canada et de l'US EPA. L'OMS (Organisation mondiale de la santé, 2006) a établi des valeurs guides pour le chloroforme (300 µg/l), le bromoforme (100 µg/l), le bromodichlorométhane (60 µg/l), et le dibromochlorométhane (100 µg/l).

### **II.3.3. Pratique de la chloration en Algérie**

En Algérie, le chlore est utilisé surtout sous sa forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel) et plus rarement sous forme de chlore gazeux (Achour, 2001). L'usage de chlore se voit en préchloration et en post-chloration.

En Algérie l'hypochlorite de sodium du commerce est fabriqué par réaction entre le chlore et de l'hydroxyde de sodium et est fourni sous forme d'une solution aqueuse avec une maximum concentration équivalente à 45 à 50 degrés chlorométrique. Ce n'est pas seulement moins coûteux que le gaz de chlore en Algérie, mais il est également plus facile et plus sûr utiliser et réduit le risque de dégagement de chlore gazeux en particulier lorsque les installations sont à proximité des propriétés environnantes (Achour et Chabbi, 2014).

Du fait du manque d'expérience du personnel des stations, les taux sont rarement ajustés à la qualité de l'eau et sont assez souvent fortement majorés (Achour et Moussaoui, 1993).

Des séminaires nationaux sur la désinfection ont aussi montré que la chloration est encore mal maîtrisée, pratiquée de manière aléatoire et sans réglementation précise, notamment pour la fabrication des solutions désinfectantes (Achour et Moussaoui, 1993 ; Yessad, 1989).

Bien que la chloration puisse sûrement répondre aux présentes normes bactériologiques pour traitement d'eau potable, les carences graves sont inhérentes aux pratiques actuelles.

Les substances perturbatrices, telles que l'azote ammoniacal et des composés organiques, limite l'efficacité d'une dose de chlore donné (figure 14). La chloration de certaines eaux de surface peut conduire à la formation de composés organiques halogénés qui sont potentiellement toxiques pour la santé humaine (Tableau 13 et 14) (Achour et Chabbi, 2014).

A Biskra, l'hypochlorite de sodium est systématiquement utilisé pour traiter les eaux destinées à l'alimentation en eau potable. Notons que la ville de Biskra est alimentée en eau de consommation à partir de forages dans la nappe alluviale du champ captant d'oued Biskra et dans la nappe des calcaires du champ captant d'El Magloub qui refoulent leurs eaux vers plusieurs réservoirs. A cela s'ajoute l'injection directe de plusieurs eaux de forage dans le réseau de distribution.

A Biskra, la chloration des eaux de consommation est effectuée simplement en utilisant un bac de mise en solution et des pompes doseuses.

Sur la base des enquêtes sur terrain et les informations recueillies auprès des services de l'entreprise de production d'eau de Biskra, nous pouvons dire que la chloration est mal pratiquée du fait que les taux de chlore utilisés ne sont pas ajustés à la qualité de l'eau.

Le dosage du chlore ne se fait pas sur la base d'essais de demandes en chlore des eaux en laboratoire. La chloration est donc un traitement rarement optimisé à Biskra et les risques sanitaires en sont la principale conséquence. Nous avons ainsi observé que les teneurs en chlore résiduel sont très variables allant de valeurs nulles jusqu'à des valeurs dépassant 1,5 mg/l. Nous pouvons expliquer l'absence totale de chlore résiduel pour certains points par la présence dans le réseau de micro-organismes et de composés organiques et minéraux réducteurs, consommant fortement le chlore. L'absence de chlore résiduel serait donc due au fait que la dose de chlore introduit est insuffisante pour que la chloration aboutisse à ses objectifs qui sont la destruction des microorganismes et l'oxydation de divers éléments contenus dans ces eaux.

En ce qui concerne les concentrations en chlore résiduel dépassant 2 mg/l, cette valeur est largement supérieure aux normes de 0,10 à 0,20 mg/l de chlore résiduel au robinet. Ceci est dû à un surdosage de chlore (Guergazi et Achour, 2005).

L'incidence de cette sur-chloration est l'apparition dans les eaux d'un goût désagréable et la formation de composés toxiques tels que les trihalométhanes (T.H.M) (Le Curieux et al, 1996). Le tableau 14 présente les caractéristiques de la réactivité des eaux brutes vis-à-vis du chlore (Achour et Moussaoui, 1993). Le tableau 15 indique la teneur du chlore libre résiduel sur quelques eaux de consommation d'Alger en 1987 (Benoufella, 1989). Le tableau 16 indique les potentiels de consommation en chlore et formation de sous-produits chlorés des eaux du barrage de l'Est algérien (Achour et al., 2009).

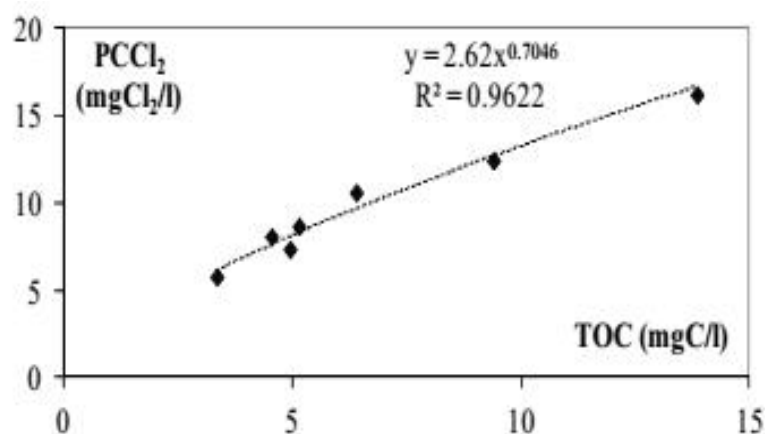


Figure 14: Relation entre la consommation en chlore et la matière organique de certaines eaux de barrages de L'Est algérien (Achour et al., 2009).

Tableau 14: Caractéristiques et réactivité des eaux brutes algériennes vis-à-vis du chlore (Achour et Moussaoui, 1993).

	Eau du barrage Kaddara			Eau de retenue Souk El Djemaa			Eau de l'oued Sebaou	
	1	2	3	1	2	3	1	2
PCCl <sub>2</sub> (mg Cl <sub>2</sub> /l)	7,2	8,2	7,8	9,3	7,8	8,3	18,20	15,7
CHCl <sub>3</sub> (µg/l)	169	185	191	158	135	162	246	192
CHCl <sub>2</sub> Br (µg/l)	32	42	22	23	22	15	55	38
CHClBr <sub>2</sub> (µg/l)	7	5	00	00	00	2	13	12
PFTOX (µg Cl /l)	963	100	1050	1113	1220	1135	858	942

**Tableau 15: Analyses du chlore résiduel sur quelques eaux de consommation d'Alger (Benoufella, 1989).**

Echantillons	Chlore libre résiduel (mg/l)
Alger 1	1,35
Alger 2	1,50
Belcourt	0,70
Bab El Oued	1,50
Hydra	1,80
Bologhine	0,80
El Biar	2,45
Dely- brahim	1,30
Cheraga	1,15
Bordj El kiffan	1,80

**Tableau 16: Potentiels de consommation en chlore et formation de sous-produits chlorés des eaux du barrage de l'Est algérien (Achour et al., 2009).**

Barrages	PCCl <sub>2</sub> (mgCl <sub>2</sub> /l)	PFTHM (µg/l)	PFTOX (µg Cl-/l)
Beni Zid	9,35	67	493
Ain Dalia	10,46	46	489
Hammam Debagh	9,90	62	860
Hammam Ghrouz	7,58	81	608
Mexa	12,48	112	822
Fontaine des gazelles	6,00	45	450
Beni Haroun	16,22	78	985

A partir de ces résultats, nous pouvons dire que la chloration est donc un traitement rarement optimisé en Algérie et les risques sanitaires sont la principale conséquence. Ce qui fait craindre la présence des composés organohalogénés en quantité notable dans nos eaux de consommation.

En ce qui concerne les concentrations en chlore libre résiduel supérieures à 0,5 mg/l, elles prouvent un surdosage du chlore au niveau des réservoirs d'eau.

En outre, la concentration du chlore résiduel et des périodes de contact maintenant utilisées pour la désinfection ne peuvent pas éliminer de manière adéquate les agents pathogènes puisque les tests de chloration préliminaires ne sont pas toujours réalisés. La dose accrue utilisée pour produire un résidu de chlore libre dans l'eau va intensifier la toxicité résiduelle et augmenter la quantité de composés organiques chlorés rejetés dans les eaux potable.

Cependant, des niveaux élevés de THM et de chlore résiduel semblent en grande partie une conséquence de l'utilisation de fortes doses de chlore pour la désinfection de l'eau potable. Une dose élevée de chlore a donné néanmoins une bonne qualité microbiologique.

En Algérie, les microbes pathogènes continuent d'être une importante cause de maladies d'origine hydrique à l'échelle mondiale. En revanche, les enquêtes épidémiologiques indiquent une augmentation de l'incidence du cancer (Allem, 2014). Mais aucun de ces études tentent de corréler cette augmentation à la pratique de chloration et production de THM (Achour et Chabbi, 2014)

#### **II. 4. ACTION DESINFECTANTE DU CHLORE**

Pour préserver la santé du consommateur, l'eau distribuée doit être dépourvue de tout germe pathogène constituant un risque microbiologique infectieux. Cet impératif nécessite l'emploi d'un désinfectant énergique et puissant comme le chlore. Le mode d'action du chlore sur les microorganismes est principalement à une réaction chimique d'oxydoréduction. Cependant, les sites d'action de cet oxydant dépendent de la nature du microorganisme et de la structure chimique (Boidson, 1995). En effet, le chlore pourra avoir une action destructrice directe sur la structure de la cellule vivante, mais cela à des doses résiduelles élevées. De même, la pénétration du chlore dans la cellule et son action sur les constituants cellulaires permet l'inactivation du microorganisme (Deguin, 1996 ; Bourbigot, 1996 ; CSNEJ, 2010).

La cinétique de la stérilisation des germes est ainsi gouvernée, d'une part par la vitesse de diffusion des molécules oxydantes à travers la membrane cellulaire et d'autre part par la dénaturation de molécules vitales à l'intérieur de la cellule (Block, 1982). L'efficacité de la désinfection dépend alors de trois paramètres :



- **Potentiel d'oxydoréduction de la solution** : l'augmentation du potentiel redox permet de diminuer le temps nécessaire pour détruire les microorganismes et d'accélérer la cinétique de leur inactivation (Lund, 1963).
- **Charge électrique de la molécule oxydante** : la charge négative gêne l'approche de la molécule oxydante des microorganismes eux aussi chargés négativement à pH voisin de la neutralité. Inversement la forme oxydante chargée positivement est plus réactive (Cramer et al., 1976).
- **Diffusion de l'oxydant au sein du microorganisme** : le transfert des formes oxydantes au travers des différentes enveloppes limitant la bactérie ou le virus conditionne très nettement l'efficacité de la désinfection (Block, 1982). D'une manière générale, l'espèce non dissocié HClO traverse facilement que l'espèce dissocié OCl<sup>-</sup> à cause de sa faible taille moléculaire (Lauburche, 1964 ; Garmerone et al., 1982 ; Roubaty ; 1988). La valeur du pH de l'eau a donc une grande importance sur l'efficacité de la désinfection au chlore : celle-ci est plus efficace à pH acide ou neutre (Butterfield, 1943 ; Jarrol et al., 1981, Rizet et al, 1986).

Dans la pratique, l'effet germicide du chlore est influencé par les substances réductrices contenues dans l'eau. Il est alors nécessaire de tenir compte de la demande chimique en chlore avant de décider de la concentration optimale de chlore à appliquer pour la désinfection proprement dite (Cheval, 1982). On doit donc assurer, la demande de chlore de l'eau avec un léger excès résiduel (0,1 à 0,5 mg/l). Ce résiduel présente un pouvoir rémanent important et empêche tout développement de microorganismes à condition que cela ne produise pas un goût ou une odeur de chlore dans l'eau traitée (Merlet, 1986 ; Rejsek, 2002).

## **II.5. ACTION DU CHLORE SUR LES CONSTITUANTS DE L'EAU**

### **II.5.1. Effet du chlore sur les composés minéraux de l'eau**

#### ***II.5.1.1. La composition minérale des eaux***

Les eaux naturelles présentent la particularité d'avoir des compositions physico-chimiques variées. Ainsi leur minéralisation peut varier de quelques milligrammes par litre à quelques dizaines, voire centaines de grammes par litre.

A l'exception de certaines eaux minérales froides et peu minéralisées dont la faible minéralisation constitue leur critère de spécificité, toutes les autres eaux présentent en plus, à des degrés divers, des éléments susceptibles de présenter un rôle ou une action particulière exploitée notamment en thermalisme.

Les caractéristiques minérales essentielles d'une eau naturelle sont représentées par :

- Des éléments majeurs essentiels anioniques (hydrogénocarbonates, sulfates, chlorures) et cationiques (calcium, magnésium, sodium, potassium),
- Une teneur en éléments mineurs spécifiques, naturellement présents dans l'eau, qui signent le faciès de certaines eaux : azote ammoniacal, sulfures, nitrates, fer, manganèse, fluor, bromure.

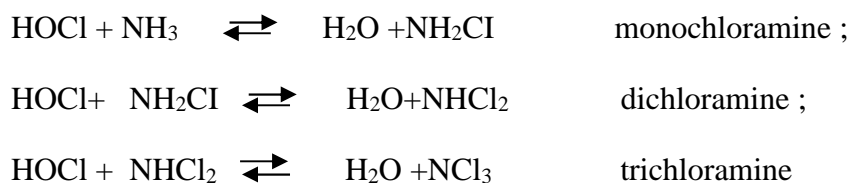
Les caractéristiques essentielles de l'eau s'acquièrent par contact de l'eau avec les formations géologiques traversées et dépendent des conditions de pression, de température et de temps de séjour (afssa, 2005).

## II.5.2. Interactions chlore/ éléments minéraux

### 1. Azote ammoniacal

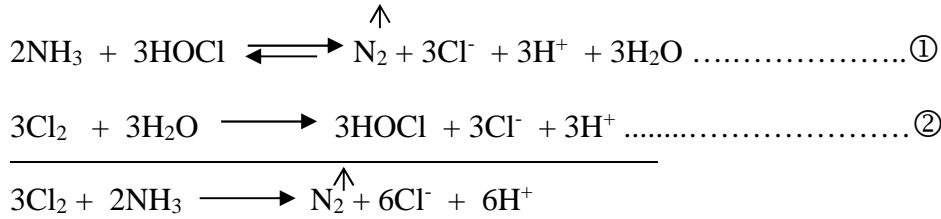
L'action du chlore sur l'azote ammoniacal présente un intérêt particulier.

Elle procède suivant un mécanisme complexe qui conduit en premier lieu à la formation de monochloramine ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), puis de la di- et tri-chloramine ( $\text{NHCl}_2$  et  $\text{NCl}_3$ ) (Rodier, 2009).



Ces réactions dépendent du pH du milieu, de la température, du temps de réaction et du rapport initial chlore/ammoniac. En général, ce sont les monochloramines et les dichloramines qui prédominent et ont certain pouvoir oxydant et désinfectant. Elles constituent en effet ce que l'on appelle le chlore actif combiné.

En présence d'un excès de chlore, la réaction globale conduit à la dégradation totale de l'azote ammoniacal (réaction ①). Notons que, si on prend en considération la réaction d'hydrolyse du chlore dans l'eau (réaction ②), nous pouvons écrire :



Cette réaction globale implique que la consommation de 3 moles de chlore pour 2 moles d'azote ammoniacal, ce qui correspond à un rapport molaire  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3 = 1,5$  et à un rapport massique  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3 = 7,6$ . Le point correspondant à cette dégradation totale de l'azote ammoniacal est appelé point critique ou Break point (Doré, 1989 ; Rodier, 2009).

Dans le domaine de traitement des eaux, la courbe représentant la relation entre le dosage de chlore et le chlore résiduel total est connue sous la dénomination de courbe de Break Point. Cette courbe peut être décomposée en quatre zones (figure 15). Elle permet de vérifier l'oxydation totale de l'azote ammoniacal (Metcalf et Eddy, 2003).

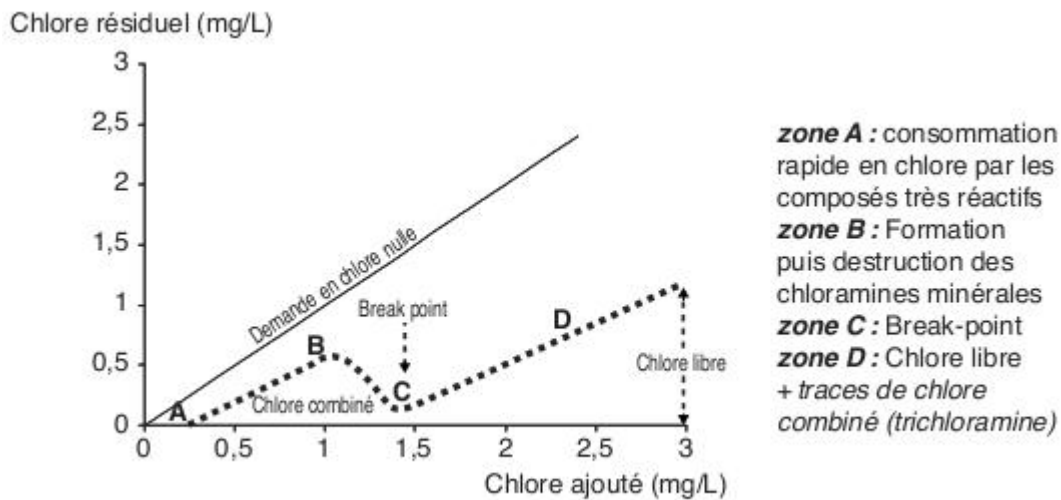
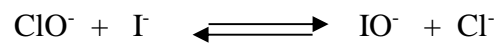
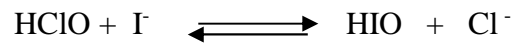
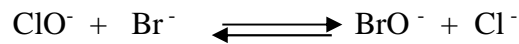
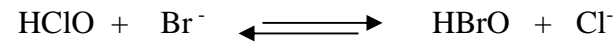


Figure 15: Courbe de « break point » d'une eau naturelle (Rodier, 2009).

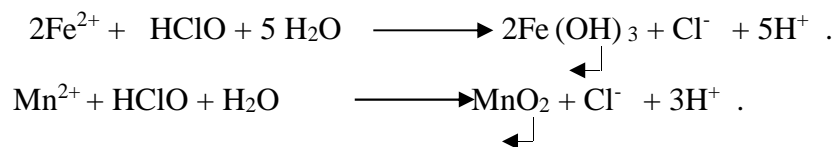
### 2. Ions bromures et iodures

Les ions iodures se trouvent dans les eaux naturelles à des très faibles concentrations, tandis que les ions bromures se rencontrent à des taux très variables. En présence du chlore, les bromures et les iodures s'oxydent facilement en iode et en brome, ces entités présentent un comportement similaire à celui du chlore. Ils réagissent en combinaison avec le chlore sur les composés organiques pour conduire aux composés organobromés et organoiodés (Merlet, 1986 ; Legube, 1996). Les réactions susceptibles de se produire sont les suivantes : (Doré, 1989)



### 3. Fer et manganèse

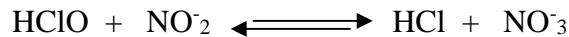
Le chlore est utilisé comme oxydant puissant pour déferriquer et démanganiser les eaux naturelles. En sa présence, les espèces solubles  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  se transforment en composés insolubles, éliminés ensuite par filtration. Les travaux réalisés par Knocke et al (1990), ont permis de constater que seulement 10% de manganèse a été oxydé par le chlore après 2 heures à  $\text{pH} = 8$ , tandis que le fer est oxydé rapidement en quelques secondes à  $\text{pH} = 6$ . Le fer et le manganèse exigent une dose de chlore égale à quatre fois la dose stœchiométrique pour qu'ils s'oxydent. De même, les travaux réalisés par Guergazi et Achour (2006) ont montré que l'oxydation du fer et du manganèse nécessitent une dose de chlore assez importante avec une élimination plus nette pour le fer que le manganèse. Les réactions impliquées sont les suivantes : (Seby, 2006)



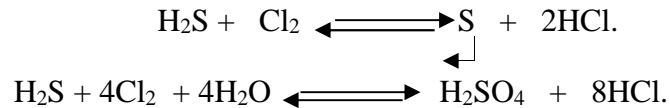
### 4. Nitrites et sulfures

Les nitrites peuvent être présents dans les eaux à potabiliser ou apparaître comme des composés transitoires lors de l'oxydation biologique de l'azote ammoniacal. Pour leur élimination, les

nitrites devront être oxydés en nitrates (Rejsek, 2002). En utilisant le chlore, cette oxydation se produit selon la réaction suivante : (Doré, 1989)



Quant aux sulfures, le chlore détruit l'hydrogène sulfuré contenu dans les eaux et générateur de mauvaises odeurs, en le précipitant sous forme de soufre élémentaire ou pour former de l'acide sulfurique suivant les réactions (White, 1972)



Le tableau suivant donne une idée des doses de chlore à appliquer pour oxyder 1 mg/l des éléments inorganiques que sont le fer, le manganèse, H<sub>2</sub>S et les nitrites. La présence de ces éléments est consommatrices de chlore qui ne sera pas disponible pour la désinfection.

**Tableau 17: Doses de chlore nécessaire à l'oxydation de 1 mg/l des éléments inorganiques (Moles, 2003).**

Eléments	NH <sub>4</sub>	Fe	Mn	H <sub>2</sub> S	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Cl <sub>2</sub> (mg/l)	7 à 10	0,63	1,3	3,4	1,5

**II.5.3. Effet du chlore sur les composés organiques**

Il existe trois modes d'action du chlore sur les molécules organiques. On peut citer l'oxydation des fonctions réductrices ou réduites, l'addition sur des liaisons insaturées et des substitutions électrophiles (Cardot, 1999). Parmi les sous-produits de chloration formés il faut noter principalement les trihalométhanes (THM) qui regroupent le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>), le dichlorobromométhane (CHCl<sub>2</sub>Br), le chlorodibromométhane (CHClBr<sub>2</sub>) et le bromoforme (CHBr<sub>3</sub>). La somme de ces 4 composés à caractère volatil représente les THM totaux ou TTHM et constitue une limite de qualité pour l'eau potable (TTHM < 100 µg/l) (Rodier, 2009). Notons que depuis la mise en évidence, au milieu des années 70, de la présence de trihalométhanes dans les eaux d'alimentation, de nombreuses études ont cherché à détecter une activité

génotoxique dans des extraits d'eau potable (Le Curieux et al., 1996). C'est en 1982 que l'équipe de Bull démontre pour la première fois l'existence d'une activité mutagène dans un concentrât d'eau d'alimentation. Les travaux de Meier (1988), Cotruvo et Regelski (1989) et Morris et al. (1992) ont ensuite montré que les sous-produits du chlore pouvaient présenter une activité mutagène et/ou cancérogène.

A cet aspect, plusieurs recherches ont été effectuées sur la chloration des substances humiques qui sont généralement responsables de la formation des trihalométhanes (Owen et al., 1995 ; Gainer et Garrett, 1996 ; Reif et al., 2000). Mais la réactivité du chlore vis-à-vis de substances particulières a été assez peu étudiée. Les composés organiques azotés dans l'eau sont à considérer plutôt comme un cas particulier des matières organiques ; on connaît encore relativement mal leur évolution au travers des différentes étapes de traitement à cause de l'absence d'une méthode d'analyse fiable (Houel et al., 1982 ; Achour et Guergazi, 2002).

#### ***II.5.3.1. Action du Chlore sur les substances humiques***

Bien que les phénols soient des micropolluants répertoriés dans le milieu naturel, leur seule présence aux concentrations auxquelles on les trouve dans les eaux superficielles, ne permet pas d'expliquer la formation de chloroforme et de THM en général pendant la chloration des eaux.

Cependant, l'analyse de la très grande majorité des eaux superficielles révèle la présence des substances humiques à des concentrations souvent supérieures à 1mg/l (Thurman, 1985 ; Achour et Moussaoui, 1993).

Comme nous l'avons vu précédemment, bien que la structure de ces substances humiques soit encore mal connue, on sait néanmoins qu'elles sont constituées par des macro molécules qui comportent des structures poly aromatiques portant des substances hydroxyles, méthoxy et carboxyliques.

De telles molécules possèdent des sites potentiellement réactifs avec le chlore et constituent de fait de bons précurseurs de trihalométhanes (Croué, 1987 ; Achour, 2001).

### ***II.5.3.2. Action du Chlore sur les acides aminés***

De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de l'action du chlore sur les acides aminés. Ainsi les travaux de Khantouch et Abdel-Fatteh (1971), Stambro et Smith (1979) ont montré que les acides aminés sont oxydés rapidement par le chlore et que plusieurs sous-produits sont observés. Cependant, Dossier-Berne et al., (1996) notent que les acides aminés présents dans les eaux sous forme combinée réagissent lentement vis-à-vis du chlore, contrairement aux acides aminés libres très réactifs. Cette réactivité est largement influencée par le pH du milieu.

En ce qui concerne les produits de chloration, les travaux (Pereira, 1973 ; Le Cloirec-Renand, 1984 ; Stambro, 1979, Sawawara et al., 1982 ; Alouini et Seux, 1987) confirment la formation d'aldéhyde et d'ammoniaque d'une part, et mettent en évidence la formation de nitrile d'autre part.

### ***II.5.3.3. Action du Chlore sur les bases puriques et pyrimidiques***

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la chloration des bases puriques et pyrimidiques (Patton et al., 1972 ; Hoyono et al., 1973 ; Dennis et al., 1978 ; Morris et al., 1992 ; Gould et Hay, 1982 ; Shang et al., 2000). Ils ont montré que les bases pyrimidiques sont très réactives vis-à-vis du chlore, elles consomment facilement l'oxydant en solution diluée avec formation d'un mélange complexe de composés. Cependant, les bases puriques tendent à être résistantes à la chloration dans le milieu aqueux (Doré, 1989 ; Gillian et al., 1988). Gould et Hay (1982) observent que le produit majoritaire formé lors de la chloration de l'uracile est le chloro-5uracile, et que le pH du milieu et le taux de chloration influent sur la réaction.

## **II.5.4. Effet de la minéralisation des eaux sur la chloration des composés organiques**

Dans un milieu aqueux, le chlore donne lieu à un ensemble de réactions chimiques compétitives avec les micropolluants organiques et minéraux, en particulier, les ions bromures et l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) (Merlet et al., 1982 ; Merlet, 1986). Ainsi, la présence de certains métaux tels le fer et le manganèse soit en solution, soit combinés à d'autres substances chimiques peut encore compliquer la réaction du chlore avec les constituants de l'eau (Knocke et al., 1990). Il faut également souligner que les études concernant ce sujet sont peu nombreuses. Néanmoins, diverses études ont été élaborées, au sein du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine

et de surface LARHYSS à l'université de Biskra, pour mettre en évidence l'influence du paramètre minéralisation sur le processus de chloration.

Dans leurs travaux, Guergazi (1998) ; Achour et al., (2002), et Achour et Guergazi (2002), notent que la minéralisation totale n'est pas le seul paramètre à apprendre en considération mais plutôt sa composante et ses principaux constituants. Ces mêmes études ont pu montrer que la dureté permanente (TH-TAC) liée généralement aux chlorures et aux sulfates a un effet inhibiteur de la réaction de chloration des composés organiques testés, tandis que la présence des bromures et d'azote ammoniacal provoquent une élévation des potentiels de consommation du chlore par les substances humiques. Achour et al., (2002) et Hellal (2008) ont également montré que des composés organiques aromatiques simples substitués par des fonctions phénols ou azotées (phénol, résorcinol, aniline, uracile), des acides aminés (alanine, tyrosine, phénylalanine) ainsi que les substances humiques d'origine commerciale (humate de sodium) ou naturelle (acide fulvique), présentent une réactivité importante vis-à-vis du chlore en milieux minéralisés. Cette réactivité a semblé fortement dépendre des proportions relatives en éléments minéraux promoteurs ou inhibiteurs.

Toutefois, la chloration des acides aminés en présence de sels minéraux peut induire la formation de produits différents, soit par complexation des composés minéraux avec l'acide aminé, soit par combinaison avec les produits de la chloration de ces substances (Guergazi et Achour, 2004). Par ailleurs, la réactivité des SH reste importante en présence des sels métalliques (Fer et Manganèse). Cette réactivité peut varier en fonction de la nature du métal (Achour et Guergazi, 2003). De plus, l'étude (Achour et Guergazi, 2002) sur la chloration des eaux de surface du sud Algérien, fortement minéralisées, a permis de vérifier que leur réactivité était directement liée à leurs caractéristiques physicochimiques et que la présence d'ions bromures en particulier mène à une formation plus importante des THM bromés.

Les résultats de la chloration des bases puriques et pyrimidiques mettent en évidence qu'elles présentent une réactivité importante vis-à-vis du chlore. De même, la minéralisation du milieu de dilution des composés organiques semble accroître leur réactivité (Bacha et Achour, 2005).

En général, tous ces travaux ont confirmé l'écart entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées, ce qui a mis en exergue l'incidence de la



minéralisation sur la réaction chlore/matière organique essentiellement durant la phase rapide de cette réaction.

## II.6. CONCLUSION

La désinfection a pour but d'éliminer les microorganismes pathogènes et de garantir l'absence de tout germe infectieux (bactérie ou virus) dans les eaux distribuées.

Les produits ou procédés de désinfection choisis devront selon les cas posséder un effet bactéricide et/ou virulicide leur permettant de détruire des germes, et éventuellement un effet rémanent qui repose sur le maintien d'une concentration en désinfectant, assurant la continuité de la désinfection dans les réseaux de distribution d'eaux potables ou dans les circuits d'eaux industrielles et limitant les risques de recroissance bactérienne.

Le réactif le plus communément utilisé est le chlore à cause de son efficacité, de son cout modique et surtout de son effet rémanent.

Lorsque on introduit le chlore dans une eau, en obtient des réactions avec certains produits organiques et minéraux contenus dans l'eau, ce qui augmente de façon significative la demande en chlore, réduit la quantité disponible pour contrôler les microorganismes et conduit à la formation de composés organohalogénés suspectés d'être toxiques.

L'action du chlore sur les composés organiques se manifeste par des réactions de substitution et/ou clivage du cycle aromatique par oxydation.

La minéralisation des eaux marque son effet inhibiteur sur la réaction chlore/ matière organique par les chlorures et les sulfates.

## **CHAPITRE III : CHLORATION DES COMPOSES MINERAUX ET ORGANIQUES AZOTES ET FACTEURS D'INFLUENCE**

### **III.1. INTRODUCTION**

L'emploi de l'oxydant est fondamental aussi bien dans le traitement des eaux souterraines que des eaux de surface. Les critères bactériologiques constituent encore un des objectifs de la chaîne de traitement d'une eau destinée à la consommation. Cependant, certains oxydants chimiques et notamment le chlore peuvent intervenir sur les substances minérales et organiques des eaux (DORE, 1989).

On constate depuis plusieurs années, une croissance de la pollution azotée dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Cette pollution se révèle indésirable, notamment pour la production d'eau alimentaire et de nombreux travaux se sont intéressés à cette catégorie de polluants. Des études plus récentes ont mis en évidence que certaines classes de composés organiques comme les substances humiques, les acides aminés, les sucres et les bases azotées jouaient un rôle non négligeable dans l'évolution de la qualité bactériologique de l'eau en réseau de distribution, du fait de leur bonne aptitude à la biodégradation ou de leur forte demande en chlore (Dossier-Berne et al., 1996).

Le présent chapitre présentera l'action du chlore sur la matière minérale et organique azotée des eaux naturelles (en insistant sur les substances humiques, acides aminés, bases azotées), les travaux qui mettent en évidence différents facteurs qui influencent l'efficacité de la chloration de ces composés et ses effets sur la santé publique.

### **III.2. CHLORATION DE COMPOSES ORGANIQUES AZOTES**

La réactivité du chlore vis-à-vis de substances particulières a été assez peu étudiée. Les composés organiques azotés dans l'eau sont à considérer plutôt comme un cas particulier des matières organiques ; on connaît encore relativement mal leur évolution au travers des différentes étapes de traitement à cause de l'absence d'une méthode d'analyses fiable (Houel et al., 1982 ; Achour et Guergazi, 2002).

#### **III.2.1. Substances humiques**

La littérature sur la réactivité des substances humiques avec le chlore est très abondante. Cette dernière est souvent comparable à celle observée sur certaines eaux de surface contenant des quantités importantes de matières humiques, Cette réactivité se traduit par un potentiel de

consommation en chlore important, une diminution de la couleur et la formation de nombreux produits de réaction chlorés et non chlorés, en particulier les trihalométhanes (THM) (Croué, 1987 ; Xu et al, 2001 ; Lévesque et al, 2002 ; Achour et Guergazi, 2002 ; Owen et al., 1995 ; Gainer et Garrett, 1996 ; Reif et al., 2000).

Les travaux réalisés par plusieurs chercheurs (De Laat et al, 1982; Norwood et al, 1985 ; Doré, 1989; Legube et Croué, 1990 ; Achour, 1992, Achour et Guergazi, 2002 ; Guergazi et Achour; 2006, Masmoudi ; 2014) ont montré que ces composés présentent des demandes en chlore très importantes variant entre 50 à 60 % du chlore introduit. Cette réactivité est due à la présence d'un grand nombre de noyaux phénoliques dans la structure même de ces composés ainsi que la présence de nombreux sites de réactivités différentes qui sont soit présents initialement dans la structure du matériel humique, soit formée au cours de la réaction de chloration.

Bien que les phénols soient des micropolluants répondeu dans le milieu naturel, leur seule présence aux concentrations auxquelles on les trouve dans les eaux superficielles, ne permet pas d'expliquer la formation de chloroforme et de THM en général pendant la chloration des eaux.

Cependant, l'analyse de la très grande majorité des eaux superficielle révèle la présence des substances humiques à des concentrations souvent supérieures à 1 mg/l (Thurman, 1985 ; Achour et Moussaoui, 1993).

En solutions synthétiques et en absence de tout composé réducteur, les substances humiques présentent des consommations en chlore suffisamment importantes, de l'ordre de 0,6 à 0,8 mg Cl<sub>2</sub>/mg SH (Achour et Guergazi, 2002). En comparaison avec l'eau distillée, les travaux enregistrés par (Achour et Guergazi 2002) ont montré que la minéralisation a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques soit globalement, soit par le biais des éléments minéraux spécifiques tel que l'azote ammoniacal et les bromures.

Différents travaux (Croué, 1989 ; Doré, 1989 ; Achour, 1992) ont montré que l'évolution de la consommation du chlore en fonction de la variation du temps de contact s'effectue en deux étapes, une étape de consommation rapide au cours des premières minutes de réaction voire les premières heures suivie par une deuxième étape de consommation beaucoup plus lente qui peut

se prolonger jusqu'à plusieurs centaines d'heures. L'influence du pH sur la consommation en chlore est non négligeable.

Ainsi les travaux d'Achour et Guerguazi (2002) ont montré également que plus de 50 % du chlore a été également consommé dans la phase rapide. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Qualls et Johnson (1983) et Achour (1992).

Qualls et Johnson (1983), indiquent aussi que la demande en chlore des substances humiques dépend peu du pH, phénomène antagoniste de la spéciation du chlore ( $\text{HOCl}/\text{ClO}^-$ ) et celle des sites présents avec les variations de pH. De même, les travaux d'Achour (2001), de Guergazi (2006) ont montré que la demande en chlore pour les substances humiques est apparue maximale pour un pH neutre en eau distillée. Toutefois, elle subit une certaine diminution lorsque le pH devient acide ou basique aussi bien en eau distillée qu'en eau minéralisée.

Les études concernant l'effet de la minéralisation sur la consommation en chlore par la matière organique sont peu nombreuses. Néanmoins, les études élaborées au sein du laboratoire LARHYSS de l'université de Biskra, montrent que la minéralisation totale n'est pas le seul paramètre à prendre en considération mais plutôt sa composante et ses principaux constituants. Ainsi, Achour et Guergazi, (2002) ont pu montrer que la dureté permanente (TH-TAC) liée généralement aux chlorures et aux sulfates à un effet inhibiteur de la réaction de chloration, tandis que la présence des bromures et l'azote ammoniacal provoquent une élévation des potentiels de consommation du chlore par les SH.

### **III.2.2. Acides aminés**

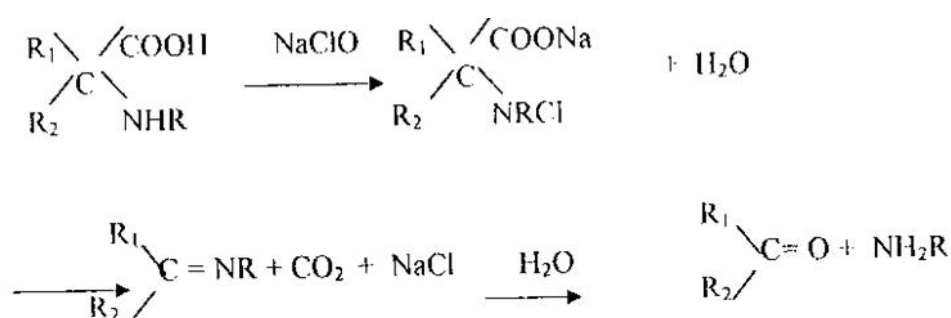
Les acides aminés sont connus pour leur forte consommation du chlore en particulier les acides aminés aromatiques. Ils constituent également une source potentielle d'azote et de carbone dans le processus de la croissance bactérienne dans les réseaux de distribution (De Laat et al, 1982 ; Alouini, 1987 ; Hureiki et al, 1994 ; Hellal, 2008 ; Ounoki, 2011).

De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de l'action du chlore sur les acides aminés. C'est Langheld (1909), qui pour la première fois, observe que les - amino-acides réagissent avec les sels d'acide hypochloreux d'une manière analogue aux amines pour former des dérivés monochlorés ou dichlorés.

Il observe que les (N- chloro amino-acide formés sont instables et que leur décomposition dépend de la nature du groupe -aminé.

Ces molécules subissent une décarboxylation, passant ainsi par une imine intermédiaire qui, par désamination se dégrade en cétone ou en aldéhyde. Le schéma 1 réactionnel proposé est le suivant :

### Schéma 1



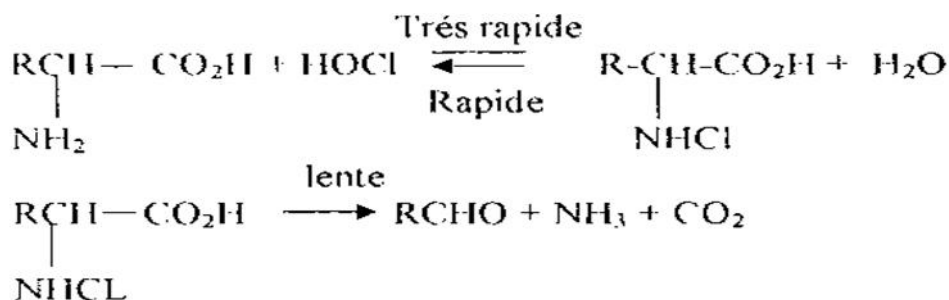
Wright, (1936), trouve également que les aldéhydes sont formés par action de NaOCl sur plusieurs acides aminés mais que les nitriles ne prédominent qu'à de faibles valeurs de pH.

Wathelet et al, (1972), étudient l'action de l'hypochlorite de sodium sur plusieurs acides aminés et mettent en évidence la présence d'acides provenant de l'oxydation des aldéhydes. Ils démontrent que, dans certaines conditions, l'aldéhyde est un intermédiaire dans la synthèse du nitrile. Actuellement, ces résultats sont confirmés par de nombreux auteurs qui introduisent de nouveaux éléments sur les mécanismes réactionnels.

Ainsi les travaux de Khantouch et Abdel-Fatteh (1971), Stambro et Smith (1979) ont montré que les acides aminés sont oxydés rapidement par le chlore et que plusieurs sous-produits sont observés dont la décomposition spontanée se fait selon une cinétique du premier ordre. Ils font ressortir l'influence du pH et de la température sur la vitesse de réaction.

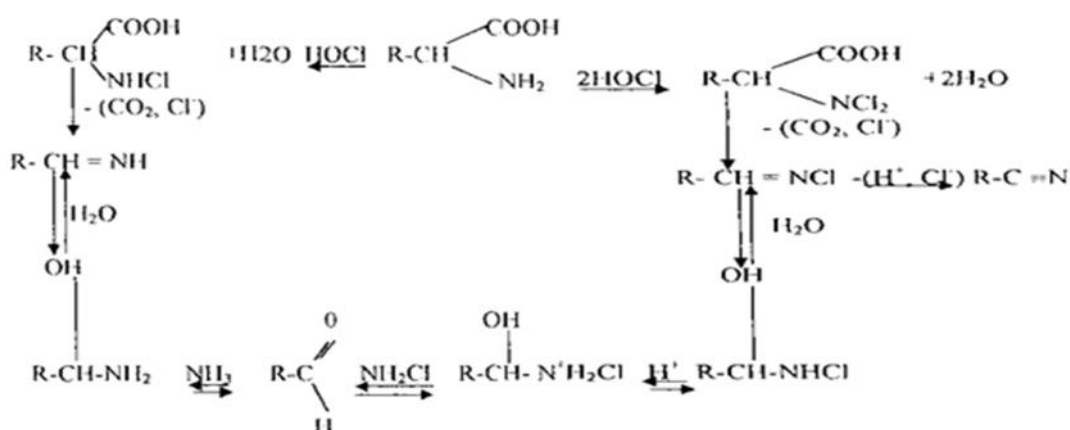
Ogata et al, (1981), considèrent que cette décomposition constitue l'étape déterminante de la réaction globale selon le schéma (2) suivant :

### Schéma (2)



Alouini et Seux (1987) ont étudié l'évolution des (N- chloro amino) et des (N, N- dichloro amino) acides en fonction du pH et du rapport molaire  $R = [\text{chlore}] / [\text{acide aminé}]$ . Ils établissent les conditions de formation du nitrile parfois obtenu à côté de l'aldéhyde. Ils suggèrent le mécanisme suivant selon le schéma (3).

### Schéma (3)



Cependant, Dossier-Berne et al., (1996) notent que les acides aminés présents dans les eaux sous forme combinée réagissent lentement vis-à-vis du chlore, contrairement aux acides aminés libres très réactifs. Cette réactivité est largement influencée par le pH du milieu.

Ainsi, les demandes en chlore indiquent des valeurs de 2 moles par fonction  $\text{NH}_2$  présente dans la structure des acides aminés aliphatiques (alanine, asparagine) (Dore, 1989), toutefois, cette valeur est beaucoup plus importante pour les aminoacides qui présentent un cycle aromatique activé par un groupement donneur d'électrons (Achour, 2001 ; Guergazi, 2006 ; Hellal, 2008 ; Ghachem, 2011 et Ounoki, 2011). De même, Hureiki (1993) a montré que la demande en chlore sur 72 heures varierait de 2.5 à 16.5 mg  $\text{Cl}_2$ / mg C dans le cas d'acides aminés combinés. Cette réactivité est largement influencée par le pH du milieu.

Les plus fortes demandes sont obtenues dans le cas de la tyrosine qui présente un cycle aromatique activé par un groupement donneur hydroxylé (De Laat et al, 1982 ; Achour, 2001). En effet, de nombreuses recherches effectuées ces dernières années confirment l'influence des substituants sur la réactivité des dérivés aromatiques (Murphy et Zaloum, 1975 ; Rook, 1980 ; De Laat et al, 1982). Les plus forts consommateurs de chlore sont ainsi des composés aromatiques possédant des groupements actives ( $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NR}_2$ ,...) tels que le phénol, l'aniline et leurs dérivés (5 à 12 moles de  $\text{Cl}_2$  par mole de composé organique) (De Laat et al, 1982 ; Achour, 2001). Toutefois, la chloration des acides aminés en présence de sels minéraux peut induire la formation de produits différents, soit par complexation des composés minéraux avec l'acide aminé, soit par combinaison avec les produits de la chloration de ces substances (Guergazi et Achour, 2004).

### III.2.3. Les bases puriques et pyrimidiques

Peu d'études qui traitent la réactivité du chlore vis-à-vis des bases puriques et pyrimidiques. Les travaux de Patton et al., (1972) ; Hoyono et al., (1973) ; Dennis et al., (1978) ; Morris et al., (1992) ; Gould et Hay., (1982) ; Shang et al., (2000) réalisés sur la chloration des bases puriques et pyrimidiques ont montré que les bases pyrimidiques sont très réactives vis-à-vis du chlore, elles consomment facilement l'oxydant en solution diluée avec formation d'un mélange complexe de composés. Cependant, les bases puriques tendent à être résistantes à la chloration dans le milieu aqueux (Doré, 1989 ; Gillian et al., 1988). Gould et Hay (1982) ; Gillian et al., (1988) observent que l'oxydation des bases puriques et pyrimidiques, peut aller jusqu'à l'ouverture des cycles, et conduit à la formation de composés N-chloro organiques de base d'acide nucléique et des chloramines. Pour les faibles rapports de chlore ( $\text{Cl}/\text{N}$ ) Il y a formation de dichloramines et formation de mono et dichloramines pour les forts rapports de chlore ( $\text{Cl}/\text{N}$ ). Tant dit que le produit majoritaire formé lors de la chloration de l'uracile est le chloro-

Suracile pour des taux de chlore assez faibles ( $\text{Cl}_2$ /uracile de l'ordre de 1), et que le pH du milieu et le taux de chloration influent sur la réaction.

Shang et al., (2000) ; Bacha et al., 2006 et Guergazi (2006) ont mis en évidence que la formation du break point n'est pas évidente pour les bases puriques et pyrimidiques indiquant que les chloramines formées sont très stables et pourraient être essentiellement organique, ainsi la demande en chlore pour les bases puriques (telles que la guanine et l'adénine) est plus importante que pour les bases pyrimidiques (telles que la cytosine et l'uracile).

Les travaux effectués par (Bacha et al, 2006 ; Guergazi, 2006) sur l'effet du chlore sous forme d'hypochlorite de sodium sur les bases pyrimidiques et puriques (uracile, cytosine et guanine) dans des milieux de minéralisation variable sous différents paramètres réactionnels (taux et temps de chloration, pH), ont montrés que le potentiel de consommation en chlore pour ces bases azotées est plus important en eaux minéralisées qu'en eau distillée. Cette réactivité est due à leurs structures hétérocycliques comportant des électrons délocalisés, ce qui confère au cycle une réactivité nucléophile (Lalande et Le Meur, 1997). De plus, la fonction amine ( $\text{NH}_2$ ) libre portée par l'hétérocycle azoté active. En général le cycle rend les substitutions électrophiles plus faciles (Arnaud, 1983).

De plus, les résultats de la chloration des bases puriques et pyrimidiques mettent en évidence qu'elles présentent une réactivité importante vis-à-vis du chlore. De même, la minéralisation du milieu de dilution des composés organiques semble accroître leur réactivité (Bacha et Achour, 2005), ainsi que l'application de la variation des taux de chloration a abouti à une augmentation instantanée par les éléments réducteurs.

Gillan et al., (1988), Bacha et al., (2006) et Guergazi (2006), ont montré que le pH joue un rôle primordial sur la réactivité du chlore vis-à-vis de des bases azotées. La réactivité est maximale pour un pH égal 6,5 et diminue pour un pH égal 9. Ceci a été expliqué par la forme du chlore à pH voisin de la neutralité (forme moléculaire  $\text{HOCl}$ ) qui est très réactif vis-à-vis des composés organiques. Ils ont même montrés que, quelle que soit le pH du milieu réactionnel, la cinétique de la réaction d'oxydation présente deux étapes, une étape rapide et une étape lente.



Les travaux de Gould et Hay (1982) sur la nature des réactions entre le chlore et la cytosine ont montrés qu'il y a production d'un ensemble complexe de produits, y compris les chloramines organiques. 50% du chlore ajouté à la cytosine a été établi comme chlore combiné d'une grande stabilité, preuve la présence de différents N-chlorocytosines. Ces mêmes travaux ont confirmés la forte dépendance entre la réactivité des bases azotées testées (uracile, cytosine, guanine) et certains paramètres réactionnels, ainsi les potentiels de consommation en chlore augmentent en passant du pH = 4 à pH = 9. Ainsi que la chloration de la caféine donne un ensemble complexe de clivage du noyau et de produits de réarrangement dans une réaction relativement lente. La chloration de caféine produit le 8-chlorocafeine, mais ce processus a été relativement mineur. La réaction a été assez lente, dépendance fort du pH, et a donnée des espèces de chlore combiné et de chlorure. L'analyse des espèces de chlore a donné peu de preuves de la formation de liaisons carbone chlore.

Ghecham (2011), a pu montrer que le potentiel de consommation en chlore de la caféine est assez important aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. La variation de la dose de chlore introduit a abouti à une courbe de Break point en eau distillée, contrairement qu'en eaux minéralisées le break-point n'apparait pas, que signifie que les chloramines formées (organiques et minérales) sont très rigides et très stables, elles nécessitent un temps contact assez long ou des doses de chlore assez importantes pour qu'elles se dégradent. Les mêmes travaux ont montré que le pH influe d'une manière notable sur la chloration de la caféine quel que soit le milieu de dilution et le milieu acide favorise la réactivité de la caféine vis-à-vis du chlore.

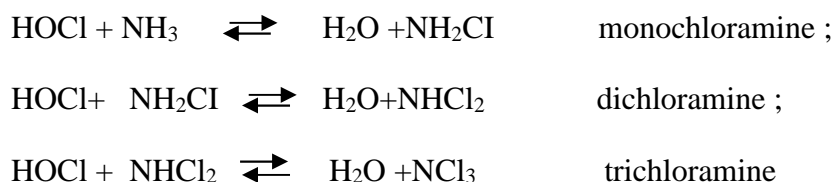
### **III.3. EFFET DU CHLORE SUR LA COMPOSANTE MINERALE AZOTEE DES EAUX**

#### **III.3.1. Azote ammoniacal**

Parallèlement à ses propriétés désinfectantes et bactéricides, le chlore réagit rapidement avec les réducteurs inorganiques présents dans les eaux à traiter.

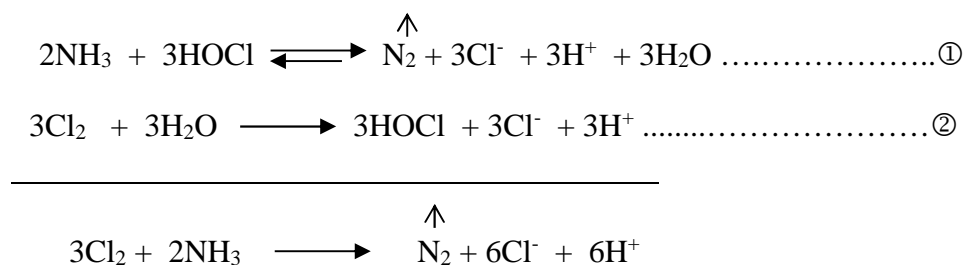
L'azote ammoniacal, généralement présent dans les eaux de surface réagit avec le chlore pour former des chloramines (Doré, 1989).

L'action du chlore sur l'azote ammoniacal présente un intérêt particulier. Elle procède suivant un mécanisme complexe qui conduit en premier lieu à la formation de monochloramine ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), puis de la di- et tri-chloramine ( $\text{NHCl}_2$  et  $\text{NCl}_3$ ) (Rodier, 2009).



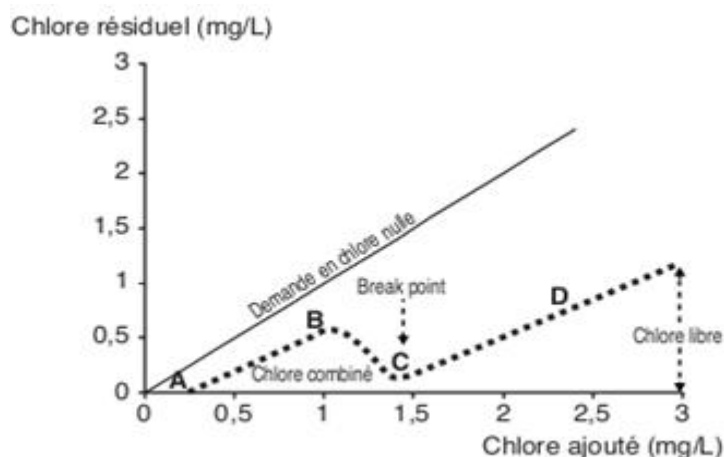
Ces réactions dépendent du pH du milieu, de la température, du temps de réaction et du rapport initial chlore/ammoniac. En général, ce sont les monochloramines et les dichloramines qui prédominent et ont certain pouvoir oxydant et désinfectant. Elles constituent en effet ce que l'on appelle le chlore actif combiné.

En présence d'un excès de chlore, la réaction globale conduit à la dégradation totale de l'azote ammoniacal (réaction①). Notons que, si on prend en considération la réaction d'hydrolyse du chlore dans l'eau (réaction②), nous pouvons écrire :



Cette réaction globale implique que la consommation de 3 moles de chlore pour 2 moles d'azote ammoniacal, ce qui correspond à un rapport molaire  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3 = 1.5$  et à un rapport massique  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3 = 7,6$ . Le point correspondant à cette dégradation totale de l'azote ammoniacal est appelé point critique ou Break point (Doré, 1989 ; Rodier, 2009).

Cette courbe peut être décomposée en quatre zones (figure 16). Elle permet de vérifier l'oxydation totale de l'azote ammoniacal (Metcalf et Eddy, 2003).



**Figure 16: Courbe du « break point » d'une eau naturelle (Rodier, 2009).**

- ) A: destruction du chlore par les composés minéraux (fer, manganèse ...);
- ) B: formation de composés chlorés organiques et de chloramines, réduction des monochloramines et des dichloramines, formation des trichloramines;
- ) C : destruction des chloramines par ajout de chlore supplémentaire; Point de rupture (breakpoint) : les mono-, di et trichloramines ont pratiquement disparu;
- ) D : production de chlore actif.

Tout le chlore ajouté sera en majorité sous forme d'acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ), mais il reste du chlore combiné (trichloramines et autres sous-produits de désinfection). Les trichloramines ont un très léger effet désinfectant, mais ils donnent un goût de chlore à l'eau.

En réalité, la chloration des eaux de surface contenant de l'azote ammoniacal et des matières réductrices organiques ou minérales peut être un peu plus compliquée. Les propriétés désinfectantes médiocres du chlore combiné (chloramines) par rapport au chlore libre ( $\text{HOCl}/\text{ClO}^-$ ) obligent les traiteurs d'eaux à effectuer la désinfection à des taux très légèrement supérieurs au break point (point critique).

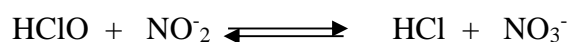
Donc, la dose de chlore nécessaire pour atteindre le break point en présence d'ammoniaque selon les auteurs est de 8 à 10 fois la dose d'azote présente dans l'eau à traiter (Franck, 2002 ; De Laat et al, 2009).

En présence de la matière organique que ce soit de types humiques ou hétérocycliques, les résultats obtenus par Bacha (2006), Guergazi (2006) et Ghachem (2011), ont bien enregistré qu'en présence d'azote ammoniacal la matière organique présente une réactivité appréciable

vis-à-vis du chlore, cette réactivité provoque un déplacement du break-point vers les forts taux du chlore pour les substances humiques. Tandis que, pour les composés hétérocycliques ces travaux ont notés pour des taux de chlore faibles, le chlore résiduel est nul indiquant une forte réactivité des bases azotées tandis que pour des taux plus élevés, le résiduel augmente avec l'élévation du chlore appliqué en induisant la formation de chloramines très stables (pas de formation de break-point).

### III.3.2. Nitrites

Les nitrites peuvent être présents dans les eaux à potabiliser ou apparaître comme des composés transitoires lors de l'oxydation biologique de l'azote ammoniacal. Pour leur élimination, les nitrites devront être oxydés en nitrates (Rejsek, 2002). En utilisant le chlore, cette oxydation se produit selon la réaction suivante : (Doré, 1989).



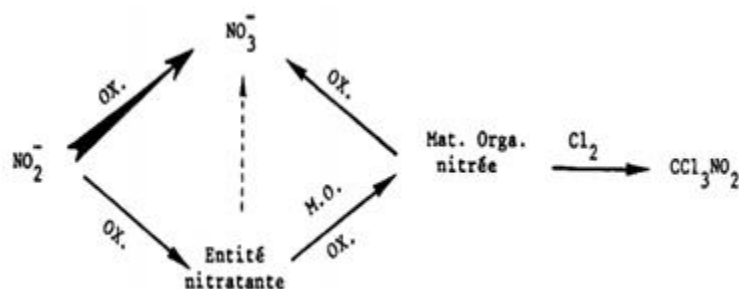
Le tableau suivant donne une idée des doses de chlore à appliquer pour oxyder 1 mg/l des éléments inorganiques que sont le fer, le manganèse, H<sub>2</sub>S et les nitrites. La présence de ces éléments est consommatrices de chlore qui ne sera pas disponible pour la désinfection.

**Tableau 18: Doses de chlore nécessaire à l'oxydation de 1 mg/l des éléments inorganiques (Moles, 2003).**

Eléments	NH <sub>4</sub>	Fe	Mn	H <sub>2</sub> S	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Cl <sub>2</sub> (mg/l)	7 à 10	0,63	1,3	3,4	1,5

Les travaux de Thibaud et al (1987), ont montré que l'oxydation des nitrites réalisés avec des solutions synthétiques de molécules simples ou plus complexes (substances humiques) peut s'accompagner de réaction de nitration sur certaines structures chimiques telles que les noyaux phénoliques. Ainsi les résultats ont montré la formation de nitrophénols lors de l'oxydation du phénol en présence de nitrites par divers oxydants (Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>Cl). La présence de ces composés nitrés permet d'expliquer les productions de chloropicrine obtenues après une

chloration ou après une séquence pré-oxydation/post-chloration. Les productions de chloropicrine dépendent principalement de la teneur en nitrites, du pH, du temps de chloration ainsi que des taux d'oxydation pratiqués soit en pré-oxydation soit en post-chloration. Les résultats obtenus à partir d'acides humiques et fulviques permettent de penser qu'une pré-chloration peut augmenter le potentiel de formation de chloropicrine dans le cas de certaines eaux chargées en substances humiques et en nitrites.



Le nitrite dans l'eau potable est un problème de santé important. Les résultats publiés par Yang et Cheng (2007) montrent que le niveau de nitrite dans l'eau potable peut être efficacement contrôlé par chloration et chloramination. Pour le traitement de la chloration, un taux de chlore résiduel de 0,3 mg de  $\text{Cl}_2/\text{l}$  peut assurer une oxydation de nitrite  $> 99\%$  sous des conditions typiques de traitement de l'eau potable.

Compte tenu d'un certain niveau de nitrite dans les eaux de surfaces avec une grande absorbance en UV (présence de la matière organique comme allochtone), et les conditions alcalines peuvent grandement améliorer la formation de Halonitromethanes. Pourtant, l'augmentation de la dose de chlore, et le temps semble ne pas avoir d'influence évidente sur la stimulation de la formation de HNMs.

Tant dit que les travaux de Dlyamandoglu et al (1990, ont montré que la réaction du nitrite avec le chlore libre en solution aqueuse semble s'effectuer entre les molécules d'acide nitreux et d'acide hypochloreux, les produits finaux de réaction se composant d'ions nitrate, chlorure et hydrogène. Les balances stoechiométriques réalisées à la fois sur les réactifs et sur les produits ont démontré qu'aucune autre substance n'est impliquée dans la réaction, du moins dans la précision des méthodes analytiques. Cela était vrai pour les réactions achevées ainsi que celles qui pouvaient être surveillées avec le temps ( $\text{pH} > 8,35$ ).

La constante de vitesse de réaction  $K$  est indépendante du pH dans la plage de 9,5 à 11,6, de la force ionique jusqu'à 0,04, des concentrations initiales de nitrite allant de 1 à 17 mg/l sous forme de  $N$  et de chlore de 2,3 à 140 mg/l sous forme de  $Cl_2$ . Et finalement des rapports de dose molaire chlorure / nitrite dans la plage de 0,14 à 6,0. Les résultats expérimentaux ont démontré que la réaction est achevée en fractions d'une seconde à des niveaux de pH neutres et faibles. Cependant, la cinétique de la réaction à ces niveaux de pH reste à déterminer. La petite plage de températures étudiée ne permet pas une évaluation précise de l'énergie d'activation de la réaction.

Eiserich et al (1996) rapportent que  $NO_2^-$  et  $HOCl$  réagissent pour former les intermédiaires réactifs  $Cl-NO_2$  et / ou  $Cl-ONO$  (Nitrite de chlore), des espèces capables de nitrer, de chlorer et de dimériser des composés phénoliques tels que la tyrosine. Nos données suggèrent que le  $NO_2^-$ -Tyr n'est pas nécessairement un marqueur spécifique de la formation d' $ONOO^-$  (peroxynitrite) et que le  $Cl-NO_2$  et le  $Cl-ONO$  peuvent être importants et que les oxydants précédemment non considérés ont été produits aux sites d'inflammation.

#### **III.4. SOUS-PRODUITS DE LA CHLORATION DE COMPOSES AZOTES ET TOXICITE**

La forte demande en chlore de certaines eaux de surface et l'éventuelle toxicité des produits formés incite les traiteurs d'eau à s'intéresser de plus en plus aux réactions spécifiques du chlore avec certaines classes de substances organiques (Achour, 2001). L'acide hypochloreux ainsi que la monochloramine présentent respectivement une polarisation de la liaison  $Cl-O$  et de la liaison  $Cl-NO$ . Néanmoins la polarisation de la liaison  $ClO$  du chlore est beaucoup plus forte que celle de la liaison  $Cl-N$  de la monochloramine (Cimetiere, 2009).

Les sous-produits de la désinfection peuvent se former lorsque le chlore réagit avec les composés naturellement présents dans l'eau. La formation de ces produits a lieu principalement lors des réactions dans lesquels des substances organiques telles que l'acide humique et l'acide fulvène jouent un rôle. Ces matériaux finissent dans l'eau durant la décomposition de la matière (Morris et al, 1992). Le chlore qui peut former des sous-produits halogénés tels que les trihalométhanes (THM) ou les acides haloacétiques, le dioxyde de chlore qui peut former du chlorite et du chlorate (Anes, 2010).

Parmi les sous-produits de chloration formés il faut noter principalement les trihalométhanes (THM) qui regroupent le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), le dichlorobromométhane ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), le chlorodibromométhane ( $\text{CHClBr}_2$ ) et le bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ ). La somme de ces 4 composés à caractère volatil représente les THM totaux ou TTHM et constitue une limite de qualité pour l'eau potable (TTHM < 100  $\mu\text{g/l}$ ) (Rodier, 2009). Le chloroforme est généralement le principal THM mesuré dans l'eau potable (jusqu'à 90 % en poids de tous les THM), mais sa proportion par rapport à l'ensemble des THM peut varier de façon significative selon la teneur de l'eau brute en bromure (qui peut entraîner alors une formation de sous-produits bromés) et selon le pH de l'eau (Mills et al., 1998; Levallois, 1997).

Notons que depuis la mise en évidence, au milieu des années 70, de la présence de trihalométhanes dans les eaux d'alimentation, de nombreuses études ont cherché à détecter une activité génotoxique dans des extraits d'eau potable (Le Curieux et al., 1996). C'est en 1982 que l'équipe de Bull démontre pour la première fois l'existence d'une activité mutagène dans un concentrât d'eau d'alimentation. Les travaux de Meier (1988), Cotruvo et Regelski (1989) et Morris et al. (1992) ont ensuite montré que les sous-produits de chlore pouvaient présenter une activité mutagène et/ou cancérigène.

A cet aspect, plusieurs recherches ont été effectuées sur la chloration des substances humiques qui sont généralement responsables de la formation des trihalométhanes (Owen et al., 1995 ; Gainer et Garrett, 1996 ; Reif et al., 2000).

Cependant, la réactivité du chlore vis-à-vis de substances particulières a été assez peu étudiée. Les composés organiques azotés dans l'eau sont à considérer plutôt comme un cas particulier des matières organiques ; on connaît encore relativement mal leur évolution au travers des différentes étapes de traitement à cause de l'absence d'une méthode d'analyses fiable (Houel et al., 1982 ; Achour et Guergazi, 2002).

Les concentrations de THM (et autres sous-produits de la chloration) peuvent être très variables d'un réseau à l'autre. En général, les concentrations les plus élevées se retrouvent dans l'eau traitée provenant de sources à fortes teneurs en matières organiques, comme les lacs et les rivières, et les concentrations les plus faibles, dans les sources souterraines (Milot et al., 2000; Santé Canada, 2000; Tremblay, 1999). Les teneurs en THM peuvent donc varier de façon importante en fonction de la matière organique (COT) mais également en fonction d'autres paramètres de la qualité de l'eau tels les bromures, le pH, l'ammoniac, l'alcalinité et la

température. Les paramètres de traitement (enlèvement de la matière organique avant le point d'application du désinfectant, type de désinfectant, dose de désinfectant, temps de contact) et la saison (les concentrations sont généralement plus élevées en été et plus faibles en hiver) influencent aussi les concentrations de THM dans l'eau (Laferrière et al., 1999; Singer, 1993).

Les résultats qui ont été obtenus par Achour et al., (2009) au cours de la chloration de plusieurs types d'eaux de surface algériennes ont bien enregistré que les potentiels de formation en THM les plus élevés sont observés pour les eaux les plus riches en composés organiques, notamment pour celles dont la charge organique est essentiellement naturelle. L'évolution de l'absorbance en UV après 24 heures, caractéristique de l'aromaticité, indique qu'une fraction de la matière organique présente a pu être dégradée en structures aliphatiques, parmi lesquelles les THM. En effet, la diminution des absorbances UV après chloration a varié de 21 à 70%, selon le type d'eau et la nature de la matrice organique. Pour toutes les eaux testées, le chloroforme a été le THM majoritairement formé. Cependant, la proportion en THM bromés, notamment en bromoforme, a sensiblement augmenté avec celle de la teneur initiale en bromures dans les eaux, comme cela a été le cas pour les eaux du Sud (barrages de Foum El Gherza et Fontaine des Gazelles) ou celles du littoral (barrages de Zardezas et Beni Zid) (tableau 19). Les valeurs déterminées constituent bien sûr les concentrations maximales en THM pouvant se former lors de la chloration des eaux de surface. Elles restent inférieures aux valeurs guides recommandées (200 µg/l pour le chloroforme, 60 µg/l et 100 µg/l pour les dérivés bromés) (OMS, 1998).



**Tableau 19: Potentiels de réactivité vis-à-vis du chlore de quelques types des eaux de barrage algérien (Achour et al., 2009).**

Barrages	PCCl <sub>2</sub> (mg Cl <sub>2</sub> /l)	PFTHM (µg/l)	PFTOX (µg Cl <sup>-</sup> /l)
Zardezas	12,30	65	726
Beni Zid	7,58	67	493
Ain Zada	9,55	72	721
Beni Haroun	16,22	78	985
Foum El Gherza	5,80	39	471
Fontaine des gazelles	6,00	45	450
Chefia	10,32	93	792
Mexa	12,48	112	822
Hamam Ghrouz	9,90	81	608
Ain Dalia	9,35	46	489
Hamam Debagh	10,46	62	860

Les effets potentiels des sous-produits de désinfection sur la santé de l'homme dépendraient de leurs concentrations dans l'eau mais également de la durée et du moment d'exposition.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) a déterminé des doses maximales admissibles pour la plupart des désinfectants et de leurs sous-produits.

Des études épidémiologiques ont mis en évidence un risque de cancer de la vessie pour des populations exposées à de grandes quantités de chlore et de sous-produits pendant de longues périodes de leur vie (Morris et al, 1992).

Ces études ont bien confirmé que l'exposition de la population aux trihalométhanes constitue un grand risque pour la santé publique puisqu'ils sont considérés comme étant potentiellement cancérigènes et peuvent également provoquer des effets mutagènes. C'est pour cette raison, l'organisation mondiale de la santé (OMS, 2004) et Santé Canada (2002) préconisent des normes à ne pas dépasser aussi bien dans les teneurs en trihalométhanes que dans les teneurs en chlore résiduel au niveau des robinets des usagers.

Il est important de noter que Rodriguez et al, (2000); Umphres et al, (1981), montrent qu'il n'existe aucun traitement applicable dans les conditions du traitement de l'eau potable

permettant d'éliminer les trihalométhanes une fois ceux-ci formés. Mais il est possible de diminuer la quantité de précurseurs des trihalométhanes en utilisant différentes techniques, telles que la coagulation et la décantation, le déplacement du point d'injection de l'oxydant et l'adsorption sur charbon actif.

Actuellement certains chercheurs (Vidovich et al, 2010 ; Achour et Guergazi et al, 2013 et Guergazi et al, 2015) ont été également intéressés par l'utilisation des techniques admettant la réduction des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes des eaux de surfaces avant leurs formation. Ces techniques sont la combinaison de la préoxydation à la  $\text{KMnO}_4$ / post chloration sur la réactivité de substances humiques aquatiques et le procédé d'adsorption avant chloration. Ces deux techniques ont bien prouvé leurs efficacités dans la réduction des trihalométhanes à un pourcentage qui dépasse les 50 %.

### **III.5. CONCLUSION**

Parmi les oxydants utilisés dans le traitement des eaux, le chlore peut être utilisé soit sous forme gazeux ou liquide aussi bien en prétraitement qu'en phase finale de désinfection.

Le chlore apparaît comme un réactif de choix du fait qu'il combine à la fois un pouvoir biocide important et une performance appréciable vis-à-vis des composés réducteurs de l'eau.

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'impact de la chloration sur les composés minéraux et organiques azotés présents dans les eaux naturelles.

Le chlore s'avère très réactif avec certaines classes de composés organiques par des réactions de substitution, d'oxydation ou de décarboxylation. Les composés présentant les consommations en chlore les plus importantes sont les structures aromatiques porteuses de groupements activant ( $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ , ...) telles que les substances humiques, les acides aminés et les bases puriques et pyrimidiques. Les réactions aboutissent souvent à la formation de composés organohalogénés potentiellement mutagènes et cancérigènes.

Les travaux cités dans la revue bibliographique mettent en évidence la grande réactivité des composés organiques azotés étudiés vis-à-vis du chlore à savoir ceux hétérocycliques nommés

bases puriques et pyrimidiques les molécules humiques ainsi acides aminés. La réactivité des bases puriques et pyrimidiques entrant dans la composition des acides nucléiques des microorganismes est invoquée pour interpréter l'inactivation des germes pathogènes.

Cependant, nous pourrions dire que la chloration des eaux constitue donc un réel progrès, car elle a permis le passage de la phase des risques d'épidémies à celle hydriques à celle de l'assurance sanitaire de l'eau. Néanmoins, la production de sous-produits de la chloration tels les THM<sub>t</sub> souvent toxiques, oblige la mise en question de l'utilisation de ce désinfectant.

Aucun traitement applicable ne permet d'éliminer les trihalométhanes une fois ceux-ci formés. Mais, il est possible de diminuer la quantité de leurs précurseurs en utilisant différentes techniques de clarification et l'élimination de ces composés par adsorption.

**DEUXIEME PARTIE : ETUDE  
EXPERIMENTALE**

# CHAPITRE I : CHLORATION DES SUBSTANCES HUMIQUES EN EAUX NATURELLES. EFFET DE L'AMMONIAQUE ET DE NITRITES

## I.1. INTRODUCTION

Avant d'aborder la présentation et la discussion des différents résultats obtenus au cours de ce chapitre, il nous paraît impératif de décrire les diverses méthodes expérimentales et analytiques suivies.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la préparation des solutions utilisées, préciserons les méthodes de dosage des différents paramètres physico-chimiques d'eaux utilisées et décrire les principales méthodes de dosage ainsi que les essais de chloration. Ces essais concernent la détermination des consommations en chlore pour les substances humiques sous l'influence de différents paramètres réactionnels (temps de contact, dose de chlore appliquée, et minéralisation des milieux de dilution) totale, ainsi que de l'ammoniaque et de nitrites comme éléments minéraux spécifiques sur la chloration des substances humiques.

Tous nos essais expérimentaux ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de l'université de Biskra.

## I.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

### I.2.1. Echantillonnage des eaux naturelles testées

#### *I.2.1.1 Eau distillée*

L'eau distillée utilisée pour nos expériences est caractérisée par une conductivité de 4 à 7  $\mu\text{s}/\text{cm}$  et un pH variant entre 4,8 et 6,08. Des tampons phosphates commercialisées de marque (Biochem chemopharma) sont utilisés pour ajuster le pH à une valeur de 7.

#### *I.2.1.2 Eau de surface*

Les prélèvements d'eaux brutes de barrage ont été effectués au cours de la période allant d'Octobre 2014 à Mars 2015.

Afin d'apprécier l'influence de la minéralisation totale sur l'oxydation des composés azotés testés par le chlore, nous avons choisi de travailler sur une eau de surface. Il s'agit des eaux de barrage Ain Dalia de la ville Souk Ahras. Il est situé dans la commune de Henancha à 7 km ouest de la ville de Souk-Ahras. Il alimente la station de traitement d'Ain Dalia en contrebas qui est le point de départ du système d'adduction pour l'alimentation en eau potable

Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux, déterminées en laboratoire. Les méthodes analytiques utilisées sont décrites par Rodier (2005) et Tardat-Henry (1984) ou les catalogues des appareillages utilisés. Les résultats des analyses sont résumés dans le tableau 24.

### I.2.2. Solutions et réactifs

#### a) Solution de substances humiques

Par dilution dans l'eau distillée et dans les eaux de surface de barrage Ain Dalia, des solutions mères des composés purs ont des concentrations de 100 mg/l. A partir de celles-ci, des solutions filles de substances humiques sont ensuite préparées à des concentrations de 5 mg/l. Mise à part l'eau distillée, les eaux de surface de barrage Ain Dalia de la région de Souk Ahras, sont exemptes initialement chlore résiduel libre.

Les substances humiques utilisées sont sous forme d'humate de sodium et sont d'origine commerciale (Jansen chimica). Elles présentent les caractéristiques suivantes apparaissant dans le tableau 20.

**Tableau 20: Caractéristiques de l'humâtes de sodium (Achour, 2001).**

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

#### b) Solution de chlore

Elles sont utilisées sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO (eau de javel) de 27° à 40° chlorométriques dilué dans l'eau distillée. Avant utilisation, cette solution est ramenée à pH = 7,5 à 8 par addition d'acide chlorhydrique concentré HCl. Le chlore actif est donc présent sous forme d'un mélange d'acide hypochloreux HClO et d'ions hypochlorites ClO<sup>-</sup>. Son titre exact en g/l est régulièrement vérifié par la méthode iodométrique (Rodier, 2009) à l'aide de solution de thiosulfate de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O (N/10). Durant nos essais, la solution concentrée d'eau de javel est conservée à l'obscurité et à température ambiante afin d'éviter la décomposition du chlore.

**c) Solution d'ammoniaque**

La solution mère de l'ammoniaque  $\text{NH}_4^+$  a une concentration de 100 mg/l, elle est préparée à partir de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . A partir de celles-ci, des solutions filles d'ammoniaque sont ensuite préparées à des concentrations plus faibles.

**d) Solution de nitrites**

La solution mère de nitrites  $\text{NO}_2^-$  a une concentration de 100 mg/l, elle est préparée à partir de nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$ . A partir de celles-ci, des solutions filles de nitrites sont ensuite préparées à des concentrations plus faibles.

**I.2.3. Méthodes de dosage****a) Dosage du chlore résiduel**

Le chlore résiduel est déterminé par la méthode iodométrique déjà décrite dans le premier chapitre de la partie bibliographique. Cette méthode qui implique un pH acide permet le dosage du chlore sous forme  $\text{Cl}_2$ . Les résultats correspondent donc à des équivalents oxydants ( $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ) que l'on exprime en mg/l. Le chlore résiduel est calculé par :

$$\text{Cl}_{2\text{resid}} \text{ (mg/l)} = \frac{N_1 V_1}{V_2} .35.5.10^3$$

$N_1$  : Normalité de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  ( $N = 10^{-3} \text{ N}$ ).

$V_1$  : Volume de thiosulfate de sodium versé en ml.

$V_2$  : volume de prise d'essais (10 ml).

**b) Dosage des paramètres physico-chimiques et organiques des eaux****✓ Température et pH**

La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre. Le pH des solutions est mesuré avec un pH mètre digital de laboratoire (HANNA pH 210) sur lequel nous avons branché une électrode combinée sensible au pH. L'étalonnage est effectué avant chaque essai, avec des solutions tampons de  $\text{pH} = 4$  et  $\text{pH} = 7$ .

**✓ Turbidité**

La turbidité des eaux de surfaces testées est mesurée par la méthode néphélométrique à l'aide d'un turbidimètre (turbidimètre Hach).

**✓ Conductivité**

La conductivité a été mesurée en utilisant un conductimètre électrique de type. L'appareil est du type WTW D 812 WEILHEIM.

**✓ Dureté totale**

La dureté totale correspond à la somme de concentration en ions calcium et magnésium exprimée en méq/l ou en °F. Le dosage de la dureté totale se fait par complexométrie par une solution de l'EDTA (0,02 éq/l) à pH = 10 et en présence d'un indicateur coloré appelé (noir Eriochrome T).

**✓ Alcalinité**

Pour doser l'alcalinité forte ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou TA, on réalise la neutralisation de l'échantillon par un acide fort ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à N/50) en présence du phénophtaléine (0,5 %). Pour doser l'alcalinité totale ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ ) ou TAC, on complète l'essai en présence du méthylorange (0,5 %). Le titre alcalimétrique complet est exprimé en milliéquivalents par litre, ou degré Français (°F).

**✓ Dosage des chlorures des nitrates et de calcium**

Pour le dosage des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$ , nous avons utilisé la méthode potentiométrique grâce à une électrode spécifique combinée (Tableau 21). L'électrode est branchée à un multiparamètre CONSORT (C933). Pour mesurer la teneur de l'élément dans un échantillon, on doit procéder à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons avec des concentrations variables en cet élément. La force ionique de chaque étalon, ainsi que celle des échantillons, est maintenue constante en ajoutant à 100 ml de l'échantillon 2 ml de la solution stabilisante (ISA). Nous mesurons le potentiel en commençant par la plus faible concentration et en agitant à vitesse constante. Nous traçons ensuite une courbe d'étalonnage en utilisant une échelle semi logarithmique. Sur les figures 17, 18 et 19 apparaît la courbe d'étalonnage obtenue pour chaque élément.

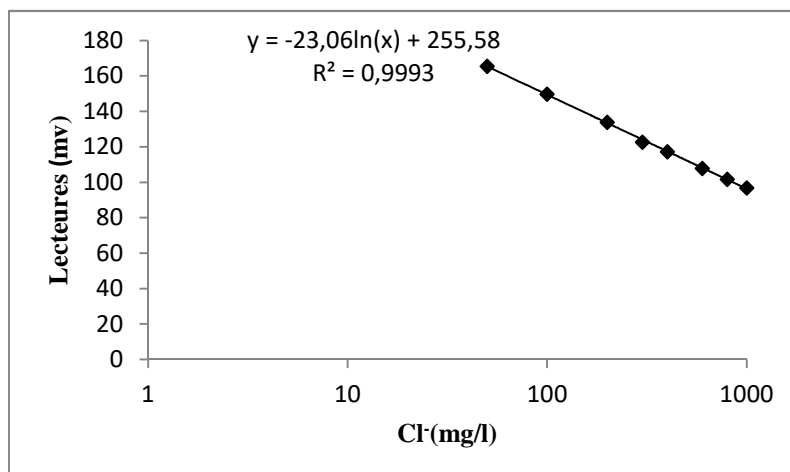


En utilisant un ajustement des points par la méthode des moindres carrés, chaque droite obtenue a alors pour équation :  $Y = a \ln(X) + b$

Où  $Y$  : lecture (mV) et  $(X)$  : la concentration de l'élément.

**Tableau 21: Caractéristiques et conditions d'utilisation des électrodes combinées pour les éléments  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$ .**

Eléments	Modèle de l'électrode (CONSORT)	Gamme de linéarité	Code de la solution ISA	Gamme des solutions talons
$\text{Ca}^{2+}$	ISE23B	0,2 - 40000 (ppm)	ISA23	10 - 300 (mg/l)
$\text{Cl}^-$	ISE24B	1,8 - 35500 (ppm)	ISA24	50 - 1000 (mg/l)
$\text{NO}_3^-$	ISE31B	0,5 - 62000 (ppm)	ISA31	2 - 40 (mg/l)



**Figure 17: Courbes d'étalonnage pour les chlorures.**

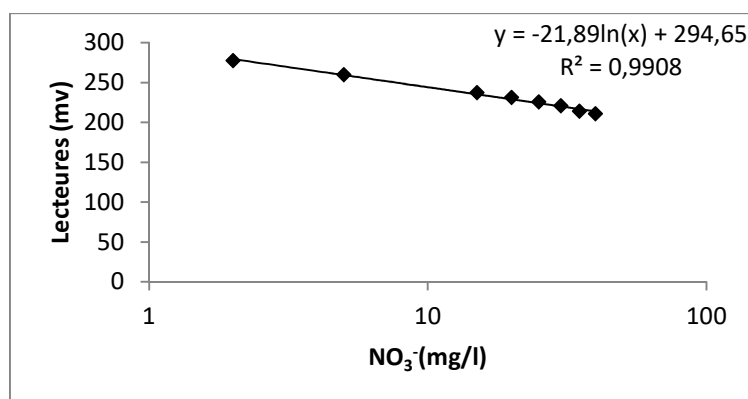


Figure 18: Courbes d'étalonnage pour les nitrates.

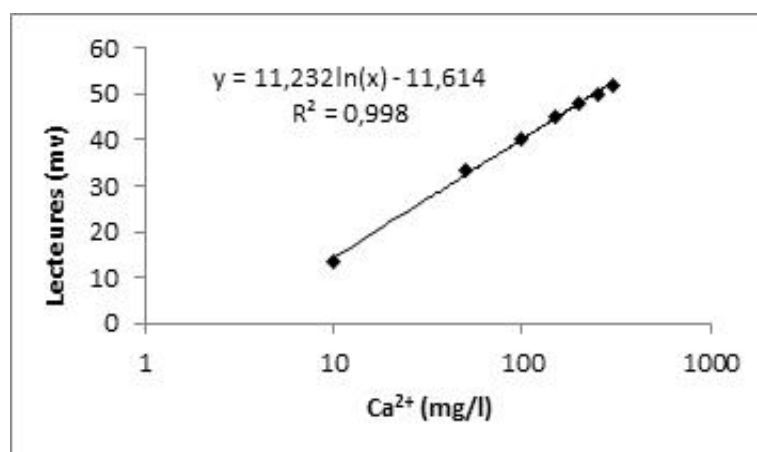


Figure 19: Courbes d'étalonnage pour le calcium.

#### ✓ Dosage des sulfates

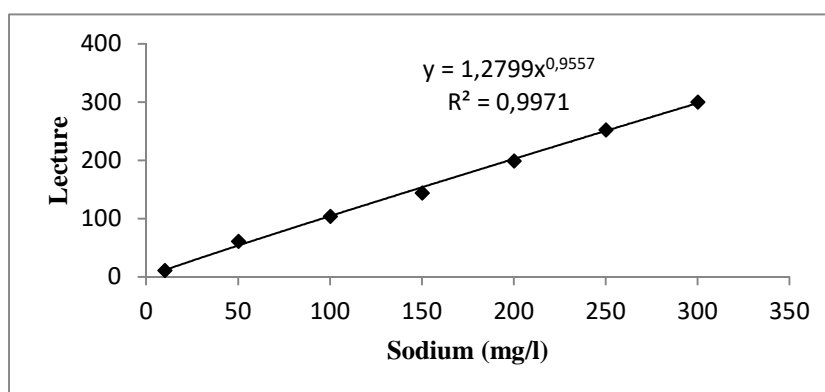
Le dosage de l'élément  $\text{SO}_4^{2-}$  a été effectué sur un photomètre du type « PALINTEST PHOTOMETR 5000 ».

#### ✓ Dosage du sodium et du potassium

Le dosage des éléments potassium et sodium a été effectué grâce à un photomètre à flamme du type « Flame photometer. Janway. Clinical PFP7 ». Afin d'effectuer le dosage du sodium, nous avons procédé à l'étalonnage de l'appareil. Les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de NaCl à 1000 mg de  $\text{Na}^+$  /l. Les résultats du tableau 22 et de la figure 20 présentent un exemple des lectures servant à l'étalonnage pour le sodium.

**Tableau 22: Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du sodium.**

[Na <sup>+</sup> ] (mg/l)	0	10	50	100	150	200	250	300
Lecture en (mg/l)	0	11	61	104	144	199	252	300

**Figure 20 : Courbe d'étalonnage du sodium [Na<sup>+</sup>].**

Pour le dosage du potassium, Les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de KCl à 100 mg de K<sup>+</sup> /l.

Les résultats du tableau 23 et de la figure 21 présentent un exemple des lectures servant à l'étalonnage pour le dosage du potassium.

**Tableau 23: Etalonnage de la mesure du potassium [K<sup>+</sup>].**

K <sup>+</sup> (mg/l)	0	30	20	10	5	1
Lecture en (mg/l)	0	30	20	10	4	1

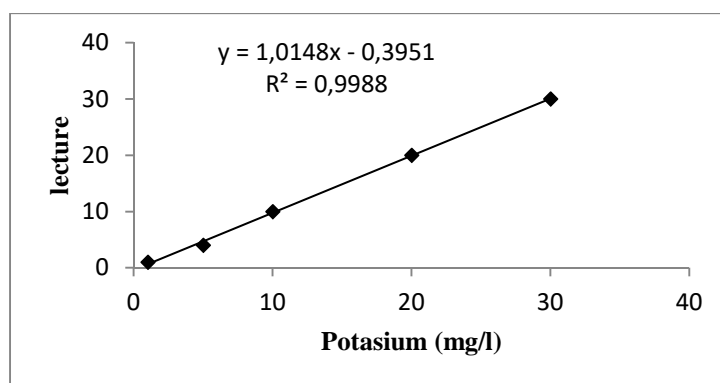


Figure 21: Courbe d'étalonnage du potassium [K+].

✓ **Dosage d'autres éléments minéraux**

Le dosage de  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Br^-$ ...a été effectué grâce à un photomètre du type « MULTIPARAMETRE HI 83200 HANA INSTRUMENT ».

✓ **Absorbance en UV ( = 254 nm)**

Les mesures de l'absorbance en UV à 254 nm ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque (2120 UV Optizen) avec un trajet optique de 1 cm (cuve en quartz).

✓ **Dosage des substances humiques**

Le dosage des substances humiques s'effectue par la méthode des ajouts dosés à une longueur d'onde de 254 nm sur un spectrophotomètre UV-Visible de type «2120 UV Optizen».

Les teneurs initiales en substances humiques sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de substances humiques pour chaque échantillon d'eau (Figure 22).

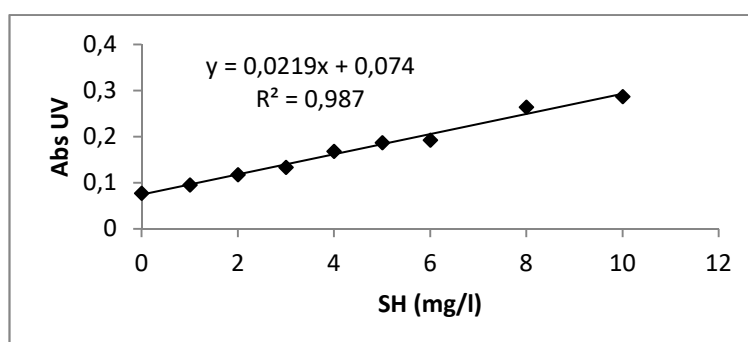


Figure 22: Courbe d'étalonnage de substance humique en eau d'Ain Dalia.

### ✓ Oxydabilité au $\text{KMnO}_4$

La matière organique totale a été évaluée par la méthode de l'oxydabilité au permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) (Rodier, 1996) en milieu acide à chaud vue sa rapidité.

L'eau est portée à ébullition en présence d'une solution de permanganate de potassium à N/80 dont l'excès est dosé après 10 minutes d'ébullition.

La différence du volume à analyser et du volume de  $\text{KMnO}_4$  utilisé pour le titrage de l'eau distillée (témoin) va donner la teneur de  $\text{KMnO}_4$  en  $\text{mg O}_2/\text{l}$ .

### I.2.3. Description des essais de chloration

La chloration des substances humiques (5 mg/l) dans l'eau distillée à  $\text{pH} = 7$ , se fait par ajout de microquantités d'eau de javel diluée au 1/10.

Elle est réalisée dans des fioles de 200 ml. Les potentiels de consommation en chlore ou demandes en chlore et exprimés par PCCh (mg chlore consommé/l et mg chlore consommé/mg de composé organique) sont déterminés pour une dose de chlore introduit de 10 mg/l en eau distillées, et de 20 mg/l pour les eaux de surface étudiées après un temps de contact égal à 24 heures. Les solutions sont ensuite dosées par une solution de thiosulfate de sodium à une normalité de 0,1 N à 0,001N. Le chlore consommé est déterminé par la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré par iodométrie (RODIER, 2009).

$$Chl_{cc} \text{ (m/l)} = C_{in} \text{ (m/l)} - c_{rés} \text{ (m/l)}.$$

Nos essais ont porté sur des solutions synthétiques de SH en eau distillée puis en eau de barrage Ain Dalia. Premièrement nous avons déterminé les demandes en chlore des eaux de surface brute échantillonnées, ensuite la chloration des SH en présence séparément de (0.5 mg/l) de nitrites et de (1 mg/l) d'ammoniaque se fait par le chlore est réalisée à une température ambiante (16 à 20 °C), par ajout de micro volumes d'eau de javel dilué au 1/10. Après agitation les fioles sont maintenues à l'obscurité.

L'influence du taux de chloration est examinée en réalisant des essais de Break Point pour les 2 eaux dopées par les SH en présence séparément d'ammoniaque (Concentration totale = 1mg/l), et des nitrites (concentration totale = 0,5 mg/l). Le chlore résiduel est mesuré après 30 minutes et 24 heures. Les essais de break-point ont été réalisés comme suit :

- Break-point en eau distillée en présence des SH ;

- Break-point des eaux de barrage Ain Dalia brute ;
- Break-point des eaux de barrage Ain Dalia enrichit des substances humiques ;
- Break-point des eaux de barrage Ain Dalia enrichit des composés azotés en ajoutant séparément (0,5mg/l de nitrites) puis (1mg/l d'ammoniaque).

Les cinétiques de consommation sont suivies pour un temps de contact allant de 2 minutes à 24 heures, et une dose constante de chlore.

### I.3. RESULTATS ET DISCUSSION

#### I.3.1. Qualité physico-chimique des eaux testées

Les analyses que nous avons réalisées et qui concernent les eaux de dilution des tus les composés azotés testés ont abouti aux résultats présentés dans le tableau (24).

**Tableau 24: Principales caractéristiques physico-chimiques des eaux de barrage Ain Dalia.**

Paramètres	Eau Ain Dalia
Température	18
pH	7,8
Conductivité ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	621
Turbidité (NTU)	3,41
TAC ( $^{\circ}\text{F}$ )	10,7
TH ( $^{\circ}\text{F}$ )	58
TA ( $^{\circ}\text{F}$ )	0
$\text{Ca}^{2+}$ (mg/l)	77,89
$\text{Mg}^{2+}$ (mg/l)	92,46
$\text{Cl}^{-}$ (mg/l)	53,42
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	120
$\text{NH}_4^{+}$ (mg/l)	0,09
$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/l)	5,87
$\text{NO}_2^{-}$ (mg/l)	0,07
$\text{Fe}^{2+}$ (mg/l)	0,03
$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/l)	0,9
$\text{Mn}^{2+}$ (mg/l)	0,4
$\text{Br}^{-}$ (mg/l)	0,15
$\text{Na}^{+}$ (mg/l)	29,58
$\text{K}^{+}$ (mg/l)	3,34
$\text{HCO}_3^{-}$ (mg/l)	130,54
Abs UV = 254 nm	0,077
SH (mg/l)	3,30
Oxydabilité au $\text{KMnO}_4$ (mg $\text{O}_2$ /l)	3,9

Les résultats d'analyse physico-chimique que nous avons effectuée sont commentés et comparés aux normes de l'organisation mondiale de la santé (OMS, 2004). Ces normes sont relatives à la qualité des eaux brutes utilisées pour la production de l'eau destinée à la consommation.

Parmi les paramètres qui nous avons mesurés nous pouvons citer.

### ***1.3.1.1. Paramètres physiques***

#### ***a) Température***

La température des eaux de surface dépend du climat et des conditions atmosphériques (Rodier, 1996). Dans notre cas, nous remarquons que la température a varié en fonction de la date de prélèvement.

#### ***b) pH***

Les résultats obtenus montrent que l'eau de barrage présente une valeur de pH voisine de la neutralité avec un léger caractère alcalin. La valeur du pH d'échantillons du barrage est dans la gamme directrice fixée par l'OMS (2004) et JORA (2011) 6,5 et 9. Notons que le pH de l'eau joue un rôle important dans les propriétés physico-chimiques du milieu (acidité, alcalinité), les processus biologiques, mais surtout l'efficacité de certains procédés de traitements (coagulation, adoucissement et chloration) (Tardat-Henry et Beaudry, 1984).

#### ***c) Conductivité***

La valeur de la conductivité trouvée lors de l'analyse pour notre échantillon est de 621  $\mu\text{s}/\text{cm}$  ne dépasse pas la norme algérienne des eaux des surfaces fixée à 2800  $\mu\text{s}/\text{cm}$  (JORA, 2011). Cette valeur correspond à une minéralisation moyenne et doit être mise en relation avec la nature des terrains géologiques traversés et les temps de contact.

En effet, cette conductivité et /ou minéralisations provoquent une augmentation dans le taux de la salinité de ces eaux (Achour, 2001 et cité par Amimeur, 2012).

#### ***d) Turbidité :***

La plupart des eaux superficielles ont une turbidité importante et leur consommation directe est impossible. Il faut les clarifier, soit par décantation, soit par addition d'un coagulant, soit par filtration (Rodier, 2009).

La turbidité rend l'eau brouillée à cause des matières en suspension et donne à l'eau une apparence de saleté. La valeur pour notre prélèvement effectué est de 3.41 NTU, cette valeur de la turbidité est plus ou moins faible cela due à la stagnation des eaux lors des prélèvements ; elles pourraient être essentiellement de nature organique.

### ***1.3.1.2. Paramètres minéraux***

#### ***a) Dureté et alcalinité***

Les eaux de barrage Ain Dalia sont très dures avec des TH supérieurs à la norme de 50°F OMS (2004). La dissolution du calcium et magnésium résulte principalement de ruissellement et lessivage de ces eaux de surface à travers les formations rocheuses calcaires et dolomitiques. Cette dissolution est accrue par la présence de gaz carbonique dans l'eau provenant de l'atmosphère et des couches superficielles du sol (Tardat et Beaudry, 1984).

Dans le cas des eaux naturelles et en particulier en Algérie, l'alcalinité est souvent bicarbonatée car le pH est généralement inférieur à 8,3. (Achour et al, 2009 ; Sellah, 1993 et Rehi ,1987). Dans les eaux naturelles où le TA = 0, le TAC exprime la teneur des bicarbonates dans l'eau.

Dans notre échantillon, la valeur de TAC est 10,7 °F. Cette valeur est inférieure à la dureté. Le fait que le TH est supérieur au TAC, nous pouvons dire que les eaux testées sont non bicarbonatées.

#### ***b) Chlorures et sulfates***

Les résultats présentés par le tableau 4 montrent une concentration de 53,42 mg/l en chlorures inférieure à la norme algérienne (inférieure à 600 mg/l) (JORA, 2011).

De même pour les sulfates, les résultats montrent une concentration en sulfates qui ne dépasse les normes de l'OMS (2004) et qui vaut 250 mg/l.

Ces deux éléments provoquent un goût désagréable dans nos eaux de consommation et la rendent corrosive vis-à-vis des conduites. Ils sont aussi nocifs pour les plantes. Notons, que ces deux éléments provoquent aussi l'augmentation du chlore résiduel lors de la chloration de l'eau chargée en matière organique (Achour et Guergazi, 2002).

Notons, que ces deux éléments provoquent un effet inhibiteur dans certains procédés de traitement et en particulier au cours de la chloration et l'adsorption (Guergazi, 2006 ; Koussa, 2003).

#### ***c) Fer et manganèse***

Le fer et le manganèse sont des oligo-éléments indispensables à notre organisme. Ces éléments ne présentent donc aucun danger pour la santé publique. Ils sont répertoriés dans les substances



indésirables (Rodier, 2005).

L'analyse des résultats (tableau 24) montrent que, les concentrations enregistrées pour le fer sont dans les normes. Selon JORA (2011), il est inférieur à 1 mg/l. Tandis que, pour le manganèse, les concentrations est de 0,40 mg/l. Selon l'OMS, la teneur en manganèse est limitée à 0,50 mg/l.

#### **d) Sodium et potassium**

Dans les eaux du barrage, les teneurs en sodium et potassium sont assez faibles. Les teneurs présentes peuvent être dues au phénomène d'évaporation et aux formations argileuses dans les terrains de la région (Boubelli, 2009).

#### **e) Azote ammoniacal, Nitrate et nitrite**

L'analyse physico-chimique de notre échantillon indique une concentration très faible en azote ammoniacal (0,09 mg/l). La présence de l'azote ammoniacal dans les eaux de barrage testée pourrait avoir comme origine la décomposition des déchets végétaux et animaux.

D'après Rejsek (2002) la teneur en azote ammoniacal dans une eau de surface est normalement faible (< à 0,2 mg/l) parce qu'il se transforme rapidement en nitrite et nitrate par oxydation. De même, si la concentration est supérieure à 0,5 mg/l il faut suspecter une pollution récente d'origine industrielle ou humaine.

En ce qui concède, les valeurs des nitrates des eaux de surface testées, sont inférieures à la concentration maximale acceptable qui vaut 50 mg/l. Dans le même contexte, les concentrations en nitrites 0,07 mg/l, sont aussi inférieures à la norme qui est égal à 0,10 mg/l.

#### **f) Autres composés minéraux**

Les concentrations en phosphates dans les eaux sont globalement assez voisines de 1 mg/l mais restent inférieures à la concentration maximale acceptable selon l'OMS qui est de 5 mg/l. Toutefois, présentes en trop grande quantité suite à des rejets intempestifs, elles favorisent la prolifération d'algue et de micro-organismes photosynthétiques qui réduisent la pénétration de la lumière dans les couches d'eaux profondes et aboutissent à l'eutrophisation des eaux de surface (Degremont, 2005).

La présence de bromures peut être due surtout à la nature des terrains car ils sont souvent associés à la présence de chlorures (Achour, 2001).

### ***1.3.1.3. Paramètres organiques***

Trois méthodes différentes nous ont permis d'évaluer la quantité en matière organique présente dans les eaux de surface testées : l'absorbance en Ultra-Violet à 254 nm, l'oxydabilité au permanganate de potassium et la concentration en substances humiques. Pour chaque paramètre. La quantité de matière organique globale peut être considérée comme moyenne et tout à fait acceptable pour une eau de surface brute, avant tout traitement. Les valeurs de l'absorbance UV restent assez faibles et montrent qu'une faible proportion est sous forme aromatique.

Ceci rejoint les valeurs des substances humiques qui sont de l'ordre de 3mg/l. Cette charge organique dans les eaux de surface testées pourrait être due à une pollution naturelle (due à la végétation en décomposition) mais aussi à une pollution d'origine exogène provoquée par les rejets urbains, industriels et les pratiques agricoles. En nous référant à notre étude bibliographique, rappelons qu'au cours du traitement de ce type d'eau, et en particulier la chloration, la présence de la matière organique et notamment les substances humiques conduisent à la formation des composés organohalogénés en particulier les trihalométhanes, ayant une toxicité chronique (effets mutagènes et cancérigènes) sur la santé humaine.

### **1.3.2. Potentiels de consommation en chlore**

#### ***a) Résultats des essais***

Le potentiel de consommation en chlore (PCCh) est la capacité maximale de réactivité des eaux vis-à-vis du chlore.

Les potentiels de consommation en chlore des eaux de barrage brute, des eaux distillées et eaux de barrage enrichis des substances, ont été déterminés pour une dose de chlore introduit de 10 mg/l, pour ne pas avoir un déficit du chlore. Le temps de réaction est fixé à 24 heures, dans le but de satisfaire au maximum la demande en chlore et pour que la réaction soit achevée. La concentration des substances humiques est de 5 mg/l et le pH du milieu a été fixé à 7 pour les eaux distillées, et nous avons gardé le pH du milieu des eaux de surface parce qu'il est voisin de la neutralité.

**Tableau 25: Potentiels de consommation en chlore des substances humiques en en eaux de surface. [SH] = 5 mg/l ; Chlore introduit = 10 mg/l ; Temps = 24 heures.**

Milieu de dilution	P.C.Ch (mgCl <sub>2</sub> /l)	P.C.Ch (mgCl <sub>2</sub> /mg SH)	P.C.Ch (mgCl <sub>2</sub> /mg C)
Eau de barrage « Ain Dalia » pH = 7,8; Cond = 621 (µs/cm)	8,825	-	-
Eau de barrage « Ain Dalia »+ SH ; pH = 7,8; Cond = 621 (µs/cm)	9,63	1,926	3,776
Eau distillée + SH ; pH = 7 ; Cond =7 (µs/cm)	5,56	1,112	2,18

D'après les résultats du tableau 25, nous pouvons constater qu'après 24 heures de temps de contact, la demande en chlore pour les eaux des barrages Ain Dalia seule est considérable. Cette réactivité est de 8,825 mg Cl<sub>2</sub>/l . Ces résultats montrent que le potentiel est important, soit de 88,25 % du chlore introduit. Ceci semble facilement corrélable aux caractéristiques physico-chimiques des eaux et surtout aux teneurs et à la nature de la matière organique naturelle de type humique et non humique qui pourrait être très réactive vis-à-vis du chlore et même à la présence des éléments minéraux spécifiques ayant une réactivité prépondérante vis-à-vis du chlore tel que l'azote ammoniacal, bromures, fer et manganèse.

Nos résultats sont en accord à ceux obtenus lors de la chloration des eaux de surface algériennes (Achour, 1992 et Guergazi, 2006). De même les travaux réalisés par Harrat (2007) ; Yahiaoui (2015), présente les potentiels de consommation en chlore de différentes eaux de barrage, indiquent une bonne corrélation entre les potentiels de consommation en chlore et la teneur globale en matière organique évaluée par l'oxydabilité au KMnO<sub>4</sub>, substances humiques et de la turbidité. Par ailleurs, la turbidité est souvent citée dans différents travaux (Sante Canada, 2003 ; Harrat 2007 ; Yahiaoui, 2015) comme ayant un lien étroit avec la consommation en chlore, voir même la formation d'organohalogénés comme les THM.

Cependant, Les résultats obtenus présentés dans le tableau (25) en mg Cl<sub>2</sub>/l et en mg Cl<sub>2</sub>/mg SH, sont comparés aux résultats en eau distillée. D'après ces résultats, nous pouvons dire qu'après 24 heures de réaction de chloration, le potentiel de consommation en chlore pour les substances humiques est très important aussi bien en eau distillée qu'en eaux de surface. Ces résultats montrent que 55,6% et 96, 3% du chlore introduit a été consommé pendant 24 heures

en eau distillée et en eau de barrage respectivement. Nous remarquons que le potentiel de consommation en chlore est plus important en eau de surface qu'en eau distillée. Cette réactivité est corrélable à la nature de structure de composé organique azoté testé (substances humiques) et à la composition élémentaire de milieu réactionnel.

Selon De Laat et al (1982); Dore (1989); Achour (2001) ; Guergazi (2006) ; Masmoudi (2014) et Yahiaoui (2015) ; la réactivité des substances humiques est expliquée d'une part, par la structure des substances humiques par la présence d'un grand nombre de noyaux phénoliques, ainsi que par la présence de nombreux sites de réactivités différentes qui sont, soit présents initialement dans la structure du matériel humique tels que les composés azotés (acides aminés), soit formés au cours de la réaction de la chloration.

D'autre part cette consommation pourrait être due aussi au milieu réactionnel qui est caractérisé par un pH neutre égal à 7 ou proche de l'alcalinité de l'ordre de 8 ou le chlore se retrouve essentiellement sous forme moléculaire ( $\text{HOCl}$ ). Ceci pourrait être interprétés comme l'ont suggère différents auteurs (Croué, 1987 ; Doré, 1989 ; Jadas Hecart, 1989) et cité dans les travaux de Merlet (1989) et de Guergazi (1998), par le fait que la molécule étant polarisée  $\text{HO}^- \text{Cl}^+$ , elle peut subir une rupture hétérolytique libérer l'entité  $\text{Cl}^+$  électrophile très réactive vis-à-vis des sites nucléophiles, en particulier les structures aromatiques de type phénolique qui possèdent des groupements donneurs d'électrons. Cette réactivité pourrait plutôt s'expliquer d'une part, par la présence des concentrations non négligeables en éléments réactifs vis-à-vis du chlore tels que le fer, manganèse et nitrates dans les eaux minéralisées que nous avons testé, malgré la présence des concentrations non négligeables en éléments inhibiteurs de la chloration tels que les chlorures et les sulfates (Achour, 2001 ; Guergazi, 2006 ; Ghachem, 2011 ; Masmoudi, 2014 et Yahiaoui, 2015). D'autre, part cette réactivité pourrait être due au complexe forme par substances humiques-composés organiques azotés au sein des milieux plus minéralisés et qui engendraient alors une réactivité appréciable vis-à-vis du chlore. Ces observations conduisent à penser que la minéralisation et donne la force ionique pourrait affecter la réaction du chlore avec les matières organiques présentes dans une eau (Achour et Guergazi, 2002).

On comparant les résultats mentionnés sur le tableau 26 à ceux obtenus par divers auteurs (Legube et al, 1990 ; Achour et Guergazi, 2002) (tableau 7) sur la chloration des substances humiques de type humâtes de sodium, des substances humiques extraites des eaux de surface et sur la chloration de certaines eaux de surfaces riches en matières humiques, sont très proche.

**Tableau 26: Potentiels de consommation en chlore par les substances humiques de différents milieux de dilution.**

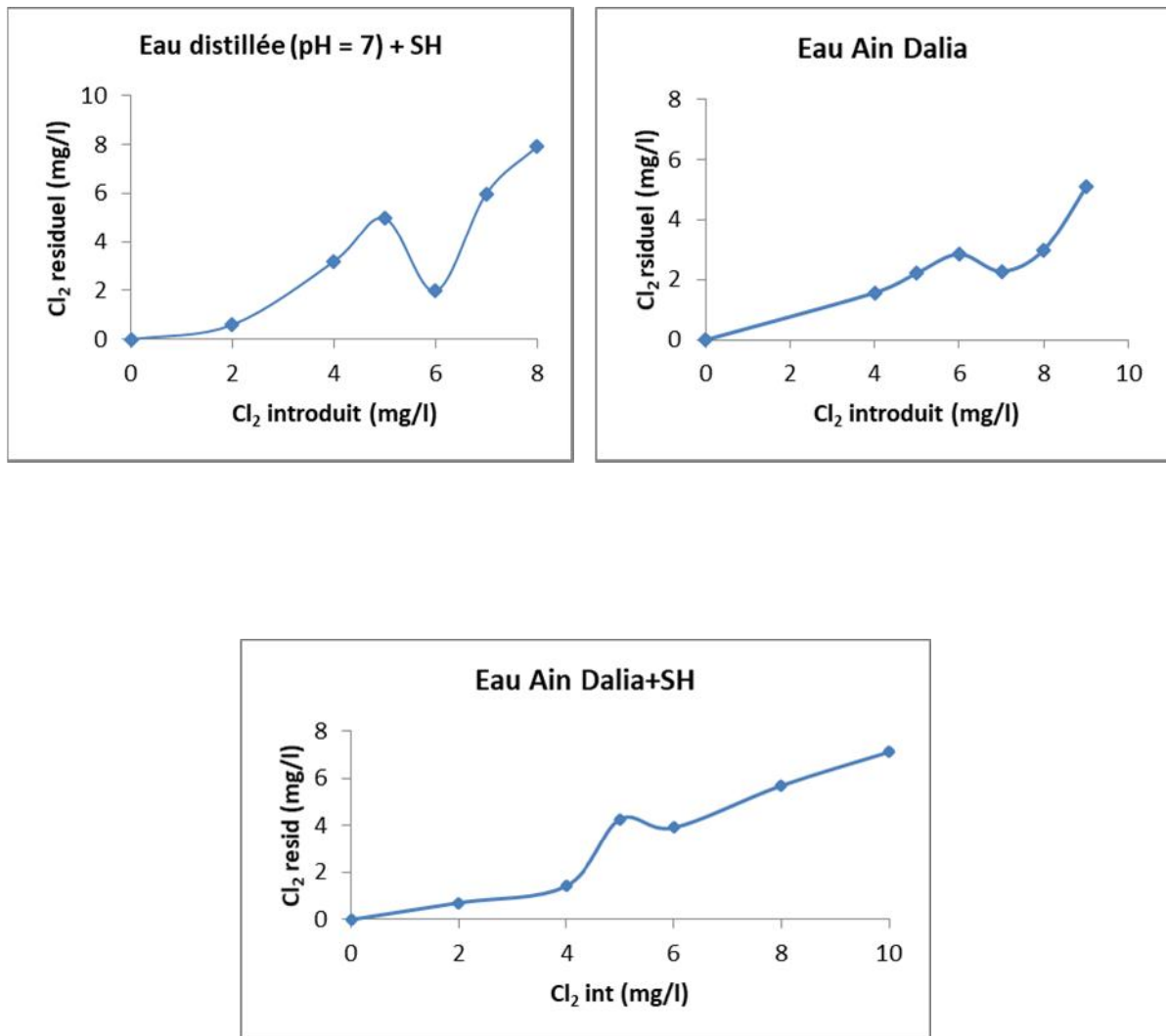
Substances humiques étudiées	P.C.C (mg Ch/mg C)	Références
Substances humiques	1,416 - 2,084	(Achour et Guergazi, 2002 ; Guergazi, 2006)
Acides fulviques (U.S.A)	1,100 - 1,640	(Babcock et Uden, 1979)
Acides fulviques (France)	0,800 - 2,00	(Legube et all, 1990)
Acides Humiques (U.S.A)	2,020 - 2,280	(Babcock et Uden, 1979)

### I.3.3. Influence du taux de chloration (Break point)

#### a) Résultats des essais

L'évolution du chlore résiduel en fonction de la variation des doses de chlore pour les substances humiques dans des milieux de dilution variable (eau distillée et eaux de barrage) a été également effectuée pour une concentration de substance humique de 5 mg/l. Le pH du milieu est égal à 7, (tampon phosphate), pour l'eau distillée et à pH égal à celui du milieu pour les eaux de barrage. La méthode consiste à ajouter à un même volume d'eau des doses croissantes du chlore dans une série de flacons contenant l'eau à examiner. Après un temps de réaction de 30 minutes on contrôle le chlore résiduel total. Le break-point correspond à la dose du chlore nécessaire à la disparition des chloramines.

L'évolution du chlore résiduel en fonction de chlore introduit a abouti aux résultats présentés sur les courbes de la figure 23.



**Figure 23: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les différents milieux de dilution. [SH] = 5 mg/l ; pH = 7 ; Temps = 30 minutes.**

#### *b) Discussion des résultats*

Après un temps de contact de 30 minutes, le suivi de l'évolution de la concentration en chlore résiduel total en fonction de la dose de chlore appliquée aboutit aux résultats présentés sur la figure 1. Les résultats sont ensuite, comparés avec ceux de la courbe connue en traitement des eaux sous la dénomination de courbe de break-point qui correspondent à l'oxydation complète de l'azote ammoniacal et l'apparition du chlore libre dans le milieu quelque-soit la qualité d'eau testée.

Pour l'ensemble des eaux testées, ces courbes représente des courbes de break-point ou point critique, et que ces courbes représente pour tous les eaux testées trois parties principales.

) **Zone I** : Pour les faibles taux de chloration, on constate que tout le chlore introduit est consommé par les éléments très réactifs vis-à-vis du chlore tels que le fer et manganèse, bromures et même la présence d'autres composés organiques. L'accroissement de la courbe est corrélé à la formation des chloramines organiques qui est une réaction très rapide.

) **Zone II** : l'augmentation du taux de chlore introduit assure la destruction des composés formés par la chloration, essentiellement les chloramines. Le minimum de la courbe indique le Break-point ou point de rupture qui correspond à l'oxydation complète de l'azote ammoniacal et l'apparition dans le milieu de chlore libre.

Nous pouvons dire que les doses du chlore introduites assurent la destruction des chloramines qui sont formées.

Important de noter que les chloramines qui sont formées sont très stables, leur destruction nécessite une dose de chlore assez importante, ce qui expliquerait peut être le déplacement du break-point vers les forts taux de chlore supérieur au break-point théorique qui est de 7,6. Les résultats publiés par Achour et Guergazi, (2002) ont mis en évidence que la détermination de ce point dans une eau naturelle pourra dépendre non seulement de la teneur en azote ammoniacal mais aussi de la réactivité des composés organiques en présence ainsi que celle d'entités minérales prépondérantes dans la matrice minérale de l'eau.

) **Zone III** : zone d'apparition du chlore libre dans le milieu (HOCl, ClO<sup>-</sup>).

Enfin, on comparant nos résultats que nous avons présenté et ceux obtenus par les travaux d'autres chercheurs Achour, (1992) ; Guergazi, (2006) ; Harrat (2007), Yahiaoui (2010) et Guergazi et al, (2014), Masmoudi, (2014) et Yahiaoui (2015) sur la chloration de différents eaux de surface algériennes et avec la chloration de certaines eaux de surfaces caractérisées par des teneurs en matières organiques voisines à celles que nous avons étudié (Croué, 1987), semblent très proche.

L'écart entre la droite des abscisses et le point de rupture est important pour les eaux testées. Cela pourrait correspondre à la présence de trichloramines non réductibles par le chlore ou bien celle de chloramines organiques difficilement dégradables au cours de l'oxydation. Les composés organochlores peuvent aussi se former. Nos résultats sont en accord aux travaux de Harrat (2007), d'Achour et Harrat (2007) Yahiaoui (2015).

Les teneurs élevées en composés organiques et la faible teneur en azote ammoniacal dans les eaux que nous avons considéré laissent à penser que l'azote organique peut être lié à des composés organiques azotés tels que les substances humiques, les chlorophylles, acides aminés donnent les breaks points observés pourraient être dus à l'oxydation de cet azote organique au cours de la chloration (Harrat, 2007 ; Achour et Harrat, 2007).

#### **I.3.4. Cinétiques de consommation en chlore**

##### *a) Résultats des essais*

Le suivi de la cinétique de la consommation en chlore par les substances humiques naturelles réalisé sur les eaux du barrage d'Ain Daila brutes et dopées par 5 mg/l de substances humiques commerciales et celles d'eau distillée enrichies par 5 mg/l de substances humiques commerciales. La quantité du chlore introduit est de 10 mg/l, Le pH du milieu est égal à 7, (tampon phosphate), pour l'eau distillée et à pH égal à celui du milieu pour les eaux de barrage.

Les résultats illustrés sur la figure 24, montre qu'il existe deux phases de consommation en chlore quelque-soit le type d'eau de surface brute ou dopée par les substances humiques, tout comme en eau distillée, une première phase rapide et une seconde phase plus ou moins lente.



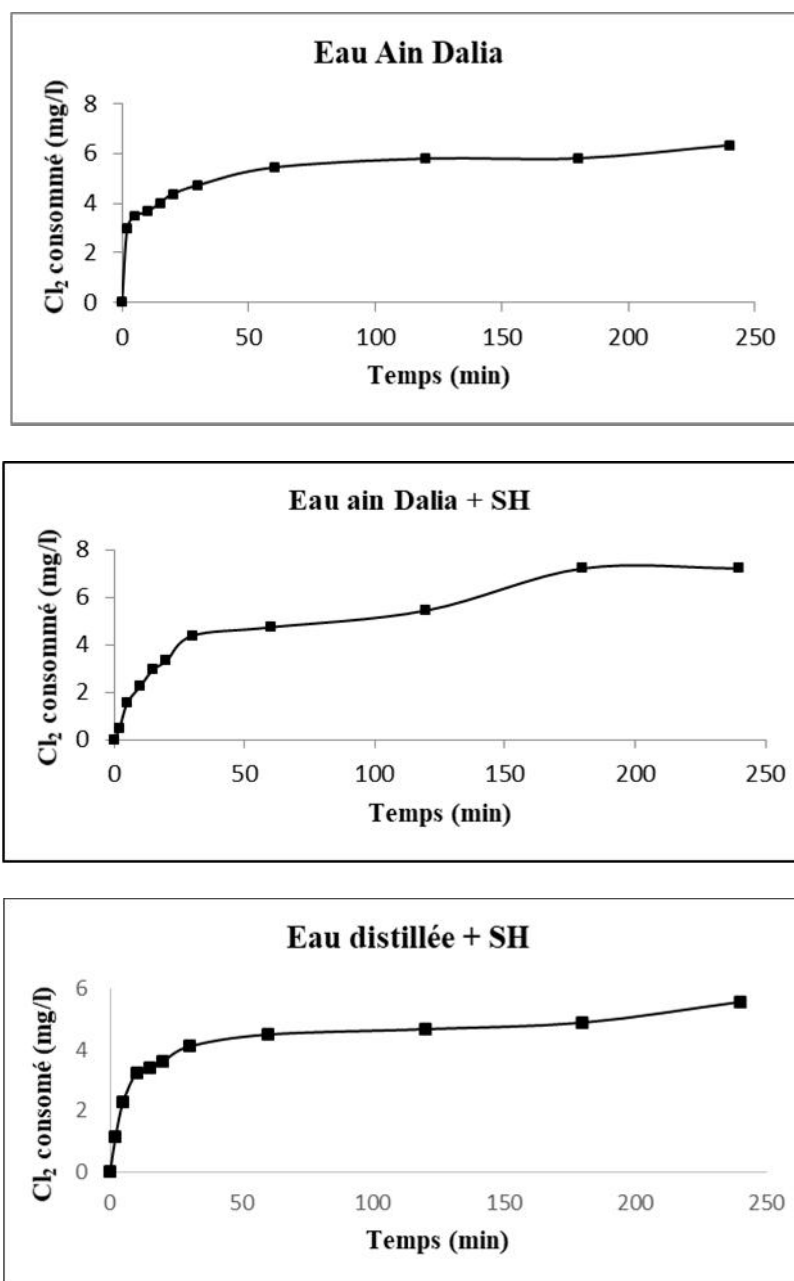


Figure 24: Evolution de la consommation en chlore de substances humiques en fonction de la variation du temps de contact. Chlore introduit = 20 mg/l ; [SH] = 5 mg/l.

#### b) Discussion des résultats

La figure 24 montre la quantité du chlore consommé par les substances humiques en eaux testées en  $\text{mgCl}_2/\text{l}$ . Elle indique que cette consommation a été effectuée en deux étapes aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées.

Une étape très rapide allant de 2 à 20 minutes en eau de barrage ainsi que pour l'eau distillée. Ce qui prouve la forte réactivité des substances humiques.

Il est noté que ce pouvoir de consommation en chlore, peut-être s'expliquer par la présence d'un grand nombre d'éléments réducteurs réactifs vis-à-vis du chlore tels que la matière organique de type humique et non humique, la présence de l'azote ammoniacal, fer et manganèse. Au-delà de ce laps de temps, la réaction est considérablement ralentie. Ceci pourrait être expliqué par la présence dans la composition des eaux testées des sites à la fois réagissant rapidement (type résorcinol) et des sites à cinétique lente (type cétone).

) Ensuite une deuxième étape de consommation de chlore beaucoup plus lente, succédant la première se prolonge à plusieurs heures de réaction et au cours de laquelle la vitesse de consommation en chlore devient faible. Cette étape lente pourrait être liée à des réactions compétitives ou successives de formation de divers produits chlorés ou non chlorés. Cette étape s'étale sur un intervalle de temps allant jusqu' à 240 minutes à 24 heures.

Ceci pourrait s'expliquer selon Jadas Hecart et al., (1992), par le fait que l'introduction du chlore dans les eaux engendre plusieurs réactions chimiques se déroulant simultanément et pour un temps de contact de 4 heures de réaction, tous les espèces participant à la consommation rapide (par exemple l'azote ammoniacal, composés azotés, composés aromatiques substitués par des groupements donneurs d'électrons...) sont négligeables sous leur structure initiale alors que les sous-produits de réactions sont en forte concentration.

En comparant nos résultats avec ceux obtenus par certains auteurs, Reckhow, (1984) ; Jadas Hecart, (1989) ; Achour et Guergazi, (2002) ; Guergazi, (2006) ; Yahiaoui, (2010) ; Masmoudi (2014) et Yahiaoui (2015), Ils ont montré que l'évolution de la consommation en chlore en fonction du temps de contact s'effectue grossièrement en deux étapes :

- Une étape de consommation en chlore rapide au cours des premières minutes de réaction voire les premières heures.
- Une deuxième étape de consommation beaucoup plus lente qui peut se prolonger jusqu'à plusieurs centaines d'heures.

Cependant, il est important de dire que, si on devrait tenir compte de la demande en chlore a long terme, les doses de chlore introduit seraient largement majorées par rapport au break point. Toutefois, le risque essentiel est l'obtention parfois d'un résiduel en chlore important qui peut mener a des effets toxiques mutagènes ou cancérigènes (Guergazi, 2006).

### I.3.5. Effet de la concentration initiale du SH

#### a) Résultats des essais

Le but de cet essai est de voir l'incidence de la variation de la teneur initiale en substances humiques sur les potentiels de consommation en chlore vis-à-vis des substances humiques en eau testée (eau de barrage). Pour aboutir à notre objectif nous avons considérés les étapes suivantes.

- Variation de la teneur initiale en substances humiques de 0 à 40 mg/l.

Pour l'ensemble de ces essais le chlore introduit est de 20 mg/l, le temps de la réaction a été fixé à 1 heure et 24 heures. Il est important de signaler que dans ces essais, nous avons travaillé à pH milieu pour les eaux de barrage. Les résultats qui nous avons obtenus sont enregistrés sur les courbes de figure 25.

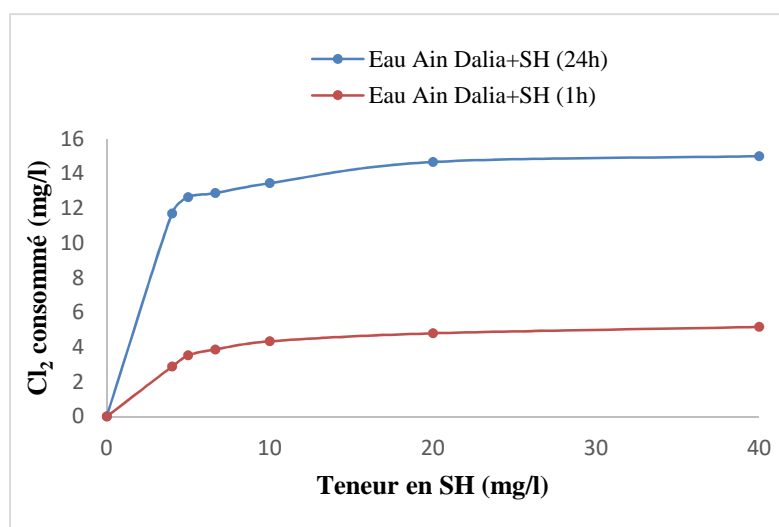


Figure 25: Evolution des potentiels de consommation en chlore en fonction de la variation de la teneur initiale des substances humiques ; Cl<sub>2</sub> introduit = 20 mg/l, Temps = 1h et 24 h.

#### b) Discussion des résultats

Au regard des résultats présentés sur la courbe de la figure 25 ; on observe que, les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques augmentent avec l'augmentation de la teneur initiale en substances humiques.

De même, on peut marquer que les potentiels de consommation en chlore par les substances humiques subissent une augmentation jusqu'à 10 mg/l (figure 25), puis ils subissent une

stabilisation quasi totale.

Selon Guergazi (2006) ; Masmoudi (2014) et Yahiaoui (2015), nous pouvons dire que peut être nos résultats laissent suggérer que, la réaction de la chloration des substances humiques dans un milieu contenant une variété plus au moins complexe de sels minéraux (eaux minéralisées) présente plusieurs phénomènes et mécanismes qui réagissent différemment. Ces derniers participent à la réaction de la chloration et contribuent à l'augmentation et /ou à la diminution de la réactivité du chlore. Cette réactivité est fonction de différents paramètres réactionnels comme le temps de contact, le taux de chloration et le pH du milieu ainsi que le complexe organique forme.

Les demandes en chlore des substances humique sont plus importantes après un temps de 24 heures qu'une heure.

## **I.4. EFFET DE L'AMMONIAQUE SUR LA CHLORATION DU SH**

### **I.4.1. Potentiels de consommation en chlore**

#### *a) Résultats des essais*

Les potentiels de consommation en chlore des substances humiques (5 mg/l) en présence de l'ammoniaque des deux eaux testées (eau de barrage et eau de forage) , ont été déterminés en appliquant une dose du chlore introduit de 10 mg/l, pour ne pas avoir un déficit du chlore.

Le temps de réaction est fixé à 24 heures, dans le but de satisfaire au maximum la demande en chlore et pour que la réaction soit achevée. Tandis que, celle de l'ammoniaque est de 1 mg/l (dans l'eau de barrage on a ajouté 0,91 mg/l). Pour le pH, nous avons gardé le pH du milieu parce qu'il est voisin de la neutralité.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (27) en mgCl<sub>2</sub>/l et en mg Cl<sub>2</sub>/mg SH. et sont comparés aux résultats en eau distillée en présence d'ammoniaque.































## CHAPITRE II : CHLORATION DE BASES AZOTEES EN EAUX NATURELLES. EFFET DE L'AMMONIAQUE ET DE NITRITES

### II.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité des bases azotées puriques et pyrimidiques (uracile, guanine). Nous nous proposons donc de déterminer et de comparer les potentiels de réactivité relatifs aux composés organiques précités dissous dans des milieux minéralisés, qui sont des eaux de barrage algérien, ainsi que l'effet de l'azote ammoniacal et les nitrites sur la réactivité de ces composés azotés. De différents paramètres réactionnels ont été variés (temps et taux de chloration variation des doses des bases azotés). L'effet de ces paramètres est observé par le suivi de la consommation en chlore.

### II.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

#### II.2.1. Solutions et réactifs

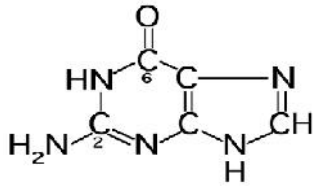
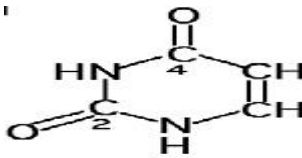
##### *a) Solution de bases azotés*

Les milieux de dilution sont constitués par une eau de barrage exempte initialement de de chlore résiduel et par l'eau distillée. Tous les essais de chloration ont porté sur des solutions des composés organiques considérés dissous à raison de 20 mg/l dans les différentes eaux, et à un taux de chloration égal à 20 mg/l. Les essais sont réalisés aux pH des milieux naturellement tamponnés.

Pour notre étude, Les solutions des bases azotés considérés (uracile, guanine sont préparées à partir de produits commerciaux purs à 99 % (marque Aldrich).

Les caractéristiques générales des composés organiques testés sont présentées dans les tableaux 29.

**Tableau 27: Structure et masse molaire des bases puriques et pyrimidiques testées**  
(Housset et Raisonier, 2009).

Structure	Masse molaire
 <p>Guanine</p>	151,13
 <p>Uracile</p>	112,09

### *b) Solution de chlore*

On utilise une solution concentrée d'eau de javel (NaClO) d'environ 27 à 40 degré chlorométriques qu'on dilue à une concentration allant de 1/10 ou 1/100 d'eau de javel concentrée (hypochlorite de sodium NaOCl tout comme pour les substance humique).

## II.2.2. Méthodes de dosage

### *a) Dosage du chlore résiduel*

Le chlore résiduel est déterminé par la méthode iodométrique. Le chlore résiduel est calculé par :

$$Cl_{2\text{resid}} \text{ (mg/l)} = \frac{N_1 V_1}{V_2} \cdot 35,5 \cdot 10^3$$

$N_1$  : Normalité de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  ( $N = 10^{-3} N$ ) ;

$V_1$  : Volume de thiosulfate de sodium versé en ml ;

$V_2$  : volume de prise d'essais (10 ml).

### II.2.3. Potentiels de consommation en chlore

#### a) Résultats des essais

Les potentiels de consommation en chlore des eaux distillées et eaux de barrage enrichis séparément de guanine et uracile ont été déterminés pour une dose de chlore introduit de 20 mg/l, pour ne pas avoir un déficit du chlore. Le temps de réaction est fixé à 24 heures, dans le but de satisfaire au maximum la demande en chlore et pour que la réaction soit achevée. La concentration des composés azotés étudiés est de 20 mg/l, et le pH du milieu a été fixé à 7 pour les eaux distillées, et on garde le pH du milieu des eaux de surface parce qu'il est voisin de la neutralité.

**Tableau 28: Potentiels de consommation en chlore de Guanine et uracil en en eaux de surface. Chlore introduit = 20 mg/l ;[Ganine] = [Uracile] = 20 mg/l ; Temps = 24.**

Milieu de dilution	P.C.Ch (mgCl <sub>2</sub> /l)	P.C.Ch (mgCl <sub>2</sub> /mg compose)
Eau du barrage « Ain Dalia » pH = 7,8 ; Cond = 621 (µs/cm)	8,825	-
Eau de barrage « Ain Dalia »+ Uracile	19,29	0,96
Eau de barrage « Ain Dalia »+ Guanine	17,87	0,89
Eau distillée + Uracile ; pH=7 ; Cond = 7 (µs/cm)	18,403	0,92
Eau distillée + Guanine ; pH = 7 ; Cond = 7 (µs/cm)	14,64	0,73

Les résultats regroupés dans le tableau 30 montrent que, pour l'ensemble des composés organiques testés, les potentiels de consommation en chlore sont très élevés et généralement du même ordre de grandeur (14,4 à 18,4 mg/l) quelle que soit le milieu de dilution.

#### b) Discussion des résultats

Les résultats que nous avons obtenus lors de la chloration des bases puriques et pyrimidiques testées montrent la forte réactivité de ces composés organiques vis-à-vis du chlore. Ces fortes demandes en chlore peuvent s'expliquer par la structure aromatique stable de ces composés, ce qui leur donne une grande aptitude aux réactions de substitution. D'après Arnaud (1983) et Doré (1989), les réactions de substitution électrophile sont les plus caractéristiques de la chloration en série aromatique et la facilité avec laquelle elles se produisent est une particularité

essentielle du caractère aromatique. En effet, la présence des électrons délocalisés, fortement polarisables, confère au cycle une réactivité nucléophile, ce qui facilite l'attaque du noyau par des réactifs électrophiles.

De plus, la réactivité nucléophile et basique de ces hétérocycles azotés est due aussi au doublet libre (non partagé) de l'azote (Arnaud, 1983 ; Lalande ; Le Meur, 1997 et Bacha, 2006) qui est probablement à l'origine de l'attaque électrophile initiale de la molécule de chlore. Nous devons signaler aussi que dans le cas de la guanine, la présence d'un cycle aromatique activé par un groupement donneur d'électrons ( $-NH_2$ ) pourrait expliquer leur forte réactivité vis-à-vis du chlore. Car et comme connu (Pavlov et Térentiev, 1975 ; Arnaud, 1983 ; Doré, 1989) le couple d'électrons libres de l'atome d'azote de ce substituant augmente la densité électronique du noyau, exalte sa réactivité et dirige les substitutions suivantes principalement vers les positions ortho et para.

Rappelons que, pour des pH égaux ou voisins de la neutralité, le chlore en solution est essentiellement sous la forme d'acide hypochloreux (HClO) en équilibre avec l'anion hypochlorite ( $ClO^-$ ). Cette molécule est caractérisée par la polarisation de la liaison Cl-O dans le sens  $Cl^+ - OH^-$ .

D'après Bacha (2006), la chloration des eaux naturelles, dans des conditions normales, c'est-à-dire à pH neutre ou légèrement alcalin, favoriserait la réactivité des bases azotées. Ce qui induit une augmentation de la demande en chlore. Ce qui justifie les fortes demandes en chlore pour nos composés testés.

L'action du chlore sur les bases puriques et pyrimidiques peut donc se manifester par trois modes de réactions : réactions de substitution, d'addition et d'oxydation (Brezonik, 1994). Cependant, les réactions de substitution sont les plus favorisées à cause de la forte réactivité de l'entité  $Cl^+$ .

Le bilan de ces réactions peut se schématiser par le remplacement d'un atome d'hydrogène du cycle par un atome de chlore. Pratiquement, le mécanisme des réactions de substitution suit trois étapes : (Lalande et Le Meur, 1997)

) Formation de l'électrophile à partir du réactif.

- J) Formation d'un intermédiaire réactionnel qui résulte d'une réaction d'addition électrophile entre l'électrophile et le composé aromatique.
- J) Obtention des produits de substitution.

Au vu des résultats présentés dans le tableau 30, nous pouvons constater que les bases azotées étudiées restent toujours réactives vis-à-vis du chlore quelle que soit la minéralisation totale et donc la force ionique du milieu de dilution. Cette réactivité est traduite par les fortes demandes en chlore mesurées et qui sont plus importantes que celles obtenues en eau distillée. Ceci est mis en évidence par le calcul des écarts (E) exprimés en pourcentages, entre les potentiels de consommation en chlore en eau distillée et ceux en eaux minéralisées :

$$E(\%) = \left( 1 - \frac{P_{e e d \acute{e}e}}{P_{e e m \acute{e}r \acute{e}e}} \right) \times 100$$

Les valeurs du paramètre (E) présentées dans le tableau 31 montrent les différences de réactivité selon le milieu de dilution et la structure du composé organique. Selon Guergazi et Achour (2002), et Guergazi (2006) cités par Masmoudi (2014), mettent en exergue l'incidence de la minéralisation sur la réactivité du chlore avec la matière organique présente dans l'eau, soit globalement, soit par le biais d'éléments minéraux spécifiques.

**Tableau 29: Ecarts entre les P.C.C dans l'eau distillée et les eaux de barrage.**

Milieux de dilution	Ecarts (E %)	
	Uracile	Guanine
Eau Ain Dalia	4,59	18,07

Selon le tableau 31, on observe que la réactivité de l'uracile vis-à-vis du chlore est moins importante en comparaison avec la guanine. L'écart en présence des bases pyrimidiques (uracile) est moins important que celui en présence de la base purique (guanine), en présence du cycle substitué par la fonction amine-NH<sub>2</sub> (guanine). Mais les potentiels de consommation augmentent avec l'augmentation de la minéralisation donc avec l'augmentation de la force ionique du milieu.

Ces observations nous laissent penser que la minéralisation totale n'est pas le seul paramètre à

prendre en considération mais plutôt ses principaux constituants minéraux. En outre, la structure des bases azotées et la nature des groupements substitués au cycle aromatique semblent jouer un rôle important dans la réaction de chloration.

Ajoutons que la présence de substances minérales réductrices dans les milieux de dilution telles le  $\text{Fe}^{2+}$ , le  $\text{Mn}^{2+}$ , et le  $\text{NH}_4^+$  peuvent contribuer à l'augmentation des potentiels de consommation en chlore (Achour, 2001 ; Guergazi, 2006 ; Bacha, 2006 ; Ghachem, 2011).

De plus, l'effet inhibiteur observé pourrait être dû à une complexation entre le composé organique et certains éléments minéraux présents dans les eaux de dilution. Le complexe formé pourrait alors être moins réactif vis-à-vis du chlore que le produit initial.

Il est donc intéressant de noter que, lors de la chloration des eaux naturelles, la présence d'éléments minéraux inhibiteurs et/ou consommateurs de chlore influence directement l'efficacité de l'oxydation de la matière organique ainsi que l'effet désinfectant du chlore (Bacha, 2006).

L'objectif principal des études réalisées sur ce sujet était surtout l'identification des produits chlorés formés par les méthodes spectroscopiques ou par les analyses chromatographiques. Ceci a rendu l'interprétation de nos résultats très difficile étant donné le manque d'informations sur les mécanismes de réactions ainsi que l'influence de certains paramètres réactionnels tels que le pH, temps de contact, taux de chloration, etc.

Conformément à nos résultats, les travaux de Watts et al., Gould et Hay (1982), Doré (1989), Henderson et al. (1999), Jiang et al. (2003) ont montré la réactivité importante de l'uracile ainsi que la formation de plusieurs produits de chloration dont le chloro-5 uracile était la plus identifiée et la plus répandue.

Pour ce qui est de la guanine, les études qui ont été réalisées sur sa chloration sont très limitées, probablement à cause de sa complexité (Hayatsu et al., 1971 ; Hoyano et al., 1973). Selon Doré (1989), la prévision de la réactivité et la nature des produits de chloration dans le cas des molécules complexes à plusieurs noyaux aromatiques et plusieurs substituants, devient plus compliquée par rapport aux composés monocycliques monosubstitués. Cependant, tous les résultats disponibles dans la littérature concernent la chloration de la guanine sous forme de nucléoside (guanine+sucre).

C'est ainsi que Masuda et al. (2001) ont indiqué la réactivité de la guanosine (guanine+ribose)

vis-à-vis de l'acide hypochloreux, comme ils ont pu détecter les produits chloro-8 guanosine et 8-oxo-guanosine.

Toutefois, Suzuki et Ohshima (2002), Suzuki et al. (2002) ont pu identifier le chloro-8 désoxyguanosine et le 8-oxo-désoxyguanosine lors de la chloration de la désoxyguanosine (guanine+désoxyribose).

Il faut noter que, tous les travaux précités indiquent la formation de divers produits de chloration qu'ils soient aromatiques ou aliphatiques.

#### II.2.4. Influence du taux de chloration

##### a) Résultats des essais

L'effet de la variation du taux de chloration en eaux de barrage minéralisées est réalisé pour ([base azotée] = 20 mg/l ;  $Cl_2$  int = 0 à 20 mg/l ; Temps = 30 minutes) mais à pH naturellement tamponné. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 31.

Les courbes illustrées sur la figure 33 montre l'apparition du point de rupture ou le break-point d'une façon évidente.

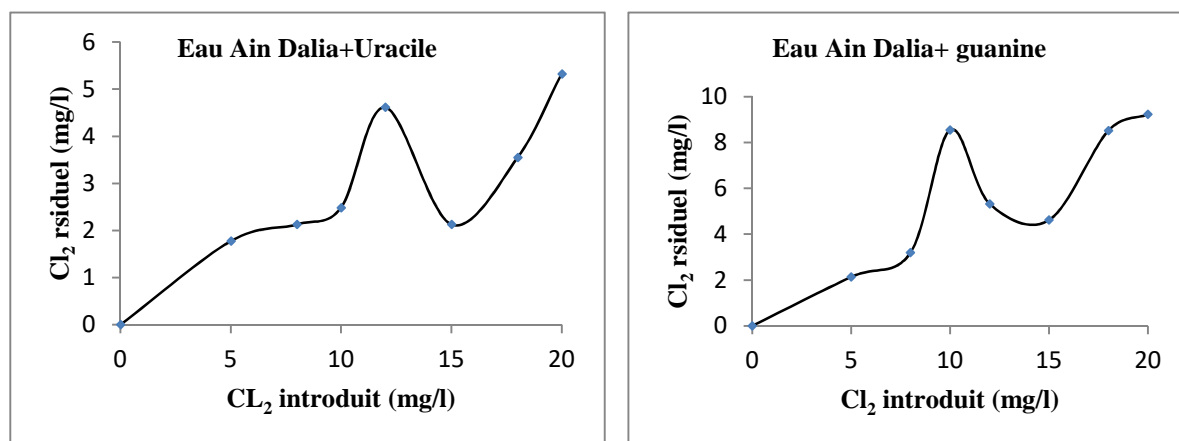


Figure 26: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les eaux de barrage Ain Dalia. [Uracile] = [Guanine] = 20 mg/l ; Temps = 30 minutes.

##### b) Discussion des résultats

Les courbes de la figure 31 présentent le chlore résiduel en fonction du taux de chlore introduit et indiquent également que la demande en chlore pour l'eau d'Ain Dalia modifie l'allure de la courbe de break point en provoquant un déplacement vers les fortes demandes en chlore, en les comparant avec la courbe du break point des eaux brute. D'après ces observations, nous















































## **CHAPITRE III : CHLORATION DES ACIDES AMINES EN EAUX NATURELLES. EFFET DE L'AMMONIAQUE ET DE NITRITES**

### **III.1. INTRODUCTION**

Ce chapitre a pour objectif d'étudier la chloration des acides aminés (tyrosine, phénylalanine et alanine). Diverses conditions opératoires seront variées à savoir le taux de chloration, le temps de contact, et la concentration initiale en acide aminé afin de montrer leur influence sur les consommations en chlore. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles. Les expériences sont toutes réalisées sur des solutions synthétiques des acides aminés dilués en milieux minéralisés, qui sont des eaux de barrage algérien. De différents paramètres réactionnels ont été variés (temps et taux de chloration variation des doses des acides aminés).

### **III.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE**

#### **III.2.1. Solutions et réactifs**

##### *a) Solution d'acides aminés*

Les acides aminés choisis pour notre étude sont la tyrosine, alanine et la phénylalanine dont les principales caractéristiques sont présentées dans le tableau 34 et 35. Les acides aminés testés sont des produits commerciaux purs à 99% (marque Aldrich).

Les solutions mères des acides aminés sont préparées périodiquement à une concentration de 100 mg/l. Des solutions filles ont été préparées à partir des solutions mères pour les différentes expériences de notre étude.

Les milieux de dilution sont constitués par une eau de barrage exempte initialement de chlore résiduel et par l'eau distillée. Tous les essais de chloration ont porté sur des solutions des composés organiques considérés dissous à raison de 20 mg/l dans les différentes eaux, et à un taux de chloration égal à 20 mg Cl<sub>2</sub>/l. Les essais sont réalisés aux pH des milieux naturellement tamponnés.

**Tableau 30: Caractéristiques des acides aminés testés (Seve, 2011).**

Acide aminé	PKa du COOH	pKa du NH <sub>3</sub>	pH <sub>i</sub>	Poids moléculaire
Tyrosine	2,2	9,1	5,66	181,19
Phénylalanine	1,8	9,1	5,48	165,19
Alanine	2,3	9,7	6,0	89,09

**Tableau 31 : Structure des acides aminés testés (Raisonnier, 2010).**

Acide aminé	Structure
Tyrosine	
Phénylalanine	
Alanine	

**b) Solution de chlore**

Durant nos essais de chloration, les solutions en chlore sont utilisées sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO (eau de javel) concentré que l'on dilue dans l'eau distillée et dont la teneur en chlore actif est dosée avant chaque série d'essais. Tout comme pour les composés azotés testés dans les chapitres précédents).

Le chlore consommé est déterminé par la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré par iodométrie (Rodier, 2009).

### III.2.2. Potentiels de consommation en chlore

#### a) Résultats des essais

Les potentiels de consommation en chlore de la phénylalanine, la tyrosine et l'alanine diluées en eaux distillées et en eaux de barrage, ont été déterminés pour une dose de chlore introduit de 20 mg/l. Le temps de réaction est fixé à 24 heures, dans le but de satisfaire au maximum la demande en chlore. La concentration des composés étudiés est de 20 mg/l, et le pH du milieu a été fixé à 7 pour les eaux distillées, et on garde le pH du milieu des eaux de surface parce qu'il est voisin de la neutralité.

Les résultats regroupés dans le tableau 36 montrent que, pour l'ensemble des composés organiques testés, les potentiels de consommation en chlore sont très élevés et généralement du même ordre de grandeur (18,93 à 19,64 mg/l) pour les eaux de barrage et (15,35 à 17,34) en eau distillée.

**Tableau 32: Potentiels de consommation en chlore de phénylalanine, tyrosine et alanine en eaux de surface. Chlore introduit = 20 mg/l ; Temps = 24h.**

Milieu de dilution	P.C.Ch (mg Cl <sub>2</sub> /l)
Eau du barrage « Ain Dalia » ; pH = 7,8 ; Cond = 621 (µs/cm)	8,825
Eau de barrage « Ain Dalia »+ tyrosine	19,64
Eau de barrage « Ain Dalia »+ phénylalanine	18,93
Eau de barrage « Ain Dalia »+ alanine	19,64
Eau distillée + tyrosine ; pH = 7 ; Cond = 7(µs/cm)	15,35
Eau distillée + phénylalanine ; pH = 7 ; Cond = 7 (µs/cm)	16,29
Eau distillée + alanine ; pH = 7 ; Cond. = 7 (µs/cm)	17,34

#### b) Discussion des résultats

Les résultats que nous avons obtenus lors de la chloration des acides aminés testés montrent la forte réactivité de ces composés organiques vis-à-vis du chlore, même pour une structure aliphatique comme l'alanine. Nous pouvons constater que les composés testés ont des potentiels de consommation en chlore assez importants, conformément aux travaux de (Doré, 1989 ; Hellal, 2008 ; Ounouki et Achour, 2011). Ces fortes demandes en chlore de nos composés testés peuvent être attribuable d'une part à la présence du groupement azoté NH<sub>2</sub> (Doré, 1989) et d'autre part à la structure à radical aromatique de la tyrosine (Horth, 1989) et la

phénylalanine. Cependant, la présence d'un groupement activant tel que l'hydroxyle OH sur le cycle aromatique de la tyrosine expliquerait sa forte demande en chlore.

Ces résultats indiquent ainsi une réactivité appréciable de la tyrosine, phénylalanine et l'alanine vis-à-vis du chlore en eau distillée et qui devient plus importante en eau de barrage, La composition de la matrice minérale de l'eau et surtout les proportions relatives en éléments promoteurs et inhibiteurs de la consommation en chlore peuvent compliquer le schéma des réactions du chlore (Achour et al, 2016), donc la force ionique du milieu de dilution. Cette réactivité est traduite par les fortes demandes en chlore mesurées et qui sont plus importantes que celles obtenues en eau distillée.

Par ailleurs, les consommations en chlore de la tyrosine en eau distillée peuvent augmenter et varier entre 1 et 11 moles du chlore introduit par mole de la tyrosine après une heure de contact et entre 1 et 14 moles /mole pour un temps de contact égal à 24 h (Ounoki et Achour, 2011).

Nos résultats en eau distillée sont donc en accord avec ces valeurs en tenant compte du fait que le taux de chloration est voisin de 2 au cours de nos essais.

Les tableaux 37 et 38 montrent que nos résultats sont en accord avec les travaux de Guergazi (2006) et Hellal (2008). De même, les études de Hureiki et al (1994) ont également mise en évidence que la demande en chlore de la tyrosine est de 13,4 moles/mole pour 15 moles de chlore introduit équivalent à 8,8 mg/mg C pour 9,8 mg/mg C introduit.

**Tableau 33: Demandes en chlore des acides aminés dans différentes eaux. [Ala] =  $1,12 \cdot 10^{-5}$  mole/l ; [Phé] =  $1,21 \cdot 10^{-5}$  mole/l ; [Tyr] =  $1,10 \cdot 10^{-5}$  mole/l ; Temps = 24 heures, r = 20. (Guergazi, 2006).**

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

Il est intéressant de constater qu'en milieux minéralisés et en eau distillée, l'alanine présente une réactivité plus importante que les acides aminés aromatiques (phénylalanine, tyrosine) représentés dans le tableau 37.



**Tableau 34: Potentiels de consommation en chlore de la phénylalanine en eaux minéralisées [Phé] = 20 mg/l ; m = 1 ; Temps = 24 heures (Hellal, 2008).**

Milieus de dilution	Conductivité (µs/cm)	P.C.C (mg Cl <sub>2</sub> /mg de phénylalanine)
Eau distillée pH = 7	3	0,880
Eau d'Ifri pH = 7.48	439	0,923
Eau de Drauh pH = 7.93	850	0,893
Eau de Chetma pH = 7.77	1990	0,918
Eau d'El Hadjeb pH = 7.57	3020	0,921

La minéralisation pourrait induire la formation de produits différents, soit par complexation de composés minéraux (chlorures, sulfates, fer et manganèse) avec l'acide aminé, soit par combinaison avec les sous-produits formés qui pourraient être plus réactifs vis-à-vis du chlore que le produit initial. La structure aromatique de la phénylalanine et de la tyrosine pourrait donner lieu à des réactions de substitution sur le cycle et qui seraient en compétition avec les réactions chlore / éléments minéraux telles que les réactions chlore/ammoniaque, chlore/métaux ou chlore/bromures.

Ces observations nous laissent penser que la minéralisation totale n'est pas le seul paramètre à prendre en considération mais plutôt ses principaux constituants minéraux. En outre, la structure des acides aminés testés semble jouer un rôle important dans la réaction de chloration. Ajoutons que la présence de substances minérales réductrices dans les milieux de dilution telles que le Fe<sup>2+</sup>, le Mn<sup>2+</sup>, et le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> peuvent contribuer à l'augmentation des potentiels de consommation en chlore.

En plus de la force ionique du milieu de dilution, Le pH peut s'avérer un paramètre important dans la mesure où il conditionne la spéciation du chlore, l'état du substrat d'acides aminés étudiés (protoné, neutre ou chargé négativement) et la dissociation des groupements fonctionnels dans la structure du composé organique étudié. Il faut signaler que les eaux de barrage étudiées constituent un milieu dont le pH voisins de la neutralité. Ce qui pourrait favoriser la réaction de chloration des acides aminés étudiés (la phénylalanine, la tyrosine et l'alanine) plus réactives à pH neutre à basique.

Les résultats que nous avons obtenus sont comparables à ceux établis par Guergazi et Achour, (2005), Hellal (2008) et Ounoki (2011). Selon leur travail, le potentiel de consommation en chlore par la phénylalanine et la tyrosine et alanine est maximal pour un pH = 7, pour 24 heures.

Cependant, les résultats du tableau 37 montrent que le potentiel de consommation en chlore pour l'alanine à structure aliphatique est très bien marqué en comparaison avec les acides aminés aromatiques (phénylalanine et tyrosine). Ceci pourrait être expliqué par le fait que le mécanisme de la chloration de l'alanine dans ces conditions pourrait éventuellement aboutir à la formation de produits de chloration de l'alanine plus réactifs.

D'après la bibliographie, l'action du chlore sur les acides aminés aboutit généralement à la formation d'aldéhyde et/ou de nitrile selon le taux de chloration à appliquer avec formation de composés intermédiaires de types mono ou dichloramines.

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

Au cours des dix dernières années, les sous-produits azotés de la désinfection (N-SPD) ont été particulièrement préoccupants en raison de leur forte toxicité dans le champ global (SPD) (Richardson et al., 2003; Muellner et al., 2007; Shah et Mitch, 2012; Plewa et al., 2017).

Trois groupes de N-SPD halogénés, à savoir les haloacétonitriles (HAN), les alonitrométhanés (HNM) et les haloacétamides (HAcAms), présentés des concentrations comparables mais généralement inférieures à celles des trihalométhanés (THM), qui était la classe la plus abondante de SPD carbonés (C-DBP) (Krasner et al., 2006; Richardson et al., 2007). Plus important encore, ces trois groupes de N-SPD ont une cytotoxicité et génotoxicité significativement plus élevées que les THM (Plewa et al. 2008a, 2008b).

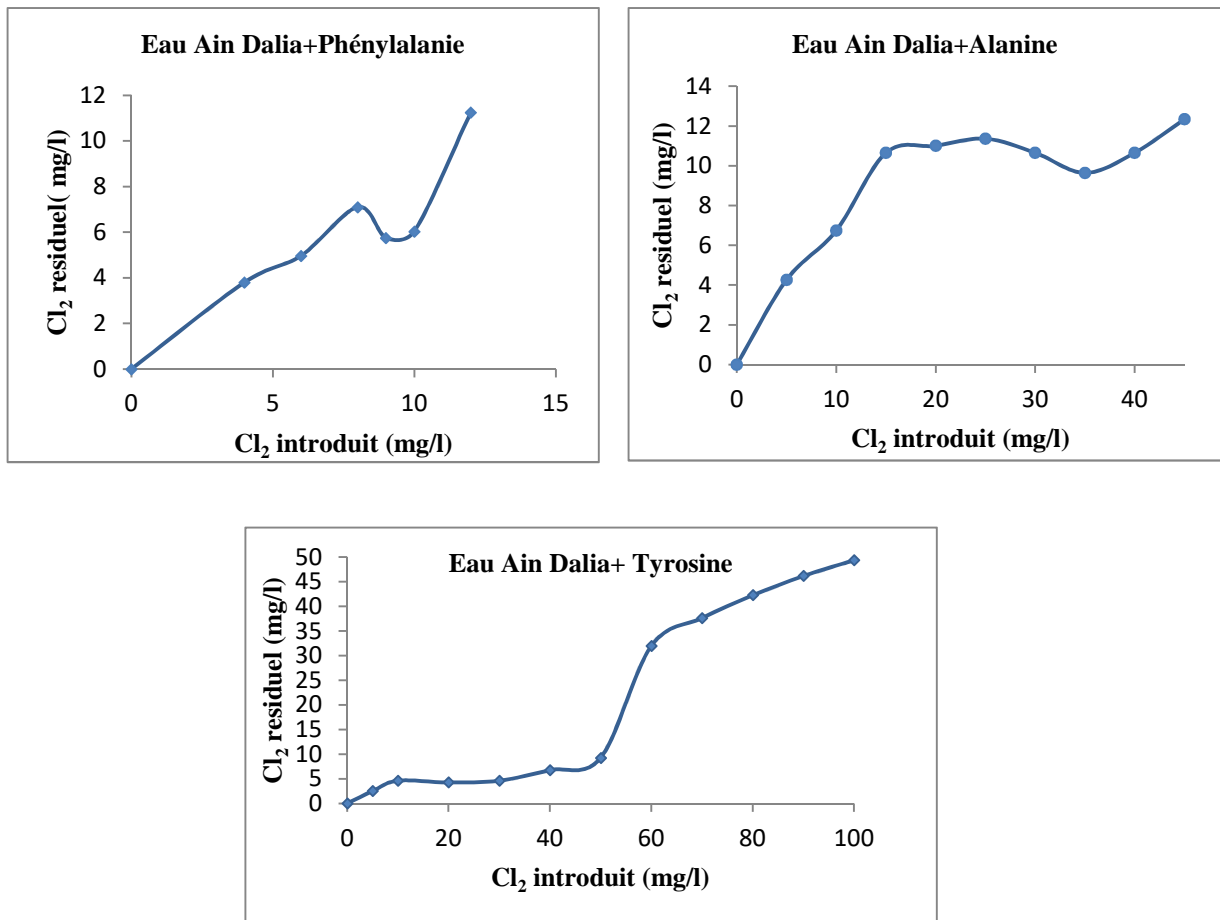
### **III.2.3. Influence du taux de chloration**

#### *a) Résultats des essais*

L'effet de la variation du taux de chloration en eaux de barrage minéralisées est réalisé pour ([Acide aminé] = 20 mg/l ; Cl<sub>2</sub> introduit = 0 à 100 mg Cl<sub>2</sub>/l ; Temps = 30 minutes) mais à pH naturellement tamponné. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 38.

L'observation de ces résultats montre que la consommation en chlore pour la phénylalanine, l'alanine et la tyrosine est très élevée dès les premiers taux de traitement.

Les courbes illustrées sur la figure 45 montrent l'apparition du point de rupture ou le break-point d'une façon évidente pour la phénylalanine et l'alanine, et d'une façon assez peu évidente pour la tyrosine.



**Figure 27: Influence de la variation des doses de chlore sur l'évolution du chlore résiduel dans les eaux de barrage Ain Dalia. [Alanine] = [Tyrosine] = [Phénylalanine] = 20 mg/l ; Temps = 30 minutes.**

**b) Discussion des résultats**

Les résultats précédents mettent avant tout en évidence que les acides aminés étudiés présentent une consommation en chlore non négligeable dès les premiers taux du chlore qui s'accroît avec la dose du chlore introduit, nous pouvons également observer que les courbes représentant l'évolution du chlore résiduel total en fonction du chlore introduit (figure 45), présentent un break-point plus ou moins prononcé selon l'acide aminé. Il apparaît plus nettement pour l'alanine et la phénylalanine que pour la tyrosine. Les chloramines dérivant de ces deux acides aminés (alanine, phénylalanine) apparaissent donc comme instables et disparaissent avec un excès de chlore, ce qui rejoint les observations de Kantouch (1971), Alouini et Seux (1987), Guergazi (2006) et Hellal (2008).

### III.2.4. Cinétiques de consommation en chlore

#### a) Résultats des essais

Le suivi de la cinétique de la consommation de chlore en fonction du temps de contact est réalisé sur les eaux du barrage Ain Dalia dopées par 20 mg/l d'acide aminé (la tyrosine, phénylalanine et alanine). La quantité du chlore introduit est 20 mg/l, le pH du milieu réactionnel est celui de l'eau testée, pour un temps de contact variant de 2 minutes à 24 heures dans le but de suivre la cinétique de consommation en chlore des composés testés. Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 46.

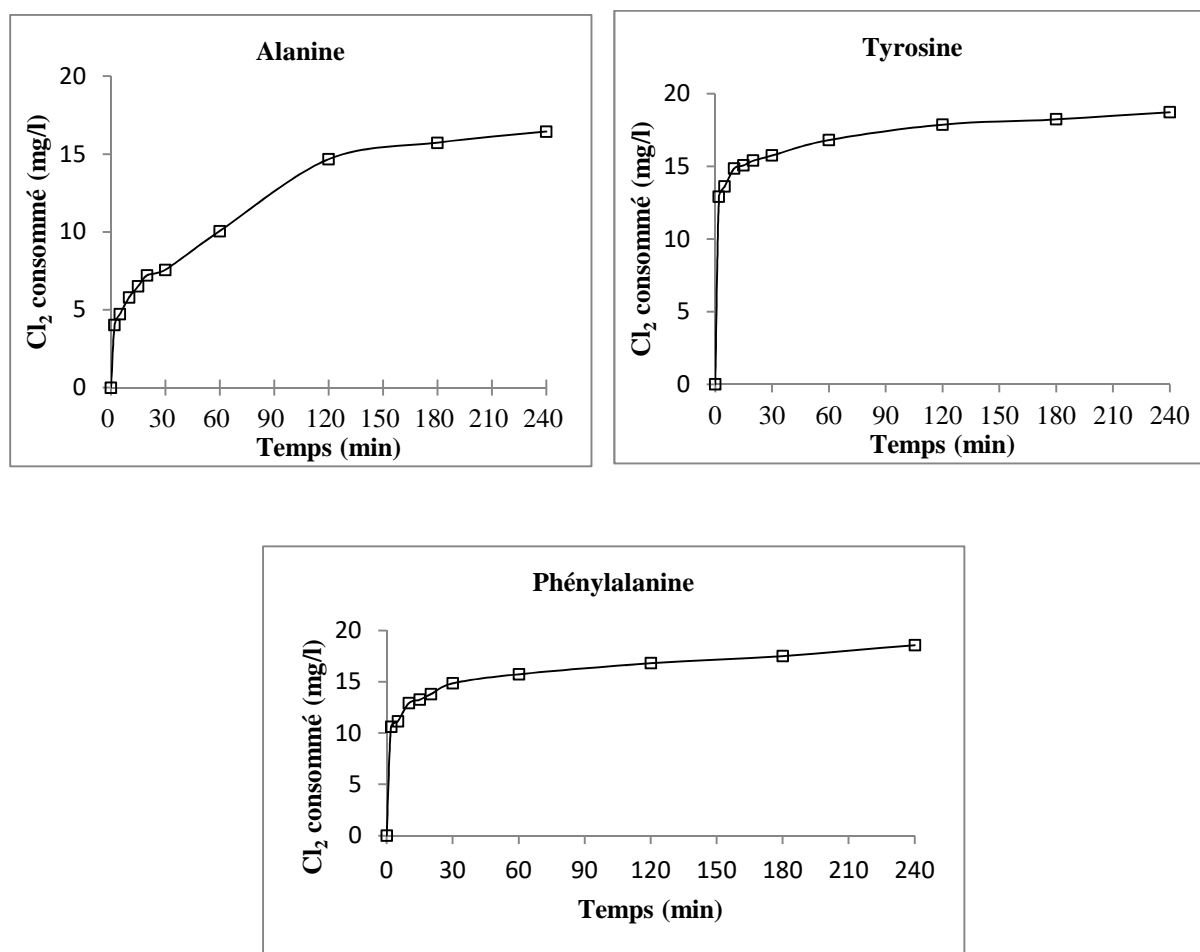


Figure 28: Influence du temps sur la consommation en chlore d'acides aminés en eau Ain Dalia.

[Tyr] = [Phé] = [Ala] = 20 mg/l ; [Cl<sub>2</sub> int] = 20 mg/l.

#### b) Discussion des résultats

A partir des résultats de la figure 46, nous pouvons constater que les cinétiques en eaux testées montrent deux étapes distinctes (rapide et lente) dans la consommation en chlore pour tous les composés étudiés.

































































## CNCLUSION GENERALE

L'oxydation est une opération essentielle à tout traitement des eaux à visée de potabilisation. Elle est parfois incluse en fin de filière au niveau de la désinfection. Cependant, étant donné la dégradation de la qualité des ressources en eau, l'utilisation d'oxydant en amont et au sein de la chaîne de traitement est de plus en plus fréquente.

L'oxydant le plus ancien et le plus abondamment utilisé est le chlore et ses dérivés. L'action du chlore avec les matières organiques et inorganiques, qui sont dissoutes ou en suspension dans l'eau et plus particulièrement les microorganismes, conduit à l'élimination ou l'inactivation des germes pathogènes, mais aussi, à la formation de composés organohalogénés potentiellement toxiques.

Afin de mieux comprendre ce dernier aspect, notre étude a eu pour objectif de porter notre intérêt à la réaction du chlore, sous forme d'hypochlorite de sodium, avec :

- ) les substances humiques, considérées comme la fraction organique la plus présente dans les eaux de surface.
- ) Une base pyrimidique (Uracile) et une base purique (Guanine) présentes dans la structure des acides nucléiques (ADN, ARN) des organismes vivants. Ces molécules sont susceptibles de réagir avec le chlore introduit dans les eaux, comme elles peuvent constituer des cibles sensibles pour l'inhibition des microorganismes
- ) Les acides aminés (phénylalanine, tyrosine, alanine).

L'incidence de l'ammoniaque et les nitrites dans les eaux et leurs réactivités vis-à-vis du chlore a particulièrement été étudiée.

Pour aboutir à notre objectif, le travail présenté dans cette thèse s'est scindé en deux parties distinctes, une partie bibliographique et une autre expérimentale.

La synthèse bibliographique a permis de rappeler les composés organiques et minéraux azotés majeurs dans les eaux naturelles, les classes de ces composés susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles, en donnant un état des connaissances sur les substances humiques, les acides aminés et les bases azotées à savoir les bases puriques et pyrimidiques ainsi que les différentes formes d'azote minéral.

Nous avons ensuite décrit le procédé de chloration en rappelant les propriétés du chlore ainsi que ses réactions caractéristiques avec la matière organique et certains éléments minéraux dont l'ammoniaque et les nitrites.

Enfin, on a présenté l'action du chlore sur la matière minérale et organique azotée des eaux naturelles (en insistant sur les substances humiques, acides aminés, bases azotées), les travaux qui mettent en évidence différents facteurs qui influencent l'efficacité de la chloration de ces composés et ses effets sur la santé publique.

L'étude expérimentale a présenté les essais, leurs résultats et leur discussion en faisant la distinction entre ceux réalisés en eau distillée et ceux réalisés en eau naturelle (eau du barrage d'Ain Dalia).

L'influence de différents paramètres opératoires, comme le pH de la réaction, le temps de contact, le taux de chlore appliqué, a été contrôlée.

Les résultats des essais effectués sur la chloration des composés azotés testés dans l'eau de barrage (non dopée par l'ammoniac ou les nitrites) et en eau distillée, nous ont permis de tirer les principales conclusions suivantes:

- )] Les potentiels de consommation en chlore sont très importants aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. Ces résultats ont montré que les potentiels de consommation en chlore de l'ordre de 0,89 à 2,93 mg Cl<sub>2</sub>/mg de composé pendant 24 heures.
- )] Pour les substances humiques 55,6% et 96, 3% du chlore introduit a été consommé pendant 24 heures en eau distillée et en eau de barrage respectivement.
- )] Pour l'uracile et guanine 96,45 et 89,35 % du chlore introduit a été consommé pendant 24 heures en eau de barrage, et 92 et 73,2 % du chlore introduit a été consommé pendant 24 heures en eau distillée.
- )] Pour la tyrosine, phénylalanine et alanine (98,22 ; 94,76 et 98, 22) du chlore introduit a été consommé pendant 24 heures en eau de barrage, et 76,75 ; et 81,45 et 86,7 % du chlore introduit a été consommé pendant 24 heures en eau distillée.

Cette réactivité est corrélable à la nature des structures des composés organiques mis en réaction (substances humiques, uracile, guanine, phénylalanine, tyrosine et alanine) et à la composition élémentaire des milieux de dilution. De même, ces potentiels augmentent avec l'augmentation

de la minéralisation donc avec l'augmentation de la force ionique du milieu en comparant les résultats en eau de barrage avec les résultats en eau distillée.

En parallèle, il a été observé que la consommation en chlore dépend de la nature du substituant du composé organique aromatique. Ainsi, la présence de la fonction amine sur la guanine, tyrosine et phénylalanine semble activer le cycle aromatique.

Ces résultats sont confirmés par des travaux antérieurs qui sont essentiellement descriptifs (réactivité, analyses des produits formés...), sans faire l'objet d'un grand développement mécanistique.

)] La présence de  $\text{NH}_4^+$  à une teneur constante de 1 mg/l, a induit une réactivité plus grande du milieu et a abouti à des potentiels de consommation en chlore plus importants avec les substances humiques et les bases azotées, alors que l'ajout de l'ammoniaque en présence des acides aminés étudiés à un effet inhibiteur de la réactivité du chlore vis-à-vis de la tyrosine, phénylalanine et alanine.

)] La présence de nitrites à une teneur constante de 0,5 mg/l, a induit une réactivité plus faible du milieu et a abouti à des potentiels de consommation en chlore moins importants avec les composés azotés étudiés.

Concernant les composés étudiés en eau de barrage, en présence d'ammoniaque, les potentiels de consommation en chlore après 24 heures sont apparus supérieurs à ceux observés en eau distillée. Contrairement aux potentiels de consommation en présence de nitrites. La composition de la matrice minérale de l'eau et surtout les proportions relatives en éléments promoteurs et inhibiteurs de la consommation en chlore peuvent compliquer le schéma des réactions du chlore avec l'ammoniaque, nitrites et les substances humiques et limiter leurs réactivités respectives.

Les cinétiques pour nos composés testés en eau minéralisée naturelle montrent deux étapes distinctes (rapide et lente) dans la consommation en chlore, que ce soit en présence de nitrites ou d'ammoniaque. Mais elle apparaît moins rapide en présence des nitrites qu'en présence d'ammoniaque. Toutefois, la consommation en chlore apparaît comme moins rapide dans l'eau de barrage. L'ordre de réactivité serait le suivant : Eau de barrage > Eau distillée et contrairement ce que nous avons constaté pour les potentiels de consommation après 24 heures.

D'après ces résultats, on constate que les nitrites joueraient le rôle d'un agent inhibiteur de la chloration.

En ce qui concerne l'effet de la variation de la teneur initiale en composés azotés, les résultats ont enregistré une augmentation dans les potentiels de consommation en chlore par l'augmentation des concentrations des composés étudiés dans nos conditions expérimentales.

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 eau de surface d'Aïn Dalia. 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 courbe de break-point dans les eaux de barrage Ain Dalia semble modifiée par rapport à celle observée en eau brute, il est moins évident notamment pour la tyrosine. Même résultat obtenu en ajoutant l'ammoniaque, mais qui était plus prononcé dans le cas de l'eau de barrage sans nitrites. La présence de nitrites pourrait aussi influencer la dégradation des chloramines et notamment celle de la monochloramine.

De même pour les bases puriques et pyrimidiques, les résultats de l'évolution du chlore total en fonction du chlore introduit montrent que, le break-point apparaît d'une manière évidente pour nos deux bases, même en présence séparément de l'ammoniac et les nitrites. Tandis que pour les substances humiques, en présence de l'ammoniaque nous pouvons constater que les courbes de break-point obtenues après 30 minutes présentent pour chaque eau un point de rupture mais qui est plus prononcé dans le cas de l'eau distillée. Ceci, contrairement à la présence des nitrites pour lesquels le break-point est moins évident, qui montre que la majeure partie du chlore résiduel est sous forme de chloramines stables probablement organiques.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**Achour, S., et Guergazi, S., (2003)**, Effet de sels métalliques sur la chloration de substances humiques en eau distillée, Larhyss Journal, 02, pp: 105-113.

**Achour, S., (2001)**, Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou.

**Achour, S., (2005)**, Les trihalométhanes dans les eaux de surface chlorées algériennes, Proceeding du deuxième congrès sur les ressources en eau dans le bassin méditerranéen, Watmed 2, p. 149, Marrakech, 14-17 Novembre.

**Achour, S., and Chabbi, F., (2014)**, Disinfection of drinking water-constraints and optimization perspectives in Algeria, Larhyss Journal, 19, pp: 193-212.

**Achour, S., et Guergazi, S., (2002)**, Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, Rev. Sci. Eau, 15, 3, 649-668.

**Achour, S., (1992)**, La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, Thèse de Magister en Génie de l'Environnement, ENP, Alger.

**Achour, S., Bentahar, H.D., Khelili, H. (2016)**, Action de l'hypochlorite de sodium sur la consommation en chlore de l'acide gallique dans des eaux naturelles, Larhyss Journal, n°25, Mars, pp. 309-322.

**Achour, S., et Moussaoui, K., (1993)**, La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés, Environ. Technol., 14, 885-890.

**Achour, S., Guergazi, S., Guesbaya, N., et Youcef, L., (2002)**, Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, LARHYSS Journal, 1, 107-128.

**Achour, S., Harrat, N., et Guergazi, S., (2009)**, L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009, Chapitre 14 : Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration, 241-256, Ed. GEB-Environnement, Maroc.

**AFSSA. (2005)**, Agence Française De Sécurité Sanitaire Des Aliments. Evaluation de la stabilité de la composition des eaux minérales naturelles, rapport de comité d'experts spécialisé « Eaux », p9.

**Allem, R., (2014)**, Epidemiology of digestive cancers in the region of Chlef, Algeria, African Journal of Cancer, 6,1, 22-26.

**Alouini, Z. et Seux, R., (1987)**, Cinétiques et mécanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides aminés lors de la désinfection des eaux, Wat. Res, 21, 3, 335-343.

**Amzazi, S., (2006)**, Les Acides Nucléiques, Séance 5, Biochimie structurale, Département de biologie, Université Mohammed V-AGDAL, Maroc. 29 pages.

**Arnaud, P., (1983)**, Cours de chimie organique, 13ème édition, Bordas, Paris.

**ATSDR. , (2004)**, Toxicological profile for ammonia. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgie. Disponible à : [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=11&tid=2](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=11&tid=2).

**Ayele, J., Fabre, B., et Mazet, M., (1993)**, Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre, Revue des sciences de l'eau, 6, 381-394.

**Bacha, M. et Achour, S., (2005)**, Chloration de bases puriques et pyrimidiques en présence de sels minéraux, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.

**Bacha, M., (2006)**, Chloration de bases puriques et pyrimidiques en présence de sels minéraux, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.

**Bacha, M., Achour, S. et Guergazi, S., (2006)**, Chloration de la cytosine et de la guanine en présence de sels minéraux, LARHYSS Journal, 5, 179-185.

**Bauer, H. and Tabor, H., (1957)**, Cyanomethylimidazole and imidazoleacetic acid hydrochloride. *Biochem. Prep.* 5, 97-100.

**Beaudry, J. P., (1984)**, Traitement des eaux, (1984), Ed. Le Griffon d'argile INC, Canada.

**Benoufella, F., (1989)**, Chloration de quelques acides aminés présents dans les eaux à potabiliser. Thèse de Magister en Chimie, U.S.T.H.B. Alger.

**Bishop, C. A., Mahony, N. A., Struger, J., Ng P., and Pettit K. E., (1999)**, Anuran development, density and diversity in relation to agricultural activity in the Holland River watershed, Ontario, Canada (1990-1992). *Environ. Monitor. Assess.* 59, 21-43.

**Boisdon, V., (1995)**, Efficacité de la désinfection par les procédés d'oxydation chimique et de rayonnement ultraviolet, *T.S.M.*, 3,228-235.

**Bourbigot, M. M., (1996)**, La désinfection des eaux : Contraintes, Contradictions, Solutions, *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 195, 24-26.

**Bouziani, M., (2000)**, L'eau de La Pénurie A La Maladie, Edition Ebeanthaldoun., 84 pages.

**Bouzi-Lagha, S. et Djelita, B., (2012)**, Etude du phénomène d'eutrophisation dans le Barrage de Hammam Boughrara (Wilaya de Tlemcen, Algérie), *Hydrological Sciences Journal*, Vol.57, N°1, 186-201.

**Bull, R.J., Robinson, M., Meier, J.R., and Stober, J., (1982)**, Use of biological assay systems to assess the relative carcinogenic hazards of disinfection by-products, *Fundamental and Applied Toxicology*, 5, 6, 1065-1074.

**Butterfield, C. T., Wattie, E., and Megregians, S., (1943)**, Influence of pH and temperature on the survival of coliforms and enteric pathogens when exposed to free chlorine., *U.S. Public Health Rep.*, 58 (51).

**Cardot, C., (1999)**, Génie de l'environnement : les traitements de l'eau. Paris, 9 pages.

**Cardot, C., (1999)**, Les traitements de l'eau : Procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, Ellipses Edition Marketing S.A, Paris, France.

**CEAEQ (2004)**, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Méthode d'analyse, Détermination de l'azote ammoniacal dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium, Québec, Canada, 14 pages.

**CEAEQ (2007)**, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Méthode d'analyse, Détermination de l'azote ammoniacal dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium, Québec, Canada, 12 pages.

**Cheval, A., (1982)**, La désinfection des eaux de consommation, Ed. Office international de l'eau, France.

**Chevalier, C., (2006)**, BIOCHIMIE STRUCTURALE, les protides, Cours biochimie Protides IFTAB, Lyon, France, 43 pages.

**Chu, W.H., Gao, N.Y, Deng, Y, and Dong, B.Z., (2009)**, Formation of chloroform during chlorination of alanine in drinking water. *Chemosphere* 77. 1346–1351.

**Chu, W.H., Gao, N.Y., Krasner, S.W., Templeton, M.R., Yin, D.Q., (2012)**, Formation ofhalogenated C-, N-DBPs from chlor(am)ination and UV irradiation of tyrosine indrinking water. *Environ. Pollut.* 161, 8-14.

**Cimetiere, N., (2009)**, Etude de la décomposition de la monochloramine en milieu aqueux et réactivité avec des composés phénoliques, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France

**CORPEN (2006)**, COMITE D'ORIENTATION POUR DES PRATIQUES AGRICOLES RESPECTUEUSES DE L'ENVIRONNEMEN, Les Emissions d'ammoniac et de gaz azotes A effet de serre en agriculture.

**Cotruvo, J. A. and Regelski, M. (1989)**, Issues in Developing National Primary Drinking Water Regulations for Disinfection and disinfection By-Products in Safe Drinking Water Act: Amendments, Regulations and Standards, Ed. E.J. Calabrese, C. E.Gilbert, and H.Pastides, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 57-69.

**Cramer, W.N., Kawata, K., and Kruse, C.W., (1976)**, Chlorination and iodination of poliovirus and F2, *J. Wat. Poll. Control Fed.*, 48, 61-76.

**Croué, J.P., (1987)**, Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acide fulviques naturels extraits d'eaux de surface. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, France.

**CSNEJ (2010)**, Chambre Syndicat Nationale de l'Eau de Javel, dossier Eau de Javel, Edition Mai 2010 118 avenue Achille Peretti- 92200 NEUILLY- SUR- SEINE, France.

**Cuq, J.L., (2006)**. BIOCHIMIE DES PROTEINES, Département Sciences et Technologies des Industries Alimentaires 1<sup>ère</sup> année, Université Montpellier 2, France, 147 pages

**De Laat, J., (1988)**, Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grain – Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation –Thèse de l'université de Poitiers, n° d'ordre 485.

**De Laat, J., Merlet, N. et Doré, M., (1982)**, Chloration des composés organiques : demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation des trihalométhanes. Incidence de l'azote ammoniacal, *Wat. Res.*, 16, 1437-1450.



**De Tapia, M., (2010)**, Biochimie 1 : Protéines, Laboratoire Signalisations Moléculaires et Neurodégénérescence, Université de Strasbourg, France, 46 pages.

**Degrémont. (2005)**, Mémento technique de l'eau. 10<sup>ème</sup> Ed. Degrémont-Suez : RueilMalmaison, 1718 p.

**Deguin, A., (1996)**, Maitrise de la désinfection de l'eau et des sous-produits de désinfection, T.H.M, 7-8, 516-522.

**Denamur, E., (2015)**, Cours 1 et 2 – Acides nucléiques : structure et réplication, transcription et traduction, biochimie, université Paris 7, France, 14 pages. Disponible sur [www.tsp7.net](http://www.tsp7.net).

**Dennis, W.H., Olivieri, V.P., and Kurse, C.W., (1978)**, Mechanism of disinfection: incorporation of Cl-36 into F2 virus, Wat. Res., 13, 363-369.

**Desjardins, R., (1997)**, Le traitement des eaux, Ed Ecole polytechnique de Montréal, Canada.

**Djabri, L., Ferrah, Y., Bouhsina, S., Cazier, F., Hani, A., Djabri, Y., Pulido Bosch, A. et Sameh, H., (2012)**, Etats de la qualité des eaux en Algérie : cas des cours d'eau en région méditerranéenne (Kebir Est, Seybouse et Medjerda), (Extrême Est Algérien). XII<sup>èmes</sup> Journées Nationales Génie Côtier-Génie Civil Cherbourg, 12-14. Disponible en ligne <http://www.paralia.fr> – available online.

**Dlyamandoglu, V., Benlto, J. M. and Robert, E. S., (1990)**, Stoichiometry and Kinetics of the Reaction of Nitrite with Free Chlorine in Aqueous Solutions, Environ. Sci. Technol 24, pp : 1711-1716

**Doré, M., (1989)**, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed. Lavoisier. Paris.

**Dossier Berne, F., Merlet, N., Cauchi, B., et Legube, B., (1994)**, Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement. Environ. Sci. Technol., 15,901-916.

**Dossier Berne, F., Merlet, N., Cauchi, B., et Legube, B., (1996)**, Evolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable : Corrélations avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme, Rev. Sci. Eau, 9, 1, 115-133.

**Duguet, J.P., Tsutasumi, Y., Bruchet, A., and Mallevalle, J., (1985)**, Chloropicrin in potable water: conditions of formation and production during treatment processes. In: Jolly, R.L., Bull, R.J., Davis, W.P., Katz, S. (Eds.), Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, vol. 5. Lewis Publishers, Chelsea, Mich., pp. 1201–1213.

**Duong, H.A., Berg, M., Hang, H.M., Pham, H.V., Gallard, H., Giger, W., and Gunten, U., (2003),** Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam. *Water Res.* 37, 3242–3252.

**Dupont, A., (1981),** *Hydraulique urbaine : Hydrologie-captage et traitement des eaux*, Ed. Eyrolles, tome I.

**Eiserich Jason, P., Cross Carroll, E., Daniel, A. Jones, A., Halliwell Barry, and Van der Vliet, A., (1996),** Formation of Nitrating and Chlorinating Species by Reaction of Nitrite with Hypochlorous Acid, A novel mechanism for nitric oxide-mediated protein modification, *the journal of biological chemistry* Vol. 271, No. 32, pp : 19199–19208.

**Ellis, K.V., (1991),** Water disinfection: A review with some consideration of the requirements of the third World, *Crit. Rev. Environ. Control*, 20, 5-6, 341-407.

**Environnement Canada et Santé Canada (2001),** Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999). Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation. Ammoniac dans le milieu aquatique. Ottawa. Disponible à : [:www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/ammonia/index-fra.php](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/ammonia/index-fra.php).

**Eyheraguibel, B., (2004),** Caractérisation des substances humiques biomimétiques - effets sur les végétaux, thèse de doctorat, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, France, 230 pages.

**Faujour, C., (1978),** *Chimie de l'environnement : Chimie des eaux*, Rapport bibliographique, Diplôme d'études approfondies, Université de Rennes, France.

**Fisher, J. et Arnold, J.R.P., (2001),** *L'Essentiel en chimie pour biologistes*, Port Royal Livres, Paris.

**Flaig, W., (1964),** "Effects of micro-organisms in the transformation of lignin to humic substances." *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 1523-1535.

**Franck, R., (2002),** *Analyse des eaux, Aspect réglementaires et techniques*. Edition Scérén CRDP AQUITAINE. Bordeaux, pp 165-239.

**Freuze, I., (2004),** Impact de la chloration sur la formation de sous-produits de désinfection à caractère odorant, Thèse de doctorat, Université de Rennes1, France.

**Freuze, I., Brosillon, S., Arlot, J., Laplanche, A., Tozza, D., and Cavard, J., (2005),** Impact of UV-irradiation on the formation of odorous Chloraldehydes in drinking water. *CHEM 6833*. Rennes. France.

**Freuze, I., Brosillon, S., Arlot, J., Laplanche, A., Tozza, D., and Cavard, J., (2005)**, Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Research*. 39, 2636-2642.

**Freuze, I., Brosillon, S., Herman, D., Laplanche, A., Démocrate, C., and Cavard, J., (2004)**, Odorous Products of the Chlorination Of Phenylalanine in Water. Formation, Evolution, and Quantification. *Environ. Sci. Technol.* 38, 15, 4134-4139.

**Gainer, G.M., Garrett, W.E., (1996)**, Further confirmation of the effects of semicontinuous chlorination treatment on Asiatic clams, Effects of semicontinuous chlorination treatment, ADEM, University of Alabama, USA.

**Gangbazo. G. et Le Page, A., (2005)**, Détermination d'objectifs relatifs à la réduction des charges d'azote, de phosphore et de matières en suspension dans les bassins versants prioritaires, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec, Canada. 50 pages.

**Gaudnik, C., (2011)**, Impacts des dépôts d'azote atmosphérique sur la végétation des prairies acides du domaine atlantique français « Approche comparative et expérimentale », thèse de doctorat, Ecole doctorale : Sciences et environnements, Université Bordeaux 1, France, 245 pages.

**Gautheret, P., (2012)**, Biologie Moléculaire L2, faculté des sciences d'Orsay, Université Paris Sud, France. 38 pages.

**Gazda, M., and Margerum, D. W., (1994)**, Reactions of monochloramine with Br<sub>2</sub>, Br<sub>3</sub><sup>-</sup>, HOBr, and OBr<sup>-</sup>: Formation of bromochloramines, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 118-123.

**Ghecham, F. Z., (2011)**, Chloration de l'hestidine et de la caféine dans des milieux de minéralisation variable, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.

**Gillian, L.R., Filaderil, H.A., McIntyre, A.E., Graham, N.J.D., and Perry, R., (1988)**, Isolation and identification of reaction products arising from the chlorination of cytosine in Aqueous Solution, *Environ. Sci. Tech.*, 22, 12, 1425-1429.

**GSE (2003)**, Groupe Scientifique sur l'Eau, Nitrates/Nitrites, Dans Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine, Institut national de santé publique du Québec, 12 p.

**Guergazi, S., et Achour, S., (2004)**, Incidence de la minéralisation des eaux sur la chloration de quelques acides aminés, Séminaire international : Eau et risques dans le contexte saharien, Université de Laghouat, Algérie.

**Guergazi, S., et Achour, S., (2005)**, Caractéristiques physico-chimiques des eaux d'alimentation de la ville de Biskra. Pratique de la chloration, *Larhyss Journal*, n° 4, 119- 127.

**Guergazi, S., et Achour, S., (2006)**, Présence du fer et du manganèse dans les eaux naturelles. Effet de la chloration, Séminaire international sur les géosciences aux services du développement durable, Tebessa, 26-28. Novembre.

**Guergazi, S., (1998)**, Chloration de la matière organique et incidence de la composante minérale des eaux de surface, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Alger.

**Guergazi, S., (2006)**, Influence de la minéralisation sur l'action d'oxydants vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles, Thèse de Doctorat en Sciences en Hydraulique, Université de Biskra, Algerie.

**Guergazi, S., Amimeur D., et Achour, S., (2013)**, Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal, n°13, Mars 2013, pp. 125-137.

**Hacini. L., (2016)**, Incidence de la coagulation-floculation des eaux sur l'élimination de la matière organique aromatique en présence de sels calciques, sulfatés et phosphorés, thèse de doctorat en sciences en : Hydraulique, Université Mahamed khider, Biskra, Algérie.

**Harkat, S., (2011)**, impacts des activités anthropiques sur l'érosion hydrique et la pollution de l'eau de surface dans le bassin versant du cheliff, ALGERIE, Revue scientifique et Technique LJEE N°19, 56-75.

**Harrat, N., (2007)**, Qualité des eaux de surface de l'Est algérien et leur réactivité vis-à-vis du chlore, Mémoire de Magister en Géologie(Hydrochimie), Université d'Annaba.

**Harrat, N., et Achour, S., (2010)**, Pollution physico-chimique des eaux de barrage de la région d'El Tarf. Impact sur la chloration, journal LARHYSS, Université de Biskra, N° 08, 47-54.

**Hellal, A. et Achour, S., (2008)**, Incidence de la minéralisation d'eaux naturelles de la région de Biskra sur la chloration de la phénylalanine, Séminaire National "L'Eau dans son environnement", 26 et 27 Avril, Université de Blida.

**Hellal, A., (2008)**, Incidence de la minéralisation des eaux sur la chloration de la phénylalanine, mémoire de magister, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.

**Hellal A., Achour S. (2016)**. Effet des ions nitrites sur la réactivité de la tyrosine au cours de la chloration d'une eau superficielle algérienne. Larhyss Journal, N° 27, pp. 299-311.

**Helmaoui M., Hachmaoui C., Hazzab A., Ghenaim A., Terfous A., (2013)**, Assessment of water pollution in the semi-arid region: case watershed WadiSaida (North-West of Algeria). Deswater, 1–14.

**Hordé, P., (2014)**, « Nitrite - Définition », Santé Médecine. Disponible sur [sante-medecine.commentcamarche.net](http://sante-medecine.commentcamarche.net).

**Horth, H., (1991)**, Identification of mutagens in drinking water, WRc Report 2489 DoE, WRc Medmenham.

**Houel, N., Deguin, A., Moulinot, J.P., Richard, Y., Rizet, M., and Sibony, J. (1982)**, Elimination des formes azotées dans les eaux alimentaires, T.S.M. Eau, 6, 292-300.

**Housset, C. et Raisonnier, A., (2010)**, Objectifs au cours de Biochimie PAES, Biologie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France. 207 pages.

**Housset, C., (2014)**, La structure des acides nucléiques, Biologie Moléculaire, Faculté de Médecine, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, France. 39 pages.

**How, Z.T., Linge, K.L., Busetti, F., and Joll, C.A., (2016)**, Organic chloramines in drinking water: An assessment of formation, stability, reactivity and risk. Water Research, 93, 65-73.

**How, Z. T., (2016)**, Reaction Pathways in the Chlorination of Amino Acids, thesis of Doctor, Department of Chemistry, Curtin University, Perth, Australia, 219 pages.

**Hoyano, Y., Bacon, V., Summons, R.E., Pereira, W.E., Halpern, B., and Duffield, A.M., (1973)**, Chlorination studies. IV. The reaction of aqueous hypochlorous acid with pyrimidine and purine bases, Biochem. Biophys. Res. Commun., 53, 1195-1199.

**HSDB (2005)**, Ammonia. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine, Bethesda, Maryland. Disponible à : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+162>.

**Hunter, J.V. and Faust, S.D., (1967)**, Principles and applications of water chemistry Wiley, New York.

**Hureiki, L., (1983)**, Etude de la chloration et de l'ozonation d'acides aminés libres et combinés en milieu aqueux dilué, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.

**Hureiki, L., Croué J.P., and Legube, B., (1994)**, Chlorination studies of free and combined amino acids, Wat. Res, 28, 12, pp. 2521- 2531.

**Hureiki, L., Gauthier, C., et Prevost, M., (1996)**, Etude de l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. Rev. Sci. Eau, 9, 3, 297-318.

**IBGE (2005)** : Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement, Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général Fiche 2 Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement / Observatoire des Données de l'Environnement Les données de l'IBGE : "L'eau à Bruxelles.

**Jadas-Hécart, A., (1989)**, Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable, Modélisation et identification des précurseurs organiques, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.

**Jarrol, E.L., Bingham, A.K., and Meyer, E.A., (1981)**, Effect of chlorine on Giardia Lambia cystviability., Appl. Environ. Microbiol., 41, 483.

**Kantouch, A. and Abdel Fatteh, A.S., (1971)**, Action of sodium hypochlorite on -amino acide, Chem. Zvesti, 25, 222.

**Kasiske, D., Klinkmuller, K.D., and Sonneborn, M., (1978)**, Application of H.P.L.C. to water pollution analysis. J. Chromatogr, 149-703.

**Kemmer, F.N., (1984)**, Manuel de l'eau, Ed. Technique et documentation, Lavoisier, Paris.

**Khelili, H., (2016)**, Effet des interactions chlore /coagulant aluminique sur la réactivité d'acides organiques aromatiques, thèse Doctorat en sciences en : HYDRAULIQUE, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie.

**Kim, J.S., Chian, E.S.K., Saunders, F.M., Perdue, E.M., and Giabbai, M.F., (1989)**, Characteristics of humic substances and their removal behavior in treatment in - " Aquatic humic substances: Influence on fate and treatment of pollutants", Ed. by Suffet I.H. and Mac Carthy P., Advances in Chemistry Series 219, American Chemical Society, Washington, chap. 29, 472-497).

**Knocke, W.R., Van Benschoten, J.E., Kearney, J.E., and Rekhov, D.A., (1990)**, Alternative oxidants for the removal of soluble iron and manganese, Ed. AWWA Research Fnudation, 132-142, U.S.A.

**Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad Jr., G.D., and Thruston, A., (2006)**, Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. Environ. Sci. Technol. 40, 7175-7185.

**Laferrière, M., Levallois, P., et Gingras, S., (1999)**, La problématique des trihalométhanes dans les réseaux d'eau potable s'alimentant en eau de surface dans le Bas St-Laurent, Vecteur Environnement, 32(3), 38-43

**Lalande, J. et Le Meur, M. (1997)**, Chimie organique: Cours avec exercices résolus, SPEPC, Série Jean Le Hir, Masson, Paris.

**Lauburch, E.J., (1964)**, Chlorination and other disinfection processes, Chlorine Institute, New York.

**Le Cloirec, C, Le Cloirec, P., Mor-Van J., et Martin, G., (1983)**. Evolution des produits organiques azotés (P.O.A.) dans différentes filières de potabilisation. *tour -na/ Français d'Hydrologie*, 14, 59-74.

**Le Cloirec-Renaud, C., (1984)**, Analyse et évolution de la micropollution organique azotée dans les stations d'eau potable, Effet de la chloration sur des acides aminés, Thèse de Docteur Ingénieur, Université de Rennes I, France.

**Le Curieux, F., Marzin, D., Brice, A., et ERB, F., (1996)**, Utilisation de trois tests de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxique de composés organohalogénés, d'acides fulviques chlorés et d'échantillons d'eaux en cours de traitement de potabilisation, *Rev. Sci. Eau*, 9, 1, 75-95.

**Legube, B., (1996)**, Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire. Bretagne, France.

**Legube, B., Xiong, F., Croue, J.P., et Doré, M., (1990)**, Etude sur les acides fulviques extrait d'eaux superficielles françaises : Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore, *Rev. Sci. Eau.*, 3,4, 399-424.

**Lemarchand, D., (1981)**, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur -Ingénieur, ENSCR, Rennes.France.

**Levallois, P. et Phaneuf, D. (1994)**, La contamination de l'eau potable par les nitrates : analyse des risques à la santé, *Revue canadienne de santé publique*, 85(3), 192-196.

**Levallois, P., (1997)**, Qualité de l'eau potable et trihalométhanes, *Bulletin d'information en santé environnementale*, 8(6), 1-4

**Lévesque, B., Ayotte, P., Tardij, R., Ferron, L., Gingras, S., Schlouch, E., Gingras, G., Levallois, P., and Ewailly, E., (2002)**, Cancer risk associated with household exposure to chloroform, *J Toxicol Environ Health A*, 65, 7, 489-502.

**Louisot, P., (1983)**, Biochimie générale et médicale/ Structurale, métabolique et sémiologique, SIMEP, Villeurbanne, Paris, chap. 3, 143-180.

**Lund, E., (1963)**, Effect of pH on the oxidative inactivation of polio-virus, Arch. Ges. Virusforsch, 12, 632-647.

**Madigan, M. T., Martinko, J. M., and Parker, J., (1997)**, Brock biology of microorganisms. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.

**Mallevalle, J., Schmiti, E., et Bruchet A., (1982)**, Composés organiques azotés dans les eaux : Inventaire et évolution dans différentes filières industrielles de production d'eau potable, Journées Informations Eau x, Tome 1, Poitiers.

**Masmoudi, T., (2014)**, Etude de l'incidence de la présence simultanée de la cytosine et de la caféine au cours de la chloration et de l'adsorption sur charbon actif des substances humiques en eaux minéralisées, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.

**Meier, J.R., (1988)**, Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, Mutat. Res., 118, 25-41.

**Mémotec, (2006)**, L'élimination de l'ammonium dans l'eau potable n° 11, France. 2 pages.

**Merlet, N., (1986)**, Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Thèse de doctorat Es-Sciences physiques, n°436, Université de Poitiers, France.

**Merlet, N., De Laat, J., et Doré, M. (1982)**, oxydation des bromures au cours de la chloration des eaux de surface, Incidence sur la production de composés organohalogénés, Rev. Sci. Eau, 1, 215-231.

**Metcalf and Eddy, (2003)**, Wastewater engineering treatment and reuse, Inc., 4th. Ed. New York, 1819p.

**Michel, M., (1993)**, Organisation de la sécurité des réseaux de distribution d'eau potable. La Houille blanche. 1, 38-42.

**Mills, C. J., Bull, R. J., Cantor, K. P., Reif, J., Hrudey, S. E. and Huston, P., (1998)**, Workshop report. Health risks of drinking water chlorination by-products: report of an expert working group, Chronic Dis Can, 19(3), 91-102.



**Milot, J., Rodriguez, M. J., and Sérodes, J. B., (2000)**, Modeling the susceptibility of drinking water utilities to form high concentrations of trihalomethanes, *Journal of Environmental Management*, 60, 155-171.

**Moles, J., (2007)**, *Eaux de distribution – Désinfection*, W5500. Techniques de l'ingénieur. Edition T.I. Paris.

**Moles, J. (2003)**, *La désinfection en eau potable*, TEE- 03.241R-LDR/RA, France.

**Morris, R.D., Audet, A.M., Angelillo, I.F., Chalmers, T.C., and Mosteller, F., (1992)**, Chlorination, chlorination by-products, and cancer: A meta-analysis. *Am. J. Public Health*, 82, 7, 955-963.

**Muellner, M.G., Wagner, E.D., McCalla, K., Richardson, S.D., Woo, Y.T., and Plewa, M.J., (2007)**, Haloacetonitriles vs. Regulated haloacetic acids: are nitrogen containing DBPs more toxic, *Environ. Sci. Technol.* 41, 645-651.

**Murphy, K.L., Zaloum, R., and Fulford, D., (1975)**, Effect of chlorination practice on soluble organics, *Water Research*, Volume 9, Issue 4, pp. 389-396.

**Napolitano, M.J., Green, B.J., Nicoson, J.S., and Margerum, D.W., (2005)**, Chlorine dioxide oxidations of tyrosine, N-acetyltirosine, and dopa. *Chem. Res. Toxicol.* 18, 501-508.

**Navalon, S., Alvaro, M., and Garcia, H., (2009)**, Chlorine dioxide reaction with selected amino acids in water. *J. Hazard Mater.* 164, 1089-1097.

**Nekrassov, B., (1969)**, *Chimie minérale: Généralités des études des éléments*, 2ème édition, Editions MIR, Moscou.

**Nicklin, J., Graeme-Cook, K., Paget, T., et Killington, R., (2000)**, *L'Essentiel en microbiologie*, BERTI Editions, Port Royal Livres, Paris. France.

**Norwood, D.L., Thompson, G.P., and Aubin, J.J., (1985)**, By-products of chlorination : Specific compounds and their relationship to total organic halogen, Michigan, Lewis Pub., INC/Drinking Water res. Found., 109-121.

**Ogata, Y., Kimura, M., and Kondo, Y., (1981)**, Photo-promoted hypochlorite oxidation of amino acids. Kinetics and irradiation effect for the strecker degradation. *Bull. Chem. Soc. JPN*, 54, 7, 2057.

**Ohya, T, and Kanno, S., (1989)**, Formation of cyanide ion or cyanogen chloride through the cleavage of aromatic rings by nitrous acid or chlorine. Xi. On the reaction of purine bases with hypochlorous acid in the presence of ammonium ion, *Chemosphere*, Vol.19, No.12, pp 1835-1842.

**Oldham, R. S., Latham, D. M., Hilton-Brown, D., Towns, M., Cooke, A. S., and Burn, A., (1997)**, The effect of ammonium nitrate fertiliser on frog (*Rana temporaria*) survival. *Ag. Ecosyst. Environ.*, 61, 69-74.

**OMS (1998)**, Organisation Mondiale de la Santé "OMS" (1998), Guidelines for drinking water quality, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. 2, Health criteria and other supporting information-trihalomethanes, Geneva.

**OMS (2004)**, Directives de qualité pour l'eau de boisson, 3e éd., Organisation mondiale de la santé, Genève, Suisse. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3/en/index.html); consulté le 22 février 2006).

**OMS (2006)**, Les lignes directrices de l'OMS en ce qui concerne la qualité de l'eau potable, mises à jour en 2006, Organisation Mondiale de la Santé, Genève, Suisse.

**Ounoki, S., (2011)**, Evolution d'acides aminés au cours de procédés physicochimiques de traitement, thèse de doctorat en sciences en : Hydraulique, Université Mahamed khider, Biskra, Algérie.

**Ounoki, S., et Achour, S., (2011)**, Réactivité de la tyrosine au cours de la chloration et de la floculation par la combinaison sulfate /charbon actif en poudre, *COURIER DU SAVOIR*, 11, pp. 101-105.

**Owen, D.M., Amy, G.L., Chowdhury, Z.K., Paode, R., McCoy, G., and Viscosil, K., (1995)**, Natural organic matter: Characterization and treatability, *Journal AWWA*, 87, 46-63.

**Pan, X., Zhan, H., and Gong, Z., (2008)**, Ornamental Expression of Red Fluorescent Protein in Transgenic Founders of White Skirt Tetra (*Gymnocorymbus ternetzi*). *Mar Biotechnol (NY)* 10(5): pp497-501.

**Patton, W., Bacon, V., Duffield, A.M., Halpern, B., Hoyano, Y., Pareira, W., and Lederberg, J. (1972)**, Chlorination studies. I. The reaction of aqueous hypochlorous acid with cytosine, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 48, 880-884.

**Pereira, W.E., Hoyano, Y., Summons, R.E., Bacon, V.A., and Duffield, A.M., (1973)**, The reactions of aqueous hypochlorous acid with  $\alpha$ -amino acids and dipeptides, *Biochem. Biophys. Acta*, 313, 170.

**Plewa, M.J., Muellner, M.G., Richardson, S.D., Fasano, F., Buettner, K.M., Woo, Y.T.,**

**Mckague, A.B., and Wagner, E.D., (2008a)**, Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.* 42,955-961.

**Plewa, M.J., Wagner, E.D., Muellner, M.G., Hsu, K.-M., and Richardson, S.D., (2008b)**, Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs. In: *Disinfection By-products in Drinking Water*, American Chemical Society, pp. 36-50.

**Plewa, M.J., Wagner, E.D., and Richardson, S.D., (2017)**, TIC-Tox: a preliminary discussion on identifying the forcing agents of DBP-mediated toxicity of disinfected water, *J. Environ. Sci.* 58, 208.

**Prevost, V., (2002)**, Fiche technique de Tp. Spectrophotométrie UV-Visible, Lycée Hoche, Versailles, France.

**Qualls, R. and Johnson, J., (1983)**, The Role of Suspended Particles in Ultraviolet Disinfection. *J. Water Pollution Control Fed.* 55, 10, 1280-1285.

**Quéguiner, B., (2013)**, Cycles des éléments biogènes associés au cycle océanique du carbone – Les Cycles Biogéochimiques de l'Azote et du Silicium. Aix-Marseille Université– Institut Pytheas, 107 pp.

**Quinkal, I., (2003)**, Quelques termes-clef de biologie moléculaire et leur définition, INRIA Rhône-Alpes, Lyon, France. 6 pages.

**Raisonnier, A., (2010)**, Objectifs prérequis pour Biochimie PCEM2, Biochimie métabolique et Régulations C1, Structures Biologiques, Université Pierre et Marie Curie, France, 169 pages.

**Reif, J.S., Bachand, A., et Andersen, M. (2000)**, Effets des sous-produits de la désinfection sur la reproduction et le développement, Department of Environmental Health, Colorado State University, Canada.

**Rejesk, F., (2002)**, Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, France.

**Remini, B., (2009)**, Contribution à l'étude de la qualité des eaux des Barrages, Article de recherche. p 20-33.

**Remini, B., (2010)**, La problématique de l'eau en Algérie. *Larhyss Journal.* N°08, 27-46.

**Richardson Jr., S.D., Thruston, A.D., Rav-Acha, C., Groisman, L., Popilevsky, I., Glezer, V., Mckague, A.B., Plewa, M.J., and Wagner, E.D., (2003)**, Tribromopyrrole, brominated acids, and

other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide. Environ. Sci. Technol. 37, 3782-3793.

**Richardson, S. D. and Postigo, C., (2012)**, Drinking Water Disinfection By-products, Emerging Organic Contaminants and Human Health, volume 20, pp 93-137.

**Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., and Demarini, D.M., (2007)**, Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research, Mutat. Res. 636, 178-242.

**Rizet, M., Dumoutier, N., et Bellaken, D. (1986)**, Techniques d'élimination des particules virales, Aqua., 6, 343.

**Rodier, J., (2009)**, L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 9ème édition (Entièrement mise à jour), Ed. Dunod, Paris, 1600p.

**Rodriguez, M.J., Serodes, J.B., and Morin, M. (2000)**, Estimation of water utility compliance with trihalomethane regulations using a modeling approach Journal of water supply research and technology-aqua; 49,2 57-73.

**Rook, J.J., (1974)**, Formation of haloforme during chlorination of natural waters, J. Water. Treat-Exam, 23, 234-243.

**Roubaty, J.L., (1988)**, La chloration des eaux de réfrigération : Une technologie d'avenir pour détruire les microorganismes, L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances, 116, 37-39.

**Rouse, J. D., Bishop C. A., and Struger, J., (1999)**, Nitrogen pollution: An assessment of its threat to amphibian survival. Environ. Health Perspect, 107, 799-803.

**Rushin, J.C. and Edwards, M., (2004)**, Effect of aluminium solids and chlorine on cold water pitting of copper, [Corrosion Science](#), [volume 46](#), pp: 3069–3088.

**SAGEP : Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris, (2006)**, Traitement de potabilisation des eaux de surface, élimination des ions ammonium, eau de paris, France, 44 pages. Disponible sur : [step.ipgp.fr/images/e/ea/ELIMINATION\\_DES\\_IONS\\_AMMONIUM.pdf](http://step.ipgp.fr/images/e/ea/ELIMINATION_DES_IONS_AMMONIUM.pdf).

**Saint. B., (2011)**, Journée d'information & d'échanges des fontainiers, La désinfection de l'eau, France.

**Santé Canada, (2002)**, Chlorinated disinfection by-products (CDBPs) in Canadian drinking water a survey of 27 small systems. Division de la recherche en chimie, Bureau de la science de la santé environnementale, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa.

**Santé Canada, (2013)**, Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada, Document technique L'ammoniac, Canada, 54 pages.

**Santé Canada, (1992)**, La nitrate et le nitrite. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - Documentation à l'appui, Accessible à: [www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc\\_pubs/rqepdoc\\_appui/nitrate.pdf](http://www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc_pubs/rqepdoc_appui/nitrate.pdf).

**Saunier, B., (1979)**, The Kinetics of Breakpoint Chlorination in Continuous Flow Systems. J Am. Water Works Ass 71(3), 164-172.

**Sawarara, R., Sakurai, E., Yamamota, M., Tachikawa, T., and Hasegawa, A., (1982)**, Eisi Kagaku, 28, 5, 267.

**Schuddeboom, J., (1993)**, Nitrates et Nitrites dans les denrées alimentaires, éditions du Conseil de l'Europe, Strasbourg, p 11.

**Scully, F.E., Howell, G.D., Kravitz, R., Jewell, J.T., Hahn, V., and Speed, M., (1988)**, Proteins in natural waters and their relation to the formation of chlorinated organics during water disinfection. Environ. Sci. Technol 22, 537-542.

**Seby, P., (2006)**, Etude de la chloration sur le réseau d'eau potable du Syndicat d'Annonay –Serrières, France.

**Seve, M., (2011)**, Les acides aminés: Propriétés Physicochimiques, Chapitre 2, Université Joseph, Fourier de Grenoble, France, 29 pages.

**Shah, A.D., and Mitch, W.A., (2012)**, Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-nitrosamines: a critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways. Environ. Sci. Technol. 46, 119-131.

**Shang, C., and Blatchley, E.R., (2001)**, Chlorination of pure bacterial cultures in aqueous solution, Wat. Res. 35, (1), 244-254.

**Shang, C., Gong, W.L., and Blatchley, E.R., (2000)**, Breakpoint Chemistry and volatile by product formation resulting from chlorination of model organic-N compounds, *Environ. Sci. Tech.*, 34,1721-1728.

**Sharma, V.K., and Sohn, M., (2012)**, Reactivity of chlorine dioxide with amino acids, peptides, and proteins. *Environ. Chem. Lett.* 10, 255-264.

**Singer, P. C., (1993)**, Formation and characterization of disinfection by-products, In *Safety of water disinfection : Balancing chemical & microbial risks* (Ed, Gunther F. Craun) ILSI Press, Washington, D.C., pp. 201-219.

**Sohn, J., Amy, G., Cho, J., Lee, Y., and Yoon, Y., (2004)**, Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation byproducts. *Water Res.* 38, 2461–2478.

**Stanbro, W.D. and Smith, W.D. (1979)**, Kinetics and mechanism of the decomposition of N-chloro alanine in aqueous solution, *Environ. Sci. Tech.*, 13, 4, 446-451.

**Stevenson, F.J., (1994)**, Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. 2nd ed. New York, USA.

**Tahiri, A., Destain, J., Druart, P., et Thonart, P., (2014)**, Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal (synthèse bibliographique), *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 18(3), pp.: 436-445.

**Tardat-Henry, M., (1984)**, Chimie des eaux, Ed le Griffon d'argile Inc, Québec.

**Tchobanoglous, G., L.Burton, F., and Stensel, H.D., (2003)**, Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, 4th Ed.,Mc Graw\_Hill Higher Publication, Metcaf & Eddy, Inc, New York, 1218-1244.

**Thibaud, H., De Laat, J., Merlet, N., et Doré, M., (1987)**, formation de chloropicrine en milieu aqueux: influence des nitrites sur la formation de précurseurs par oxydation de composés organiques, *Wat. Res.* Vol. 21, No. 7, pp. 813-821

**Thurman, E. M., (1985)**, Developments in biochemistry: Organic Geochemistry of Natural Water, Ed, By Nijhoff, M., Dr W. Junk Publisher. 495 pages.

**Thurman, E.M. and Malcolm, R.L., (1989)**, Nitrogen and amino-acids in fulvic and humic acids from the swansee river, open File. Report, 87-557, 99-118.

**Tieu, V.L., Christopher, J.P., and Roger, P., (1982)**, Influence of bromide and ammonia upon the formation of trihalomethanes under water-treatment conditions. *Environ. Sci. Technol.* 16, 473–479.

**Trehy M.L., and Bieber T.I., (1981)**, detection, identification and quantitative analysis of dihaloacetonitriles in chlorinated natural waters. In "Advances in the identification and analysis of organic pollutants in water", L.H. Keith Ed., Ann Arbor Science Publishers, Vol. 2, 433-452.

**Umphres, M.D., Trussel, A.R., Tate, C.H., and Trussel, H.R., (1981)**, Trihalomethane in drinking water. *Water Quality & Supply*, 3, 65-74.

**USEPA (1979)**, United States Environmental Protection Agency), National interim primary drinking water regulations; Control of trihalomethanes in drinking water; Final rule, In Federal Register (40 CFR Part 141, November 1979), p. 68624-68707.

**USEPA (1998)**, United States Environmental Protection Agency, National interim primary drinking water regulations; Disinfectants and disinfection byproducts; Final rule, In Federal Register Part IV (40 CFR Part 9, 141 and 142, December 1998), p. 69390-69476.1998.

**Wathelet, J., Severin, M., et Renard, M., (1972)**, Action de l'hypochlorite de sodium sur les acides aminés. Etude de réaction. *Bull. Rech. Agron. Gembloux VII*, 1-4, 358.

**Welté, B. et Durand, C., (2002)**, Eau potable : Opportunité et efficacité des rechlorations sur réseaux, Guide méthodologique, Agence de l'eau Adour Garonne, France.

**White, G. C; (1972)**, Handbook of chlorination, Ed. Van Nostrand, New York, chap 1, 10.

**Wolfe, R.L., Ward, N.R., and Olson, B.H., (1984)**, Inorganic chloramines as drinking-water disinfectants—a review. *J Am Water Works Assoc*;76:74–88.

**Wrighte, C. G., (1936)**, Action of hypochlorite on amino-acids and proteins, the effect of acidity and alkalinity. *Biochem. J*, 30, 1661.

**Yang, H., and Cheng, H., (2007)**, Controlling nitrite level in drinking water by chlorination and chloramination, *Separation and Purification Technology* 56, pp : 392–396.

**Yang, X., and Shang, C., (2004)**, Chlorination byproduct formation in the presence of humic acid, model nitrogenous organic compounds, ammonia, and bromide. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4995–5001.

**Yao, D., Chu, W.H., Bond T., Ding, S., and Chen, S., (2018)**, Impact of ClO<sub>2</sub> pre-oxidation on the formation of CX<sub>3</sub>R-type DBPs from tyrosine-based amino acid precursors during chlorination and chloramination. *Chemosphere* 196. 25-34

**Yessad, A., (1989)**, Surveillance de la qualité des eaux dans les réseaux d'AEP., Séminaire national sur la désinfection, Alger.

Yoon, J., and Jensen, J.N., (1993), Distribution of Aqueous Chlorine with Nitrogenous Compounds - Chlorine Transfer from Organic Chloramines to Ammonia. *Environ. Sci. Technol.* 27(2), 403-409.

**Zepp, R.G., Braun, A.M., Hoigne, J., and Leenheer, J.A., (1987)**, Photoproduction of hydrated electrons from natural organic solutes in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.* (21), 1987, 485-490.