

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE AUX UNIVERSITES ET A LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Polytechnique
Département: Génie de l'Environnement

THESE DE MAGISTER

مدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PRESENTEE PAR :
Madame **Samia ACHOUR**

Ingénieur En Génie-sanitaire Diplômée de l'E.N.P

LA CHLORATION DES EAUX DE SURFACE ET SES EFFETS SUR LA FORMATION DE COMPOSES ORGANOHALOGENES TOXIQUES

Soutenue le: 16 Avril 1992 devant le jury:

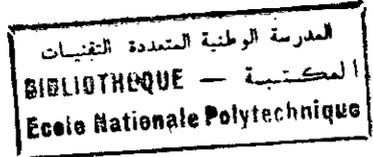
Président:.....A. KETTABMaître de conférence
Examineurs:..A. AMAMRIA.....Professeur
S. CHERIDDocteur d'Université
F. HADDOUD.....Maître assistante
Rapporteur:.....K. M. MOUSSAOUI.....Maître de conférence
Invités:.....B. KELLOU.....Chargé de cours
A. YASSED.....Ingénieur E.P.E.T.I
Tizi-Ouzou

-----000000000-----

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

LA CHLORATION DES EAUX DE SURFACE
ET SES EFFETS SUR LA FORMATION DE
COMPOSES ORGANOHALOGENES TOXIQUES.

REMERCIEMENTS



Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées sous la direction de Madame Moussaoui, maître de conférence à l'école nationale polytechnique. Je la remercie très vivement pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour la confiance qu'elle m'a témoignée et pour les conseils et les encouragements qu'elle a su me prodiguer aux moments opportuns.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Kettab, maître de conférence à l'école nationale polytechnique pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Monsieur Amamria, Professeur à l'école nationale polytechnique, a accepté bien volontiers de juger ce mémoire; je l'en remercie très sincèrement.

Que Mademoiselle Cherid, Docteur d'Université et Mademoiselle Haddoud, maître-assistante à l'école nationale polytechnique veuillent trouver ici l'expression de nos vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je suis très honorée par la présence de Madame Kellou, chargé de cours à l'école nationale polytechnique et de Monsieur Yessad, Ingénieur Sanitaire à l'E.P.E.T.I de Tizi-Ouzou.

Je ne saurais oublier Monsieur le Professeur Doré, directeur du laboratoire de chimie de l'eau et des nuisances à Poitiers, qui m'a accueillie dans son laboratoire et qui a permis la réalisation de certaines étapes de mes recherches, notamment l'analyse des composés organohalogénés.

J'adresserai enfin un grand merci à toutes les personnes dont l'aide et l'amitié ont permis de venir à bout de ce travail.

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
 BIBLIOTHEQUE — المكتبة
 Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA CHLORATION DES EAUX DE SURFACE.	8
INTRODUCTION	9
CHAPITRE I. LA MICROCONTAMINATION ORGANIQUE DANS LES EAUX DE SURFACE A POTABILISER	10
I-1. INTRODUCTION	10
I-2. NATURE DES SUBSTANCES RENCONTREES ET LEUR EVOLUTION EN FILIERE DE POTABILISATION	10
I-2-1. COMPOSES DE CONCENTRATION COMPRISE ENTRE 1 ng/l ET 1 µg/l	11
I-2-1-1. CARACTERISATION	11
I-2-1-2. EVOLUTION EN FILIERE DE POTABILISATION	12
I-2-2. COMPOSES DE CONCENTRATION COMPRISE ENTRE 1 µg/l ET 1 mg/l	12
I-2-2-1. CARACTERISATION	12
I-2-2-2. EVOLUTION EN FILIERE DE POTABILISATION	13
I-2-3. COMPOSES DE CONCENTRATION SUPERIEURE A 1 mg/l	14
I-2-3-1. CARACTERISATION ET PROPRIETES	14
a) caractéristiques chimiques	15
b) structure des substances humiques	16
I-2-3-2. EVOLUTION DES SUBSTANCES HUMIQUES EN FILIERE DE POTABILISATION	16
I-3. CONCLUSION	17

CHAPITRE II. LE CHLORE ET SON ROLE DANS LA PRODUCTION D'EAU POTABLE	19
II-1. INTRODUCTION	19
II-2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHLORE	19
II-2-1. DISSOCIATION	19
II-2-2. POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION	20
II-3. UTILISATION DU CHLORE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX	21
II-3-1. GENERALITES	21
II-3-2. PRATIQUES ACTUELLES DE LA CHLORATION	22
II-4. ROLE DE LA CHLORATION DANS LA PRODUCTION D'EAU POTABLE-REACTIONS CHIMIQUES	23
II-4-1. ACTION SUR LES COMPOSES MINERAUX	23
II-4-2. ACTION SUR LA MATIERE ORGANIQUE	24
II-4-3. POUVOIR DESINFECTANT DU CHLORE	25
II-5. CONCLUSION	26
CHAPITRE III. LES SOUS-PRODUITS ORGANIQUES DE LA CHLORATION DES EAUX DE SURFACE	28
III-1. INTRODUCTION	28
III-2. LES TRIHALOMETHANES (T.H.M)	28
III-2-1. MISE EN EVIDENCE DES T.H.M	29
III-2-2. PRESENCE DES T.H.M DANS LES EAUX DE BOISSON	30
III-2-3. ORIGINE DES T.H.M	34
III-2-3-1. RECHERCHE DES PRECURSEURS	34

III-2-3-2. MECANISME DE FORMATION DES T.H.M	34
III-3. COMPOSES AUTRES QUE LES T.H.M	39
III-3-1. COMPOSES IDENTIFIES DANS LES EAUX DE BOISSON	39
III-3-2. COMPOSES IDENTIFIES PAR CHLORATION DE SUBSTANCES HUMIQUES	41
III-3-3. MODES DE FORMATION DE PRODUITS AUTRES QUE LES T.H.M	44
III-4. CONCLUSION	47
CHAPITRE IV. TOXICITE DES SOUS-PRODUITS DE LA CHLORATION DES EAUX DE SURFACE	49
IV-1. INTRODUCTION	49
IV-2. NOTIONS SUCCINTES SUR LA TOXICITE CHRONIQUE	49
IV-2-1. DEFINITION	49
IV-2-2. MUTAGENESE ET CANCEROGENESE	50
IV-2-3. TESTS DE MUTAGENESE ET CANCEROGENESE	50
IV-3. EFFETS TOXIQUES DES SOUS-PRODUITS DE LA CHLORATION	51
IV-3-1. PROPRIETES DES COMPOSES MUTAGENES IDENTIFIES	51
IV-3-2. RISQUES CARCINOGENES	53
IV-4. CONCLUSION	54
CONCLUSION A LA PREMIERE PARTIE	55
DEUXIEME PARTIE. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CHLORATION DE COMPOSES ORGANIQUES EN SOLUTIONS SYNTHETIQUES	58
INTRODUCTION	59

CHAPITRE I. REACTIVITE DU CHLORE VIS A VIS DE QUELQUES CLASSES DE COMPOSES ORGANIQUES SIMPLES	61
I-1. INTRODUCTION	61
I-2. PROCEDURE EXPERIMENTALE	63
I-2-1. PREPARATION DES SOLUTIONS	63
a) solutions de composés organiques modèles	63
b) solutions de chlore	63
c) solutions de T.H.M	64
I-2-2. CHLORATIONS	64
I-2-3. DOSAGE DU CHLORE RESIDUEL	67
I-2-4. DOSAGE DES T.H.M	67
I-2-5. PRECISIONS DES MESURES	69
I-2-5-1. MESURE DE LA DEMANDE EN CHLORE	69
I-2-5-2. MESURE DU TAUX EN CHLOROFORME	72
I-3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	74
I-3-1. CONSOMMATION EN CHLORE	74
I-3-2. FORMATION DU CHLOROFORME	74
I-4. DISCUSSION DES RESULTATS - CONCLUSION	77
CHAPITRE II. ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES REACTIONNELS SUR LA CHLORATION DES COMPOSES AROMATIQUES SUBSTITUES	80
II-1. INTRODUCTION	80
II-2. PROCEDURES EXPERIMENTALES	80

II-3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	82
II-3-1. CONSOMMATION EN CHLORE	82
II-3-1-1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT	82
II-3-1-2. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION	84
II-3-1-3. INFLUENCE DU pH	86
II-3-2. PRODUCTION DU CHLOROFORME PAR CHLORATION DU RESORCINOL ET DU PHLOROGLUCINOL	91
II-3-2-1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT	91
II-3-2-2. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION	93
II-3-2-3. INFLUENCE DU pH	93
II-3-3. EVOLUTION DE L'AROMATICITE AU COURS DE LA CHLORATION DU RESORCINOL ET DU PHLOROGLUCINOL	96
II-3-3-1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT	96
II-3-3-2. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION	97
II-4. DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION	101
CHAPITRE III. CHLORATION DES SUBSTANCES HUMIQUES	105
III-1. INTRODUCTION	105
III-2. PROCEDURE EXPERIMENTALE	106
III-2-1. PREPARATION DES SOLUTIONS SYNTHETIQUES DES SUBSTANCES HUMIQUES	106
III-2-1-1. acide fulvique	106
III-2-1-2. acide humique	107
III-2-2. SPECTROPHOTOMETRIE U.V.	107

III-2-3. ANALYSE DES FONCTIONS CARBOXYLES ET OH-PHENOLIQUES	107
III-2-4. CHLORATION DES SUBSTANCES HUMIQUES ET DOSAGE DU CHLORE RESIDUEL	108
III-2-5. DOSAGE DES T.H.M.	109
III-2-6. DOSAGE DES T.O.X.	109
III-3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	111
III-3-1. CARACTERISTIQUES DES SUBSTANCES HUMIQUES ETUDIEES	111
III-3-1-1. SPECTRES U.V.	111
III-3-1-2. MESURE DES FONCTIONS CARBOXYLES, OH-PHENOLIQUES ET DE L'AROMATICITE	113
III-3-2. REACTIVITE DES SUBSTANCES HUMIQUES VIS A VIS DU CHLORE	116
III-3-2-1. DEFINITION DES POTENTIELS DE REACTIVITE	116
III-3-2-2. RESULTATS	117
III-3-3. INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES REACTIONNELS SUR LA FORMATION DES COMPOSES ORGANOHALOGENES	120
III-3-3-1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT	121
III-3-3-2. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION	124
III-3-3-3. INFLUENCE DU pH	127
III-3-4. EVOLUTION DE L'AROMATICITE AU COURS DE LA CHLORATION DE L'ACIDE FULVIQUE	127
III-4. DISCUSSION DES RESULTATS	129
CONCLUSION A LA DEUXIEME PARTIE	132

TROISIEME PARTIE. CHLORATION DES EAUX DE SURFACE ALGERIENNES	135
INTRODUCTION	136
CHAPITRE I. ETUDE DE LA QUALITE DES EAUX DE SURFACE ALGERIENNES	138
I-1. INTRODUCTION	138
I-2. RESSOURCES EN EAUX DE SURFACE	138
I-3. PRINCIPALES DONNEES SUR LA QUALITE DES EAUX DE SURFACE	140
I-3-1. CONTROLE DE LA QUALITE DES EAUX NATURELLES	140
I-3-2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX DE SURFACE	141
I-4. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA QUALITE D'EAUX NATURELLES ALGERIENNES	143
I-4-1. PROCEDURES EXPERIMENTALES	143
I-4-1-1. PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS	143
I-4-1-2. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES GENERALES	144
I-4-1-3. DETERMINATION DE L'ABSORBANCE EN ULTRA-VIOLET	145
I-4-1-4. MESURE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (C.O.T.)	145
I-4-1-5. DOSAGE DES TANNINS-LIGNINES	145
I-4-2. RESULTATS D'ANALYSE DES EAUX BRUTES - DISCUSSION	146
I-5. CONCLUSION	152

CHAPITRE II. LE TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE - PRATIQUES DE LA DESINFECTION EN ALGERIE	154
II-1. INTRODUCTION	154
II-2. CONCEPTION ET FONCTIONNEMENT DES STATIONS DE TRAITEMENT	154
II-2-1. REACTIFS CHIMIQUES UTILISES	156
II-2-2. DOSAGE DES REACTIFS ET CONTROLE	157
II-3. PRATIQUES DE LA DESINFECTION	158
II-3-1. NECESSITE DE LA CHLORATION EN ALGERIE	158
II-3-2. MISE EN OEUVRE DE LA CHLORATION	159
II-3-3. INSUFFISANCES LIEES A LA CHLORATION	159
II-4. CONCLUSION	161
CHAPITRE III. INCIDENCE DE LA CHLORATION SUR LA FORMATION DES COMPOSES ORGANOHALOGENES	163
III-1. INTRODUCTION	163
III-2. PROCEDURES EXPERIMENTALES	164
III-2-1. CHLORATION ET DOSAGE DU CHLORE RESIDUEL	164
III-2-2. ANALYSE DES T.H.M.	164
III-2-3. ANALYSE DES T.O.X.	165
III-3. POTENTIELS DE REACTIVITE DES EAUX BRUTES	165
III-3-1. INTRODUCTION	165
III-3-2. RESULTATS - DISCUSSION	165

III-4. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION SUR UNE EAU BRUTE	169
III-4-1. INTRODUCTION	169
III-4-2. RESULTATS - DISCUSSION	170
III-5. INFLUENCE DES BROMURES SUR LA FORMATION DES T.H.M.	173
III-5-1. INTRODUCTION	173
III-5-2. RESULTATS - DISCUSSION	174
III-6. INFLUENCE DES ETAPES DE TRAITEMENT PRECEDANT LA POST-CHLORATION	177
III-6-1. INTRODUCTION	177
III-6-2. RESULTATS - DISCUSSION	178
III-7. CONCLUSION	181
DISCUSSION DE LA TROISIEME PARTIE - CONCLUSION	183
CONCLUSION GENERALE	187
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXE	

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

I N T R O D U C T I O N

L'eau, qui fait l'objet de cette étude, est un élément majeur du monde minéral et biologique et est aussi le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine. Ses sources sont diverses et de qualité variable, mais le choix d'une source particulière dépend de l'utilisation que l'on veut faire de l'eau.

Les eaux destinées à être traitées puis distribuées dans les réseaux publics d'eau potable peuvent être prélevées soit dans les vastes nappes d'eau souterraines, soit dans les rivières, les lacs ou les retenues.

Les eaux souterraines ont toujours été recherchées en raison de leur fraîcheur et de leur bonne qualité chimique et bactériologique. Mais avec l'accroissement des besoins liés à l'urbanisation et à l'industrialisation, les réserves souterraines sont souvent sollicitées au-delà des possibilités de leur réapprovisionnement naturel.

C'est en particulier le cas en Algérie où les nappes du Nord sont déjà exploitées à plus de 70% [1]. En effet, les réservoirs souterrains du Nord montrent une tendance à l'épuisement. De plus, l'exploitation des immenses potentialités du Sud du pays présentent de nombreuses contraintes : grande profondeur, minéralisation et teneur en fluor excessives [2]. Des investissements considérables ont alors dû être consacrés à la mobilisation et la régularisation des ressources superficielles. C'est ainsi que la production d'eau potable trouve de plus en plus sa source, dans les eaux superficielles. Ces dernières nécessitent cependant un traitement avant d'être livrées à la consommation. En effet, contrairement aux eaux souterraines, les teneurs en matières organiques y sont élevées et peuvent excéder la dizaine de milligrammes par litre en carbone organique dissous, dont 40 à 90% sont constitués par des substances humiques (acides humiques et fulviques) [3]. Ces substances, qui ont des masses molaires élevées et des structures complexes, sont naturellement présentes dans les eaux de surface [4].

D'autres polluants, à des teneurs faibles, inférieures généralement au microgramme par litre [5], peuvent également être présents dans les eaux de surface car celles-ci présentent l'inconvénient d'être plus vulnérables face à la pollution due à l'activité humaine.

A notre connaissance, peu d'études ont été publiées sur la qualité des eaux de surface algériennes et les eaux potables qui découlent de leur traitement; seules des analyses très limitées basées sur la détermination de paramètres globaux sont disponibles, souvent réalisées dans le cas de captage de nouvelles ressources en eau ou de pollution accidentelle. Néanmoins ces analyses tendent à montrer que ces eaux sont de qualité moyenne, voire même médiocre [6].

La chaîne de traitement doit alors prendre différentes configurations selon la qualité de l'eau brute. Cependant, la potabilité d'une eau de distribution publique nécessite dans tous les cas la pratique de la désinfection pour éliminer les organismes pathogènes, par l'emploi d'oxydants puissants tels que le chlore gazeux, l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlore, l'ozone, le permanganate de potassium ou l'eau oxygénée [7].

La chloration apparaît, à l'heure actuelle, comme le procédé le moins onéreux et le plus répandu à travers le monde, et notamment en Algérie où il constitue l'unique procédé de désinfection [8,9].

Ce procédé a prouvé son efficacité en faisant régresser d'une manière spectaculaire le danger présenté par les grandes épidémies d'origine hydrique des siècles passés (Typhoïde, Choléra) [10]. Il est en effet admis que l'utilisation du chlore entraîne la destruction des bactéries et des virus, et grâce à son pouvoir rémanent crée un milieu défavorable à leur reviviscence dans les réseaux de distribution [11].

Cependant, l'emploi de ce réactif présente quelques inconvénients, notamment dans le cas du traitement des eaux de surface. En effet, la composition de ces dernières diffère d'un eau à une autre et la difficulté majeure réside alors dans l'adaptation du chlore libre actif. En effet, en plus du pouvoir désinfectant du chlore, il convient de prendre en considération son aptitude à oxyder les matières réductrices susceptibles de se trouver dans l'eau.

Ainsi, l'azote ammoniacal, également présent dans les eaux de surface, réagit sur le chlore pour donner des chloramines [12], et la présence d'ions bromures dans les eaux entraîne la formation de brome et d'hypobromite qui peuvent réagir à leur tour sur la matière organique [13].

De plus, parallèlement à ces réactions, la présence de substances organiques dans les eaux conduit à des réactions de chloration compétitives en donnant des produits d'oxydation relativement stables, souvent organohalogénés [14].

Dès 1974, avec la mise au point de techniques analytiques spécifiques [15,16], une enquête sur plusieurs villes aux U.S.A. a pu établir la présence permanente dans les eaux potables ayant subi une chloration de trihalométhanes (T.H.M.) : chloroforme, dichlorobromométhane, dibromochlorométhane, bromoforme, à des taux variant de quelques centaines de microgrammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre [17].

Cette découverte eut un retentissement considérable et l'universelle utilisation du chlore connut une ombre lorsque des travaux ont ensuite conclu que le chloroforme était cancérigène [18] et que les T.H.M. bromés étaient mutagènes donc capables d'induire des mutations dans l'acide désoxyribonucléique (ADN) et certaines cellules vivantes [19]. Les effets potentiels sur la santé humaine ont alors amené les législateurs à édicter des mesures et recommander des teneurs limites admissibles pour les T.H.M. : 100 µg/l aux U.S.A., 350 µg/l au Canada, 30 µg/l en France et en Italie (valeur recommandée par l'organisation mondiale de la santé) [20].

Par ailleurs, depuis, il a été montré que les T.H.M. ne représentaient en fait qu'une modeste proportion (5 à 20%) [21] des organohalogénés totaux (T.O.X.) volatils et non volatils susceptibles de se former lors de la chloration des eaux, et que les principaux précurseurs en étaient les substances humiques [22,23].

Aussi, l'éventualité de l'absorption répétée par l'homme, même à faibles doses, de ces micropolluants organohalogénés dont la plupart sont mutagènes [23], constitue un risque de toxicité chronique. Des gestionnaires de production d'eau potable en Algérie en sont déjà conscients.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposés d'apporter une modeste contribution à l'étude de la qualité d'eaux potables provenant d'eaux naturelles chlorées. Notre attention se limite aux eaux de surface puisqu'au vu de la bibliographie, ce type d'eau est celui qui est susceptible de poser plus de problèmes.

C'est ainsi que le but de ce travail est d'évaluer l'incidence de la chloration sur la formation de composés organohalogénés dans les eaux de surface algériennes destinées à la consommation.

Pour atteindre cet objectif, plusieurs étapes ont été nécessaires :

- une bibliographie approfondie.
- la compréhension des réactions chimiques qui peuvent avoir lieu avec les matières organiques au cours de la chloration de l'eau.
- une initiation aux méthodes expérimentales utilisées pour la recherche des composés organohalogénés dans les eaux.
- une recherche des conditions expérimentales optimales lors de la chloration des eaux.

Après une synthèse bibliographique des travaux effectués sur la chloration des eaux de surface et les conditions de formation des composés organohalogénés, la première partie de notre étude expérimentale a été conduite sur des solu-

tions synthétiques de composés organiques-test, compte tenu de la complexité des caractéristiques physico-chimiques des eaux.

Cette étape nous a permis de nous initier aux méthodes analytiques pour la détermination des consommations en chlore et celle des taux en T.H.M. formés par chloration de molécules organiques modèles sous des conditions contrôlées :

- pH du milieu.
- dose de chlore introduit.
- temps de contact du chlore avec l'eau.

et nous a permis de comparer la réactivité de ces molécules-test vis à vis du chlore.

Les molécules modèles que nous avons choisies sont des composés aromatiques simples mono- ou polysubstitués, des composés aliphatiques divers ainsi que des acides aminés, tous cités dans la bibliographie [24] comme étant des sites structuraux des substances humiques.

La détermination des paramètres :

- consommation en chlore
- T.H.M.
- T.O.X.

a ensuite été réalisée sur des substances humiques de synthèse puis extraites d'eau de surface et a ainsi constitué une meilleure approche pour la compréhension du processus de chloration du matériel humique aquatique.

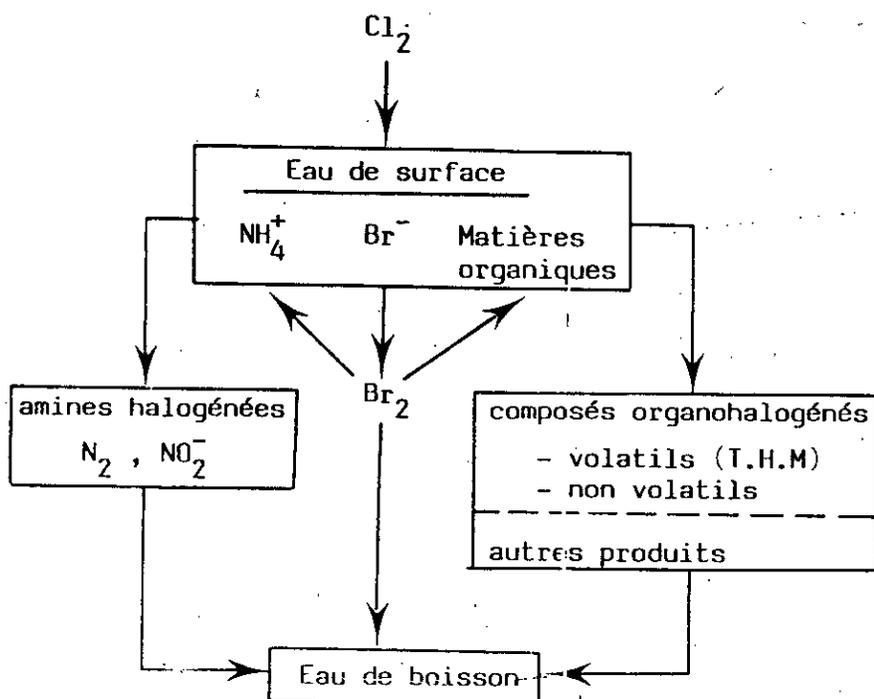
L'étude s'est poursuivie par l'examen de quelques échantillons d'eaux de surface algériennes en nous intéressant à la corrélation qui pourrait exister entre les taux en matières organiques, notamment du type humique, dans les eaux non traitées et les taux en organohalogénés (T.H.M. T.O.X.) formés après chloration.

L'influence de la dose de chlore à introduire et de sa réaction compétitive avec l'azote ammoniacal a également été étudiée en suivant l'évolution des T.H.M..

De plus, l'influence de teneurs croissantes en bromures a été examinée.

Enfin, dans un dernier temps l'influence des étapes du traitement précédant la désinfection d'une eau ainsi que celle du point d'application du chlore le long de la chaîne de traitement ont été considérés en mesurant les taux en organohalogénés à divers stades du traitement. Cette dernière partie nous a conduit à examiner et à discuter les interactions régissant le schéma global de la chloration d'une eau de surface, en présence simultanée de composés organiques et de composés minéraux réducteurs (en particulier NH_4^+ et Br^-).

L'ensemble de ces interactions peut être résumé par le schéma simplifié suivant :



PREMIERE PARTIE

ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA CHLORATION
DES EAUX DE SURFACE

INTRODUCTION A LA PREMIERE PARTIE

Comme nous l'avons vu précédemment, les eaux susceptibles d'être utilisées comme eau potable sont les eaux souterraines mais également, et de plus en plus, les eaux superficielles.

Si les premières ne nécessitaient par le passé qu'un simple traitement de désinfection, il n'en est pas toujours ainsi actuellement [25]. Quant aux secondes, elles ne sont rendues potables que par des traitements longs et généralement coûteux [26].

En effet, les eaux de surface contiennent à des concentrations très différentes de nombreux composés organiques et minéraux dissous et en suspension. Compte tenu de la diversité des composés organiques contenus dans les eaux, l'étude de leur évolution au niveau des étapes d'oxydation est nécessaire surtout à cause de la possibilité de formation de produits d'oxydation dont certains peuvent dégrader les qualités organoleptiques et hygiéniques des eaux.

Le but de la première partie de ce travail est de faire le point sur l'état des connaissances en matière de désinfection des eaux. Notre étude bibliographique se limitera au procédé de chloration, procédé largement utilisé à travers le monde et en particulier en Algérie, et les eaux étudiées seront les eaux de surface en raison de leur degré de pollution et d'une contamination de plus en plus importante.

Après un recensement des substances organiques couramment présentes dans les eaux à potabiliser, nous nous intéresserons à la place de la chloration dans la filière de production d'eau potable ainsi qu'à son action sur les micropolluants organiques.

Nous nous intéresserons enfin à la formation de sous-produits organiques à la suite de la chloration des eaux, et en particulier à la formation de dérivés organochlorés compte tenu de la toxicité induite par ce type de composés.

CHAPITRE I: LA MICROPOLLUTION ORGANIQUE DANS LES EAUX DE SURFACE A POTABILISER.

I-1. INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont cherché à déterminer la composition de la matière organique dans les eaux naturelles. Un grand nombre de composés, dont les concentrations et les fréquences d'observation varient beaucoup avec les eaux étudiées, ont ainsi pu être identifiés.

Cette composition de la matière organique, ou charge organique, exprimée en carbone organique total (C.O.T.) est généralement faible pour les eaux de nappe (de l'ordre de 0,5 mg C/l) et de 2 à plus d'une dizaine de mg C/l pour les eaux de surface [3,27].

Dans ces dernières, la charge organique est constituée en majorité par des macromolécules naturelles et par des composés simples et identifiables comme les sucres, les acides gras et les acides aminés [3].

Certains polluants, en provenance de l'activité agricole et des rejets industriels et urbains y sont également présents mais à des concentrations faibles, de l'ordre du microgramme par litre, voire du nanogramme par litre [5,28,29].

I-2. NATURE DES SUBSTANCES RENCONTREES ET LEUR EVOLUTION EN FILIERE DE POTABILISATION.

Peu de recherches sont consacrées à un bilan complet des matières organiques dans les eaux de surface car l'on se heurte souvent à des difficultés analytiques et aux limites de sensibilité des méthodes utilisées [5,30].

Cependant, parmi les composés identifiés, on peut distinguer trois grandes classes en fonction des teneurs moyennes relevées :

- les composés de concentration comprise entre 1 ng/l et 1 µg/l qui constituent généralement une pollution liée à des

rejets industriels, agricoles ou urbains.

- les composés de concentration comprise entre 1 µg/l et 1 mg/l, dont les acides aminés.

- les composés de concentration supérieure à 1 mg/l tels que les substances humiques, qui constituent l'essentiel des matières organiques.

I-2-1. COMPOSES DE CONCENTRATION COMPRISE ENTRE 1 ng/l ET 1 µg/l .

Les composés susceptibles de se trouver à de telles concentrations appartiennent à de nombreuses familles chimiques. Si certaines d'entre elles font l'objet d'investigations assez systématiques, tels que les pesticides, la plupart ne sont citées que rarement dans la littérature [5, 30, 31].

I-2-1-1. CARACTERISATION.

L'identification s'effectue généralement par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrographie de masse. Une étape de concentration est nécessaire par adsorption sur résine macroporeuse ou par extraction liquide-liquide [5, 30].

Parmi cette classe de composés, on peut trouver les amines, notamment aromatiques, telles que l'aniline ($C_6H_5NH_2$). Elles sont souvent introduites dans l'environnement soit directement par les effluents industriels ou indirectement comme produits de transformation des herbicides ou de produits pharmaceutiques. Ainsi, la 3,4-dichloroaniline (0,39 µg/l en moyenne dans les eaux hollandaises [28]) serait un des métabolites microbiens du diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$) qui est un désherbant [31].

En fait, parmi les micropolluants azotés, les herbicides du type phénylurées (monolinuron, linuron, diuron, ...) figurent parmi les premiers détectés à des concentrations variant entre 0,05 et 10 µg/l dans les eaux de la Nouvelle Orléans (U.S.A.) [32].

La simazine ($C_7H_{12}ClN_5$) et l'atrazine ($C_8H_{14}ClN_5$) peuvent se rencontrer également à des taux de 10 à 200 ng/l [5], les dérivés du benzène tels que le nitrobenzène ($C_6H_5NO_2$), l'hydroquinone ou le pyrocatechol ($C_6H_6O_2$) à des concentrations de 10 à 100 ng/l dans les eaux françaises [5]. La chloropicrine (CCl_3NO_2) qui se retrouve à des taux de 1 à 10 ng/l fait actuellement l'objet d'études particulières compte tenu de sa toxicité [33].

Enfin, les polychlorobiphényles (P.C.B.) et les polychloroterphényles (P.C.T.) se rencontrent à des taux de 0,5 ng/l à 500 ng/l selon le degré de pollution des cours d'eau par les rejets industriels [29].

I-2-1-2. EVOLUTION EN FILIERE DE POTABILISATION.

Pour l'élimination de ce type de polluants, le traitement de coagulation-floculation est très peu efficace sauf si ces polluants sont fixés sur des argiles ou des substances humiques [31].

L'utilisation de la filtration sur charbon actif pourrait cependant retenir, par adsorption, une fraction de ces composés, notamment les amines aromatiques [34].

Quant à l'étape d'oxydation et plus spécialement la chloration, elle peut conduire à l'attaque de ces molécules en les détruisant ou en modifiant leur structure en formant des sous-produits plus oxygénés ou plus chlorés en présence d'un excès de chlore [31,35]. Ces derniers sont généralement dangereux, leur toxicité augmentant avec le nombre d'atomes de chlore substituants [36].

En règle générale, ils seront très difficilement ou pas du tout éliminés par le traitement lorsqu'ils sont à l'état de traces.

I-2-2. COMPOSES DE CONCENTRATION COMPRISE ENTRE 1 μ g/l ET 1 mg/l.

I-2-2-1. CARACTERISATION.

Nous considérerons le cas des acides aminés qui sont de petites molécules naturelles participant à la formation de peptides, de protéines ou associées aux substances humiques des eaux de surface [5].

Dans les eaux de surface, ces acides aminés proviennent de la dégradation de plantes, d'algues ainsi que des rejets de station d'épuration d'eaux usées urbaines ou industrielles (abattoirs, salaisonneries) [37].

Plusieurs auteurs ont procédé à leur identification et leur quantification dans l'eau.

Hutchinson, en 1957 [38] est l'un des premiers à avoir publié les résultats d'une étude globale dans le lac Mendota aux U.S.A. et il avait constaté que la part des acides aminés était importante dans l'azote organique.

Les teneurs en acides aminés libres dans les eaux varient bien sûr selon les saisons, les sites géographiques, la profondeur de l'eau. Néanmoins, l'ordre de grandeur des teneurs pour les eaux de surface se situe entre 10 et 100 µg/l [5,37]

I-2-2-2. EVOLUTION EN FILIERE DE POTABILISATION.

Il existe de nombreux travaux sur les transformations des acides aminés dans une chaîne de traitement d'eau. Du fait de leur solubilité, ils sont peu ou pas éliminés au cours de la coagulation-floculation, si ce n'est par adsorption sur les floccs formés [31].

Quant à l'adsorption sur charbon actif, elle ne permettrait d'éliminer que les acides aminés à radical aromatique [34]. Mais les amino-acides semblent surtout être touchés par la stérilisation finale et notamment lors de l'utilisation du chlore comme oxydant.

Les réactions sont plus ou moins rapides et plus ou moins destructrices selon la structure de l'acide aminé et la modification de cette structure peut rendre leur détection plus difficile.

On peut ainsi aboutir à la formation de nombreux produits oxydés tels l'acétaldéhyde, l'acétonitrile et des dihalo -

acétonitriles [39,40,41] susceptibles d'être mutagènes et même cancérigènes [42].

Ceci est d'autant plus important que les acides aminés pourront être libérés au cours de la potabilisation d'une eau par lyse de bactéries ou par la dégradation de grosses molécules telles que les substances humiques où elles constituent des sites réactifs [5,31,43].

I-2-3. COMPOSES DE CONCENTRATION SUPERIEURE A 1 mg/l .

Ce sont en particulier les substances humiques qui tiennent une place importante dans la plupart des systèmes terrestres et aquatiques.

Dans l'eau, elles constituent en moyenne 30 à 50% du carbone organique dissous et parfois 90% dans certaines eaux très colorées [3,44].

Sontheimer (1976) indique un pourcentage de 25 à 42% des substances organiques dissoutes sur le cours du Rhin [45]. Dans certaines eaux françaises, les teneurs fréquemment rencontrées sont de l'ordre de 5 à 30 mg/l selon les saisons [37].

I-2-3-1. CARACTERISATION ET PROPRIETES.

Le processus d'humification conduisant à la formation des substances humiques est basé sur l'oxydation chimique et biologique de polysaccharides, de protéines et de dérivés des tannins (substances polyphénoliques des plantes) et lignine (polymère amorphe du phénylpropane dans les cellules du bois) [3].

Elaborées par les micro-organismes à partir des produits végétaux et animaux, elles résistent bien à la décomposition bactérienne et demeurent stables pendant de longues périodes dans les systèmes aquatiques (100 à 1000 années) [46]. Les substances humiques se présentent ainsi sous forme de complexes amorphes (donnant aux eaux une coloration jaune-brun), hydrophiles, acides mais différant par leur âge et leur degré de polymérisation [3,44,47].

Un dosage global de ces substances peut s'effectuer par colorimétrie (méthode des tannins-lignine) [48] et elles peuvent être fractionnées par voie chimique en différentes classes (acide humique, acide fulvique) sur la base de leur solubilité dans l'eau [49].

Pour l'extraction et la concentration de ces deux classes de substances humiques, la méthode la plus souvent rencontrée dans la bibliographie est celle réalisée sur résines macroporeuses adsorbantes du type XAD-8 (polyacrylique) et établie par Thurman et Malcolm [50].

Les masses moléculaires des substances humiques sont en général inférieures à 10.000 daltons (1 dalton = $1/16$ masse $^{16}\text{O} = 0,9997$ uma), mais une faible partie (5 à 10% du matériel humique) se présentant sous forme colloïdale aurait une masse moléculaire plus importante (supérieure à 100.000 daltons) [3,44,47,51].

a) caractéristiques chimiques.

La composition élémentaire moyenne des substances humiques est la suivante [52]:

C = 40 à 60%

O = 30 à 50%

H = 4 à 6%

N = 0,5 à 2%

Les substances humiques sont des composés absorbant à la fois dans l'ultra-violet (U.V.) et le visible sans présenter de bande caractéristique [52,53]; elles présentent également un spectre de fluorescence [46].

Par ailleurs, les propriétés chimiques de ces substances sont directement associées à leur forte teneur en groupements fonctionnels oxygénés, notamment les carboxyles (4 à 6,8 m eq/g S.H.) et les hydroxyles (0,7 à 3,8 m eq/g S.H.) [52,54,55]. Ces substances interviennent dans l'équilibre ionique des eaux naturelles et déterminent leur pH [55]. Elles ont également la propriété de fixer, par un mécanisme d'adsorption des composés organiques tels que les protéines,

les pesticides et les plastifiants [51] et présentent des propriétés complexantes à l'égard des métaux [53].

b) structure des substances humiques.

Les résultats obtenus par résonnance magnétique nucléaire (RMN- ^{13}C) ont permis d'établir que les substances humiques incluent dans leur structure des parties aliphatiques et aromatiques; les sites aromatiques peuvent représenter jusqu'à 30% du carbone organique [56].

Les acides humiques et fulviques sont donc schématisables par un noyau complexe à la périphérie duquel on retrouve de nombreuses substances chimiques allant d'ions inorganiques à des pesticides en passant par des molécules d'acides aminés [4, 5].

Par identification des produits de dégradation de ces macromolécules par oxydation chimique et par pyrolyse, des études [24, 56, 57, 58] ont établi que le noyau était constitué par des structures polyaromatiques, les cycles benzéniques portant des substituants $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$ et $-\text{COOH}$ (structures du type résorcinol, phloroglucinol, acétophénone, ...), ainsi que par de nombreuses chaînes carbonées aliphatiques courtes. Les structures les plus souvent mentionnées en bibliographie sont celles de Christman et Ghassimi [4].

I-2-3-2. EVOLUTION DES SUBSTANCES HUMIQUES EN FILIERE DE POTABILISATION.

Du fait de leur grand poids moléculaire, ces composés sont habituellement assez bien éliminés au cours de la coagulation-floculation à condition de se placer à un taux de réactif optimal [31]. Il faut aussi tenir compte de la forte capacité complexante des substances humiques vis à vis des cations qui peut limiter les effets coagulants de produits tels que le chlorure ferrique et le sulfate d'alumine [53, 59].

Le charbon actif, surtout s'il est sous forme d'une suspen-

sion, pourra adsorber au moins une partie des substances humiques [7, 53]. Mais l'efficacité du procédé est liée essentiellement à la qualité du charbon actif (absence de bactéries, pH, fonctions de surface oxygénées) [43] et à sa mise en oeuvre délicate.

Quant à la chloration, une attention particulière a été portée à l'incidence de cette étape sur les substances humiques après que Rook en 1974 [15] ait découvert que la réaction du chlore avec les substances humiques pouvait conduire à la formation de composés organohalogénés et notamment de trihalométhanes (T.H.M.).

Mais les substances humiques conduisent également à la formation d'autres composés organohalogénés volatils [33, 52] et non volatils [22, 23, 60] que l'on retrouve dans les eaux de boisson [23, 42].

Les mécanismes de chloration sont encore assez mal connus mais le caractère aromatique de ces composés est reconnu par de nombreux auteurs comme étant la cause de la forte réactivité des substances humiques avec le chlore [52, 56, 61]. Il a été montré, par exemple [56], que les structures phénoliques étaient impliquées par leur rupture dans la formation de ces composés organohalogénés. Mais il reste à déterminer si ces structures sont capables à elles seules de générer la majorité des composés organohalogénés ou si les structures aliphatiques ou les éléments de substitution sont également concernés.

I-3. CONCLUSION.

La matière organique contenue dans les eaux de surface regroupe donc un nombre important de composés appartenant à des familles chimiques très variées. Certaines sont à priori inoffensives (protéines, acides aminés), d'autres au contraire paraissent très dangereuses. Mais elles présentent pour la plupart une réactivité prononcée vis à vis du chlore. Les substances humiques, qui sont des macromolécules difficiles à caractériser, sont susceptibles de créer des problèmes de façon indirecte. Leur forte propriété complexante vis à vis

des métaux, notamment des métaux lourds, et des substances organiques toxiques leur donne un pouvoir concentrateur de substances dangereuses. Mais surtout, elles sont susceptibles de conduire sous l'action du chlore à la formation de composés organohalogénés dont la présence dans les eaux de boisson peut légitimement susciter des inquiétudes.

Aussi, allons-nous nous intéresser plus particulièrement à l'étape de chloration et à ses conséquences.

CHAPITRE II: LE CHLORE ET SON ROLE DANS LA PRODUCTION D'EAU POTABLE.

II-1. INTRODUCTION.

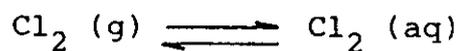
Les procédés utilisés pour la désinfection des eaux sont très variables (procédés thermiques, physiques et chimiques) mais l'utilisation de procédés chimiques a connu un essor important par l'emploi de réactifs, cités précédemment, tels que le chlore et ses dérivés, le dioxyde de chlore, l'ozone, ... Cependant, en raison de sa rémanence et pour des questions économiques et technologiques, le chlore fut longtemps utilisé préférentiellement aux autres oxydants [12].

II-2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHLORE.

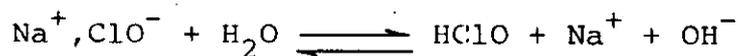
Le chlore est largement utilisé dans le traitement des eaux sous forme élémentaire à l'état gazeux (Cl_2) ou bien sous forme de solution d'hypochlorite de sodium (NaClO) ou eau de javel.

II-2-1. DISSOCIATION.

Lorsqu'on dissout du chlore gazeux dans l'eau, il s'établit rapidement un équilibre donné par les réactions :

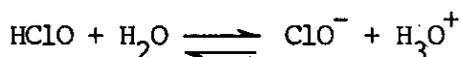


L'hypochlorite de sodium conduit également à la formation d'acide hypochloreux :



Mais dans ce cas, la réaction d'hydrolyse provoque une légère

remontée du pH [12]. HClO est un acide faible qui se dissocie facilement pour donner naissance à des ions hypochlorites:



La constante d'équilibre est $K_A = 2,90 \cdot 10^{-8}$ à 25°C [12].

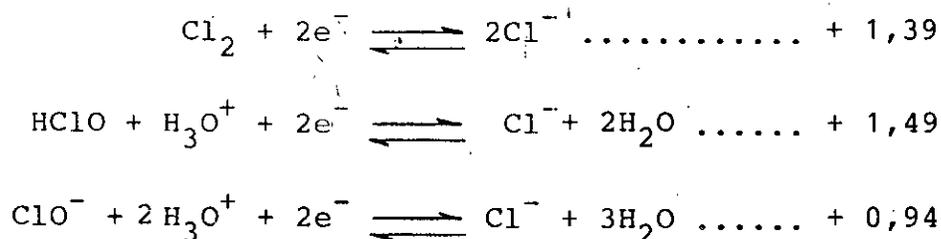
L'équilibre formé est fonction du PH de la solution et très peu de la température.

Lors du traitement des eaux à potabiliser, l'oxydation chimique étant effectuée généralement à un pH compris entre 5 et 7,5, c'est la forme HClO qui sera prédominante. Si la solution est alcalinisée, l'équilibre se déplace dans le sens d'apparition des ions ClO^- .

II-2-2. POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION.

La connaissance des potentiels normaux de divers couples d'oxydo-réduction permet d'envisager la possibilité des réactions entre composés. Les formes du chlore dans l'eau sont liées par les équilibres Redox suivants [10] :

E_0 (volts) à 25° C



La figure 1 représente les équilibres Redox entre les différentes formes du chlore, en fonction du pH.

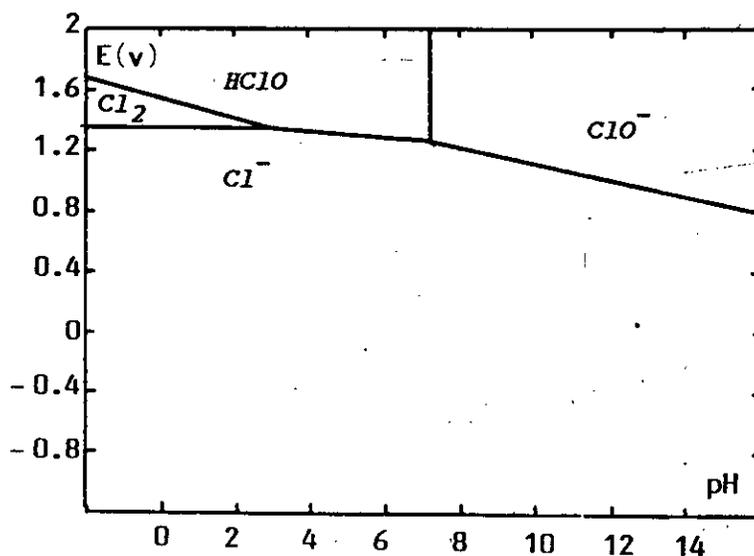


Fig.1: Equilibres Redox entre les différentes formes du chlore.

Compte tenu de ces valeurs, le chlore sera consommé par les composés réducteurs surtout sous la forme Cl_2 et $HClO$.

II-3. UTILISATION DU CHLORE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX.

II-3-1. GENERALITES.

C'est en 1854 que l'utilisation du chlore dans un but sanitaire (désodorisation des égouts de Londres) fit son apparition dans le traitement des eaux. Cependant, la première utilisation du chlore dans le domaine des eaux potables ne date que du début du siècle et cette pratique a permis la disparition de nombreuses maladies hydriques [10]. Depuis, l'emploi du chlore a connu un essor considérable au niveau mondial tant pour ses propriétés désinfectantes qu'oxydantes.

II-3-2. PRATIQUES ACTUELLES DE LA CHLORATION.

Dans les chaînes de production d'eau potable, l'usage du chlore peut se voir en :

- préoxydation dans le cas d'une eau de qualité médiocre, son rôle étant d'oxyder l'azote ammoniacal, d'éviter la prolifération d'algues dans les ouvrages hydrauliques et même d'améliorer la floculation [7].

- post-chloration, stade ultime de désinfection avant le refoulement dans le réseau de distribution. Le maintien d'un résiduel de chlore libre entre 0,2 et 0,4 mg/l confère un effet bactériostatique dans les conduites [62].

Sur le plan pratique, la désinfection par le chlore est d'une façon générale réalisée par les hypochlorites dans le cas de petites installations, et par le chlore gazeux dans les usines importantes.

En Algérie, c'est surtout sous forme d'eau de javel que le chlore est utilisé. Les taux de chlore utilisés sont directement liés à la qualité de l'eau brute à traiter et en particulier à la concentration en substances azotées [12,62].

Aux U.S.A. et au Canada, les doses utilisées pour la chloration de l'eau potable varient d'environ 1 mg/l à 16 mg/l avec en hiver des pointes jusqu'à 35 mg/l [63].

En France, si certaines eaux souterraines nécessitent des taux inférieurs à 1 mg/l, ceux appliqués aux eaux de la Seine et de l'Oise peuvent atteindre, notamment en préchloration, des valeurs de 10 à 20 mg/l [33,64].

En Algérie, l'appréciation de l'efficacité du traitement est subordonnée à un personnel encore insuffisamment expérimenté, de sorte que les dosages demeurent généralement ceux définis par les constructeurs de stations (1 à 5 mg/l en préchloration et 1 à 2 mg/l en post-chloration d'une façon générale) [8 , 9]. Les taux sont donc rarement ajustés à la qualité de l'eau brute.

II-4. ROLE DE LA CHLORATION DANS LA PRODUCTION D'EAU POTABLE - REACTIONS CHIMIQUES.

Parmi les substances qui réagissent avec le chlore et qui influencent la qualité de l'eau, on peut citer les substances azotées (acides aminés, protéines et plus particulièrement l'ammoniaque), les substances hydrocarbonées et certains ions métalliques (Fer, Manganèse). Ces substances consomment du chlore et plusieurs réactions chimiques ont lieu avant le stade final de la désinfection.

II-4-1. ACTION SUR LES COMPOSES MINERAUX.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'azote ammoniacal est également présent dans les eaux de surface.

Les réactions du chlore avec l'azote ammoniacal (NH_3 , NH_4^+) sont parmi les plus importantes et les plus étudiées et ont largement déterminé les modes de chloration de l'eau : traitement au chlore résiduel combiné ou aux chloramines et au point critique ou Break-point. Le chlore réagit avec l'ammoniaque pour donner des chloramines.

Suivant le rapport chlore/azote ammoniacal, et surtout suivant le pH, on obtient de la monochloramine (NH_2Cl), de la dichloramine (NHCl_2) ou de la trichloramine (NCl_3). L'apparition rapide des monochloramines serait favorisée pour un $\text{pH} > 8$, tandis que celle des dichloramines le serait pour $3 < \text{pH} < 5$ et des trichloramines pour $\text{pH} < 3$ [65].

Si on introduit dans l'eau contenant de l'ammoniaque des doses croissantes de chlore, on constate que le chlore résiduel passe par un maximum (formation de chloramines ou chlore combiné) puis diminue jusqu'à un minimum appelé " Break-point " ou point de rupture [66]. Ce point correspond à la dose optimale de chlore nécessaire à l'oxydation complète de l'azote ammoniacal et à l'apparition dans le milieu du chlore libre [67].

La chloration des eaux de surface s'effectue pratiquement à des taux légèrement supérieurs au Break-point qui est obtenu théoriquement pour un rapport massique chlore/ NH_3 égal à 7,6 [12].

Mais selon son origine, une eau peut aussi contenir des cations et anions réducteurs tels que Fe^{2+} , HS^- , SO_3^{2-} , NO_2^- , CN^- , etc... qui par leur présence tendront à augmenter les doses de chlore nécessaires.

Les ions bromures, bien qu'en faibles concentrations dans les eaux naturelles (inférieures à 1 mg/l) [68,69] peuvent également s'oxyder en donnant l'acide hypobromeux HBrO ou le brome Br_2 , lesquels pourront ensuite conduire à des dérivés bromés par réaction sur l'ammoniaque et sur les composés organiques [13,23,64].

II-4-2. ACTION SUR LA MATIERE ORGANIQUE.

Nous avons pu constater, au cours du chapitre I, que de nombreuses familles de composés organiques étaient réactives vis à vis du chlore et pouvaient donc consommer le chlore introduit lors de la chloration d'une eau à potabiliser.

Les fortes demandes en chlore ou consommations du chlore (en moles de chlore introduit par mole de composé organique), sont obtenues pour les composés aromatiques possédant des groupements activants ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, NR_2) tels que le phénol, l'aniline et leurs dérivés (5 à 12 moles de chlore par mole de composé [61]).

Les autres composés aromatiques et les composés aliphatiques en général ne présentent qu'une réactivité assez faible sinon nulle en ce qui concerne la consommation en chlore [6, 64, 70].

Enfin, certaines structures ayant des groupements fonctionnels azotés (amines, acides aminés) peuvent réagir avec le chlore formant ainsi des chloramines organiques plus ou moins stables selon le composé [12, 37].

Les bases puriques et pyrimidiques (bases azotées dérivant de la purine $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ et de la pyrimidine $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ se trouvant dans les acides nucléiques ADN et ARN) produisent également des chloramines organiques mais en faible quantité comme c'est le cas de la caféine, l'uracil et la cytosine qui sont ensuite rapidement oxydées, avec parfois rupture du cycle et réarrangement des produits [71, 72].

Mais les substances humiques, souvent présentes dans les eaux de surface, sont sans nul doute les plus grandes consommatrices de chlore (0,550 à 0,925 mg Cl_2 /mg de substance humique) [21,54].

Les taux de chlore à introduire lors du traitement de l'eau peuvent alors s'élever jusqu'à un rapport pondéral chlore/azote ammoniacal de 12/1 à 15/1 [12].

Mais au cours de la chloration, l'évolution globale de la matière organique suivie par un paramètre comme le C.O.T. présente un abattement très faible (moins de 5 à 10%) résultant du fait que peu de molécules organiques subissent une oxydation totale jusqu'au stade de CO_2 , carbone minéral [63,64]. Les modes d'action actuellement connus sont les réactions d'addition, de substitution ou d'oxydation aboutissant à des composés pour la plupart organochlorés [61,62,64].

II-4-3. POUVOIR DESINFECTANT DU CHLORE.

La désinfection vise à produire une eau exempte de tout germe pathogène. L'efficacité du traitement dépend en particulier du pH, du temps de contact, de la dose de chlore et de la température [26].

Par ailleurs, les paramètres qui semblent contrôler l'inactivation des bactéries et des virus sont principalement [11] :

- la charge électrique de la molécule oxydante.
- la diffusion de l'oxydant au sein du micro-organisme.

Ainsi, HClO serait au moins 10 fois plus actif que ClO^- ; ceci peut s'expliquer par le fait que HClO , grâce à sa faible taille moléculaire et à sa neutralité, peut traverser plus aisément les parois cellulaires que la forme dissociée ClO^- [67].

L'acide hypochloreux est aussi 20 fois plus efficace que les chloramines [73].

Il semble donc que l'on puisse considérer que les différentes formes du chlore ont un pouvoir antiseptique inégal. L'inactivation de certaines bactéries et virus résulterait d'après Rumeau [74] d'une modification de liaison au sein de

molécules vitales (protéine, bases puriques et pyrimidiques, coenzymes intervenant dans la formation de l'adénosine triphosphate ou A.T.P.) qui entraînerait leur dénaturation.

Il faut cependant signaler que les virus semblent plus résistants que les bactéries à l'action du chlore, notamment dans le cas d'aggrégation de ces virus ou de leur adsorption sur un support (matières en suspension ou colloïdales, substances humiques) [75].

Le site d'inactivation des virus serait toutefois l'acide nucléique, la capsid (enveloppe virale) étant perméable aux molécules d'oxydant [11].

II-5. CONCLUSION.

Il ressort de cette étape de la bibliographie que la désinfection par le chlore gazeux ou par l'hypochlorite de sodium constitue le plus souvent le stade final d'une filière de production d'eau potable mais que la chloration est également pratiquée en tête de traitement (préchloration). Par ailleurs, il convient de prendre en considération, parallèlement au pouvoir désinfectant du chlore, son aptitude à oxyder les matières réductrices de l'eau. La quantité de chlore qu'il faut donc introduire doit assurer à la fois l'oxydation des composés réducteurs (minéraux et organiques), l'action désinfectante au moment même de l'introduction et un surplus ou résiduel de chlore actif libre pour la protection du réseau de distribution.

En effet, dès son introduction dans le milieu aqueux, le chlore donne lieu à un ensemble de réactions chimiques compétitives avec les micropolluants minéraux (en particulier NH_4^+ et Br^-) et surtout organiques qui semblent déterminants pour le demande en chlore d'une eau.

De plus, l'introduction du chlore, lorsque l'eau peut contenir des quantités substantielles de matières organiques, mènera à une formation notable de sous-produits d'oxydation, principalement organohalogénés dont l'impact sur la santé laisse présager une toxicité importante.

Aussi, nous attacherons-nous à développer dans le chapitre suivant plus particulièrement le mode d'action du chlore sur la matière organique et la formation de sous-produits de la chloration.

CHAPITRE III : LES SOUS-PRODUITS ORGANIQUES DE LA CHLORATION DES EAUX DE SURFACE .

III-1. INTRODUCTION.

Il y a quelques années seulement, l'intérêt porté aux produits toxiques dans les eaux de boisson était centré sur le problème de la contamination par l'industrie, l'agriculture ou les rejets municipaux. Ce problème existe encore et fait toujours l'objet d'investigations mais, depuis la découverte de trihalométhanes dans les eaux de boisson en 1974 [15, 16, 17] l'orientation d'une grande partie des recherches sur la contamination organique a changé. C'est ainsi qu'il a pu être établi qu'un grand nombre de contaminants organiques, et notamment les composés halogénés, apparaissent durant la désinfection de l'eau par le chlore gazeux ou l'hypochlorite de sodium.

Le problème a d'abord été étudié sous l'angle de la formation des composés volatils et surtout les T.H.M. . Ensuite, avec le développement de techniques analytiques spécifiques, les travaux ont porté sur l'identification d'autres sous-produits de la chloration généralement non volatils et souvent organohalogénés.

III-2. LES TRIHALOMETHANES (T.H.M.).

Ce sont des dérivés halogénés du méthane, relativement hydrophobes, volatils et qui représentent la fraction d'organohalogénés la plus facilement dosable par les techniques analytiques courantes [61]. Cette fraction ne représente pourtant que 5 à 10% de la quantité totale des matières organiques contenues dans l'eau de boisson [21, 42] et seulement une faible partie (5 à 20% [21, 54, 64]) de l'ensemble des dérivés halogénés formés.

III-2-1. MISE EN EVIDENCE DES T.H.M..

Du fait de leur volatilité élevée, ces composés n'ont pu être détectés que lorsque Rook en Hollande [15] et Bellar aux Etats Unis [16, 76] eurent mis au point une méthode d'analyse spécifique dont le principe est le suivant :

Les composés organiques volatils sont entraînés par un courant de gaz inerte (azote N_2) et fixés sur des colonnes adsorbantes. Après complète extraction, les composés fixés sont désorbés thermiquement et transférés par un flux gazeux (Hélium) en tête de colonne chromatographique pour l'analyse. La détection se fait par ionisation de flamme et microcoulométrie.

Bien que la méthode soit très sensible (seuil de détection égal à 0,5 $\mu\text{g/l}$), elle présente l'inconvénient de nécessiter un temps d'analyse important et un montage expérimental compliqué. Actuellement très peu de chercheurs l'utilisent encore.

La méthode par extraction liquide-liquide a ensuite été développée grâce à l'utilisation de solvants ayant les plus grandes affinités pour les organohalogénés, tels que le n-pentane [52, 61, 64, 77], le méthylcyclohexane ou l'héxane [68, 78]. La mise en oeuvre de cette technique est assez simple mais il convient de prendre beaucoup de précautions pour la préparation des échantillons. L'erreur relative est estimée à 10% [52] et les courbes d'étalonnage présentent un domaine de linéarité entre 1 et 100 $\mu\text{g/l}$ [64].

Par ailleurs, la présence du solvant peut parfois causer des interférences dans l'analyse chromatographique [76].

La méthode du " Head-Space " ou espace de tête statique est une méthode qui tend à être généralisée [78, 79, 80]. Le principe en est le suivant :

Les échantillons sont stockés dans des flacons à bouchon de téflon, en prenant soin de laisser un espace vide dans la partie supérieure du flacon qui constitue l'espace de tête ou " Head-Space ".

Les échantillons sont incubés à température constante pour une durée déterminée, de façon que les concentrations des composés en phase gazeuse et en phase aqueuse soient en équilibre.

Le prélèvement d'une fraction de la phase gazeuse peut se faire manuellement ou automatiquement.

L'analyse se fait en chromatographie en phase gazeuse par injection manuelle ou automatique, en utilisant un détecteur à capture d'électrons, très sensible aux composés organohalogénés.

Cette méthode présente l'avantage de nécessiter un temps d'analyse relativement court (10 à 30 minutes selon le type de colonne utilisée); la mise en oeuvre est simple et le domaine de linéarité des courbes d'étalonnage peut aller au-delà de 100 µg/l. Il faut noter que les résultats sont plus fiables en utilisant un prélèvement et une injection automatiques [78].

III-2-2. PRESENCE DES T.H.M. DANS LES EAUX DE BOISSON.

Rook, en 1974 [15] a analysé divers types d'eau de surface avant et après chloration au Break-point et il a montré que si certains micropolluants organiques disparaissaient au cours de la chloration, il se formait par contre quatre nouveaux pics sur le chromatogramme. Ils ont été identifiés comme correspondants aux :

- chloroforme..... CHCl_3
- dichlorobromométhane..... CHBrCl_2
- dibromochlorométhane..... CHBr_2Cl
- bromoforme..... CHBr_3

Des composés volatils autres que les T.H.M. tels que le tétrachlorure de carbone ou le 1,2-dichloroéthane ont été également détectés mais en faibles concentrations.

Bellar et Lichtenberg [16,76] ont abouti aux mêmes conclusions. Ils ont également montré que la concentration en produits halogénés était corrélable à la quantité de matières organiques présentes dans les eaux. Pour cette raison, les taux en organohalogénés sont généralement importants dans les eaux de surface traitées et très faibles dans les eaux souterraines, sauf en cas de contamination par certains solvants de rejets industriels [79]. Les tableaux 1 et 2 résument les résultats publiés.

Par ailleurs, le chloroforme apparaît comme étant généralement le composé majoritaire parmi les T.H.M. formés tant que les taux en ions bromures restent faibles dans les eaux [68]. Le tableau 3 en présente quelques exemples et montre les variations saisonnières des taux en T.H.M.. Globalement, la production en T.H.M. serait plus importante en été, l'augmentation de la température menant à l'accélération de la réaction de formation de ces T.H.M. [81,82]. Quant au tableau 4, il montre l'évolution des T.H.M. sur la chaîne de traitement d'une eau du Togo [82] et l'influence de chaque étape du traitement.

Ainsi, de nombreuses études ont été entreprises à travers le monde; elles s'orientèrent initialement sur l'aspect enquête visant à déterminer la nature et la concentration des T.H.M. dans les eaux de boisson. On peut citer Symons et Bellar [16, 17], Morrow et Minéar [68] aux U.S.A., Sonneborn et Bohn [83] en Allemagne, Montiel [81] en France, Urano et Takemasa [84] au Japon, Aggazzotti et Predieri [79] en Italie, Hocenski et al. [85] en Yougoslavie et Grulois et al. [82] au Togo.

Seuls quelques chercheurs s'intéressèrent au départ au mécanisme de formation des T.H.M. et Rook [15,86] fut le premier à émettre des hypothèses scientifiquement éprouvées sur ce thème.

Nature des eaux chlorées	concentration en T.H.M. (µg/l)		
	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl
surface	94,0	20,8	2,0
surface	37,0	9,1	1,3
surface	70,0	10,2	0,4
surface	152,0	6,2	0,9
souterraine	1,7	1,1	0,8
souterraine	3,5	—	—

Tableau 1 : T.H.M. contenus dans divers types d'eaux [16] aux U.S.A.

composés	concentration moyenne en organohalogénés volatils (µg/l)		
	eau souterraine contaminée non chlorée	eau de surface contaminée non chlorée	eau de surface chlorée
CHCl ₃	0	2,2	28,3
CHBrCl ₂	0	0	9,3
CHBr ₂ Cl	0	0	3,4
CHBr ₃	0	0	0
CCl ₄	< 1	< 1	0,2
1,1,2 Trichloro éthylène	10,6	32	0
1,1,2,2 Tétra chloroéthylène	7,8	136	0

Tableau 2 : Suivi de la présence d'organohalogénés volatils dans les eaux d'Italie [79].

composés	TENEURS EN T.H.M. ($\mu\text{g}/\text{l}$)								
	Hiver			Printemps			Eté		
	ville 1	ville 2	ville 3	ville 1	ville 2	ville 3	ville 1	ville 2	ville 3
CHCl_3	93,8	59,9	33,2	55	70,9	41,8	155,5	51,3	122
CHBrCl_2	25,7	54,1	11,8	8,4	18	23,3	22,4	20,6	42,4
CHBr_2Cl	10	60,6	5	2,1	6,5	9,8	6,9	7,7	18,5
CHBr_3	0	43	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 3 : T.H.M. dans les eaux de quelques villes aux U.S.A., sur trois saisons [68].

Echantillon	Eau brute	Eau décantée préchlorée	Eau filtrée	Eau neutralisée	Eau chlorée
CHCl_3 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	non détecté	32	31	40	48
CHCl_2Br ($\mu\text{g}/\text{l}$)	non détecté	10	10	13	14

Tableau 4 : Teneurs en T.H.M. sur la chaîne de traitement des eaux de NOTSE (TOGO) [82].

III-2-3. ORIGINE DES T.H.M..

III-2-3-1. RECHERCHE DES PRECURSEURS.

La première explication proposée par les chercheurs pour expliquer la présence des T.H.M. dans les eaux était que ces halométhanés étaient apportés sous forme d'impuretés du chlore. Mais Rook d'abord [87], puis d'autres études [78,79], ont montré que cette thèse ne pouvait expliquer les résultats quantitatifs.

Il y a donc tout lieu de penser que les T.H.M. qui apparaissent après la chloration sont formés au cours de réactions chimiques entre le chlore et certains composés organiques de l'eau considérés comme précurseurs.

En effet, il est à présent établi que les principaux précurseurs de T.H.M. sont les substances humiques.

Cette théorie avait été proposée par Rook [15], dès 1974, après qu'il ait obtenu les quatre pics caractéristiques des T.H.M. en chlorant directement une infusion de tourbe. Ceci s'est trouvé ensuite confirmé par de nombreuses autres études [22,23,42] qui ont mis en évidence la similitude entre les sous-produits de la chloration d'eaux de surface et ceux obtenus par chloration de solutions d'acides humiques commerciaux ou extraits de lacs ou de rivières.

Afin de mieux comprendre le phénomène de formation des T.H.M. de nombreuses recherches se sont penchées sur des molécules dont les structures simples rappellent néanmoins celles plus complexes des substances humiques [61,64,87].

III-2-3-2. MECANISME DE FORMATION DES T.H.M..

La production d'haloformes est habituellement exprimée par le rapport, en pourcentage, des moles de T.H.M. formés aux moles de composés précurseurs.

Au vu des données de la littérature [61,64], il est intéressant de constater que les composés aromatiques monosubstitués produisent généralement, par action du chlore, à pH neutre, des teneurs faibles en chloroforme (0,1 à 2%), à l'exception des composés substitués par un groupement méthylcétone et les amines aromatiques qui conduisent à des teneurs plus élevées (environ 10%).

Toutefois, certains phénols substitués en position méta (1,3-dihydroxybenzène ou résorcinol, 1,3,5-trihydroxybenzène ou phloroglucinol, dichloro 3,5-phénol) peuvent conduire dans les mêmes conditions à des rendements importants (30 à 100%) [61, 86].

Les mêmes expériences effectuées sur les composés carbonylés insaturés et saturés, du type acide et aldéhyde, permettent de constater que les rendements de réaction sont très faibles (< 0,1 à 1%). C'est le cas également des acides aminés [61].

Le tableau 5 regroupe les demandes en chlore et les productions de chloroforme pour quelques composés organiques. Les résultats présentés [61] mettent en évidence les différences de réactivité des composés organiques lors de la chloration en solution aqueuse à pH neutre, et notamment vis à vis de la réaction haloforme.

Par ailleurs, les consommations en chlore relativement importantes pour un assez grand nombre de composés (dérivés du phénol, de l'aniline, ...) s'accompagnent de rendements très variables en chloroforme.

Ceci recuse la théorie avancée par certains auteurs [88] qui suggèrent que le potentiel de production de T.H.M. puisse être déterminé par la demande en chlore en quatre à six heures avec un excès de chlore suffisant pour aboutir à un résiduel de chlore libre de plusieurs milligrammes par litre.

Des études cinétiques ont porté sur les molécules métapolyhydroxybenzéniques et métachlorophénoliques qui pourraient constituer des sites dans la structure des acides humiques et fulviques.

composés	chlore consommé (moles Cl ₂ / moles de précurseur)	chloroforme formé (rendement %)
Phénol	9,8	2,5
Aniline	8,3	9,7
Acétophénone	0,5	10
Acide salicylique	6	3,8
Résorcinol	7,2	93
Hydroquinone	3,3	0,4
Phloroglucinol	9,1	93
Acétone	< 0,1	1,3
Acétylacétone	4	3
Acide acétique	< 0,1	< 0,1
n-butylaldéhyde	0,2	< 0,1
Alanine	2	< 0,1
Tyrosine	11,4	1,3

Tableau 5 : Demande en chlore et production de chloroforme pour quelques composés organiques [61].
pH = 7, $[Cl_2]_{20} / [composé]_0 = 20$, Temps 15 h,
T = 20° C .

Elles ont confirmé l'extrême réactivité de composés tels que le résorcinol, le phloroglucinol et le dichloro 3,5-phénol à pH neutre [61,64].

Cependant, peu de mécanismes réactionnels ont à ce jour été proposés.

La réaction haloforme, bien connue en chimie organique [89], concerne en premier lieu l'halogénéation des cétones. Mais l'intervention d'un milieu basique conditionne la formation rapide de la forme énolique nécessaire à l'halogénéation. De plus, bien que l'halogénéation des métylcétones représente la réaction haloforme standard, l'acétone ou autres méthyl-cétones réagissent trop lentement [61,89] pour rendre compte de la formation de chloroforme lors de la chloration des eaux de surface.

Par contre, il n'en est pas ainsi de certains phénols tels que le résorcinol et le phloroglucinol.

Rook, en 1980 [87], a proposé le mécanisme présenté sur la figure 2 pour expliquer la formation du chloroforme à partir de la chloration du résorcinol en suggérant que le même mécanisme pouvait être applicable aux structures métadihydroxy-benzéniques présentes dans les substances humiques.

La première étape conduisant à la formation d'une forme pseudoquinonique est suivie d'une substitution électrophile au niveau du carbone en α des deux groupements carbonyles.

Le carbanion ainsi formé pourra soit se stabiliser en présence de protons, soit sous l'effet d'une chloration plus poussée donner naissance à une cétone trichlorométhylée se décomposant ensuite en chloroforme.

Plus récemment, des travaux effectués par Boyce et Hornig [90], sur molécule marquée (résorcinol ^{13}C), confirmés par ceux de Jackson et al. [91], démontrent que l'halogénéation du résorcinol se produit sur l'atome de carbone entre les deux hydroxyles en méta et qu'elle est suivie de la rupture de la liaison sur ce site pour conduire au chloroforme.

Ainsi, pour les substances humiques que nous pouvons considérer principalement comme des polymères de structures phéno-

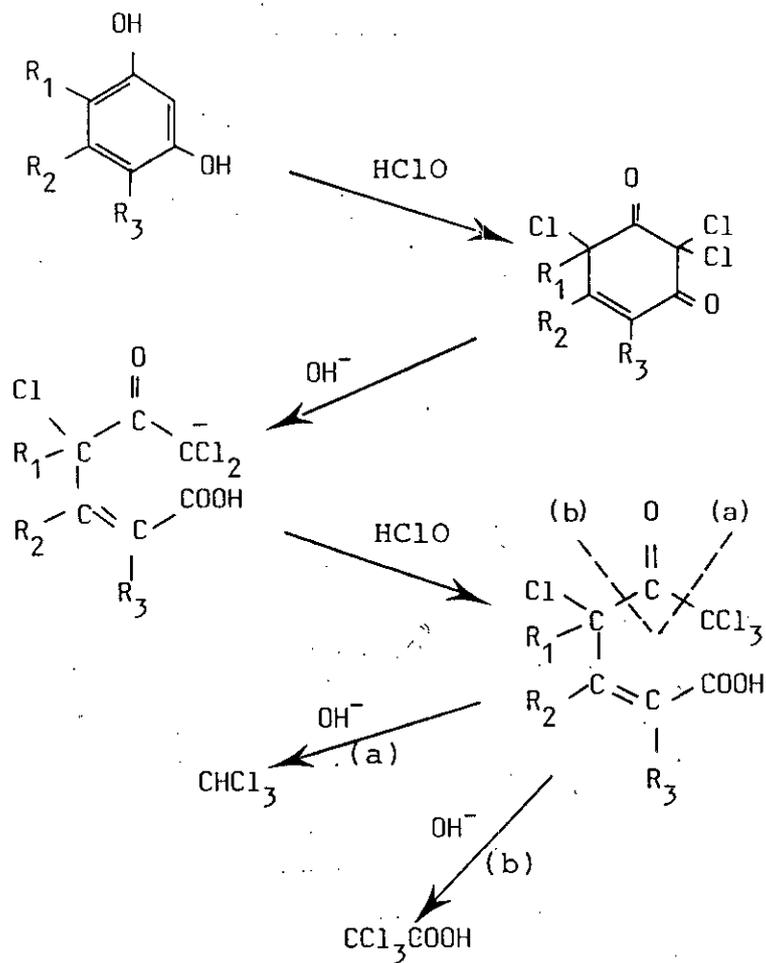


Figure 2 : Proposition d'un mécanisme de réaction des métadihydroxybenzènes avec le chlore [87].

liques, le clivage des cycles permettrait donc la libération du chloroforme mais aussi d'autres produits chlorés qui sont souvent non volatils.

III-3. COMPOSES AUTRES QUE LES T.H.M..

Avec le développement des méthodes d'extraction et de détection des composés non volatils, en particulier en chromatographie, de nombreux chercheurs ont porté leur attention sur l'identification des sous-produits de la chloration des eaux, autres que les T.H.M..

La formation de dérivés chlorés apparaît être le mode de réaction le plus significatif mis en évidence par l'ensemble de la bibliographie [21,42,87,92,93], bien que des dérivés non chlorés puissent être observés dans certains cas [40,71,94].

III-3-1. COMPOSES IDENTIFIES DANS LES EAUX DE BOISSON.

Déjà, en 1976, Keith [95] présentait les résultats d'analyses d'eau de rivière chlorée en utilisant l'isotope ^{36}Cl afin de faciliter la détection des organochlorés non volatils en chromatographie liquide (H.P.L.C.).

De cette façon, plus de cinquante organochlorés ont été séparés mais seulement dix sept ont été identifiés et quantifiés. Parmi ceux-là, il y avait essentiellement des purines et pyrimidines chlorées résultant semble-t-il de l'attaque du chlore sur les acides nucléiques de certains micro-organismes.

Des concentrations relativement importantes (10 à 20 $\mu\text{g}/\text{l}$) ont été relevées pour des acides aromatiques, des chlorophénols et des chlororésorcinols liés probablement à la chloration des substances humiques présentes dans les eaux.

Quant à Coleman [93], il a pu identifier par GC/MS, quatre cent soixante composés parmi plus de sept cent détectés dans les eaux de boisson de la ville de Cincinnati aux U.S.A..

Pour faciliter la séparation des composés à polarité va-

riable, la méthode utilisée a consisté en un fractionnement en fractions acide, acide méthylée et basique/neutre après extraction à l'éther.

Les composés chlorés mis en évidence sont surtout des cétones, des alcools, des composés aliphatiques hydrocarbonés à chaîne courte et de nombreux dérivés benzéniques. Les composés renfermant des hétéroatomes sont représentés essentiellement par les amines aromatiques et les nitriles.

De plus, certaines fractions du concentré ont révélé la prédominance de biphényles polychlorés (P.C.B.) ainsi qu'un grand nombre de composés aromatiques qui apparaissent sur le décret de l'agence de protection de l'environnement des U.S.A. (E.P.A.) de 1978 fixant la liste des composés potentiellement cancérigènes.

Cependant, aucune quantification n'a été entreprise au cours de cette étude.

Une étude de la chloration du lac de Zurich [96] indique par ailleurs la formation de nombreuses α -chlorocétones et explique ce fait par la présence de précurseurs conduisant à ces cétones par des réactions de clivage.

Par ailleurs, Oliver [97] rapporte la présence de dihaloacétonitriles de teneurs 10 fois plus faibles que celles des T.H.M. relevées dans les eaux de boisson au Canada et l'attribue à la chloration d'acides fulviques et d'algues aquatiques.

Trehy [39] en étudiant des eaux chlorées en Floride (U.S.A.) montre que ces dihaloacétonitriles se forment également par chloration de plusieurs amino-acides de ces eaux.

Cependant, les composés les plus souvent identifiés lors de la chloration d'eaux de surface [21, 23, 42, 98] sont les acides dichloro et trichloroacétiques représentant la majeure partie de la fraction non volatile des organochlorés et qui ont été également mis en évidence par Rook [86, 87] lors de la chloration du résorcinol.

Plus rarement, et en moindres quantités, deux composés volatils sont signalés : le dichloroacétonitrile et le trichloro-1,1,1 acétone.

Parmi les volatils, la chloropicrine est également signalée à des taux allant jusqu'à 5 µg/l dans les eaux de distribution chlorées, résultant principalement de la chloration de substances humiques [33,99].

Enfin, des travaux récents indiquent la présence d'un composé fortement mutagène identifié comme étant le 3-chloro-4 (dichlorométhyl)-5-hydroxy-2 (5H) furanone, dénommé MX, dans des eaux chlorées aux U.S.A. [100] et en Finlande [101]. Il a alors été suggéré, puis confirmé, que le MX des eaux de boisson provenait de la chloration de substances humiques, au vu de la similitude de structure entre les substances humiques et la fraction lignine de la pâte à papier, et du fait que le MX avait été également identifié dans les effluents chlorés de fabriques de pâte à papier [100,102].

III-3-2. COMPOSES IDENTIFIES PAR CHLORATION DE SUBSTANCES HUMIQUES.

Plusieurs études ont eu pour but d'établir la similitude entre les sous-produits de la chloration du matériel humique (commercial ou extrait d'eaux de surface) et ceux retrouvés dans les eaux de boisson.

Comparant les produits halogénés obtenus par chloration dans les mêmes conditions de matériel humique de la rivière OHIO (U.S.A.) et de solution d'acide humique commercial, Coleman [23] note une grande similitude et indique la formation, en plus des T.H.M., d'acides haloacétiques, d'haloacétonitriles, d'halopropanones, d'halopropénals, d'halopropénénitriles, d'halophénols et d'halothiophènes.

D'autres études [42,60,100] ont procédé pour leur part à la comparaison de ces composés à ceux retrouvés dans les eaux de boisson en utilisant des solutions d'acide humique chlorées (C.O.T. = 1 g/l, pH = 7, Cl₂/C = 1).

Les résultats d'analyses en GC/MS ont permis l'identification et la quantification de nombreux organochlorés dont beaucoup ont été reconnus comme mutagènes.

Le tableau 6 présente les résultats concernant la quantification de ces composés organochlorés.

Cependant, les concentrations des composés identifiés ne représentent souvent qu'environ le quart des organohalogénés totaux (T.O.X.) déterminé sur la solution chlorée initiale. Ceci suggère qu'un grand nombre de composés, notamment dans la fraction non volatile, ne sont pas détectés par les méthodes traditionnelles en chromatographie en phase gazeuse. En effet, Coleman [23] et Meier [92] suggèrent que les extraits à l'éther contiennent des composés fortement polaires tels que les acides, les phénols et autres alcools qui sont difficilement analysés en chromatographie en phase gazeuse. Aussi, Coleman [23,93] et Rekhov [21] proposent-ils des méthodes de dérivation afin de faciliter la détection de ce type de composés.

La méthylation des acides, c'est à dire la dérivation en leur méthylesters correspondants, a permis ainsi la détection des acides di- et trichloroacétiques représentant de 10 à 30% du T.O.X. [21].

D'autres études [52,103] rapportent également l'identification d'acides aliphatiques dicarboxyliques chlorés tels que l'acide dichloromalonique, les acides chloro- et dichloromaleique, l'acide dichlorosuccinique.

Quant aux alcools, leur estérification par acétylation a permis essentiellement la détection de chlorophénols et de dihydroxybenzènes chlorés [23].

Enfin, le MX a été également retrouvé [92,102] dans la fraction très acide de l'extrait étheré. La séparation, effectuée en H.P.L.C., a permis d'isoler à partir d'échantillons chlorés d'acides humiques plusieurs isomères du MX. Meier [100] explique par ailleurs, la stabilité de la mutagénicité observée par la possibilité d'interconversions entre ces isomères en fonction du pH et de la température.

Ceci a confirmé que le MX était formé durant la chloration des eaux par réaction du chlore sur les substances humiques aquatiques.

composés	concentrations en µg/ml
Chloroforme *	30
Trichloroacétonitrile *	1,1
2-Chloropropénal	< 0,05
1-Chloropropanol *	0,15
1,1-Dichloropropanol *	1
Chloroacétonitrile	0,01
Dichloroacétonitrile *	5,3
1,1,1-Trichloropropanone *	9,8
1,3-Dichloropropanone	0,15
1,1,3-Trichloropropanone	0,05
1,1,1,3-Tétrachloropropanone	0,05
1,1,3,3-Tétrachloropropanone *	2,6
Pentachloropropanone	7,2
Héxachlorocyclopentadiène	0,08
2,4,6-Trichlorophénol *	0,07
Héxachloroéthane *	0,04
Acide dichloroacétique *	17
Acide trichloroacétique *	54
3,3-Dichloropropénal	0,06
2,3,3-Trichloropropénal	0,035

* composés identifiés également dans les eaux de boisson chlorées.

Tableau 6 : Quantification de composés organochlorés dans les solutions d'acides humiques chlorées [60].
COT = 1 g/l, pH = 7, Cl₂/C = 1.

Pour conclure, il faut noter que l'ensemble de la bibliographie concernant les produits de la chloration de substances humiques et d'eaux de surface est essentiellement descriptive et ne fait pratiquement jamais l'objet de développement mécanistique. La comparaison entre les données bibliographiques précédentes et celles observées sur des composés simples pourra peut être permettre la confirmation de certains sites réactifs dans la structure des substances humiques.

III-3-3. MODES DE FORMATION DE PRODUITS AUTRES QUE LES T.H.M..

D'après l'étude bibliographique que nous avons effectuée, la formation de dérivés chlorés semble constituer l'aboutissement le plus fréquent du processus réactionnel de la chloration des eaux.

En effet, l'action prépondérante du chlore qui se trouve essentiellement sous forme HClO à pH neutre, sera une attaque électrophile des sites de plus forte densité électronique du carbone organique, et plus particulièrement pour les composés aromatiques [61,64].

Plusieurs travaux [61,70,104] montrent que la chloration des cycles aromatiques se fait par substitution électrophile et est d'autant plus importante et plus rapide que le composé possède des groupements activants. Ainsi, l'attaque initiale du chlore sur les composés phénoliques conduit à des chlorophénols ortho-et parasubstitués possédant des seuils de goût et d'odeur très bas. Ces composés pourront ensuite subir une oxydation pour donner des benzoquinones chlorées, des cyclohexanones chlorées ainsi que des produits aliphatiques résultant du clivage du cycle [105,106].

En ce qui concerne la rupture des cycles aromatiques, il permet, outre la formation de composés halogénés ayant deux à cinq atomes de carbone, la libération du chloroforme mais aussi d'acides dichloro-et trichloroacétiques couramment mis en évidence sur des molécules organiques telles que le résorci-

nol [61, 87, 98] et l'acide citrique [107] mais également lors de la chloration de solutions d'acides humiques [21, 23]. Des réactions d'hydroxylation déjà notées pour le phénol se produisent également pour l'aniline et peuvent se poursuivre par une réaction de condensation entre l'aniline et un intermédiaire réactionnel parahydroxylé pour aboutir à la formation d'indoaniline, produit non chloré en plus des chloroanilines formées par substitution [94].

La chloration peut également conduire à des réactions de décarboxylation fréquemment observées sur des acides carboxyliques et notamment sur des acides polyhydroxybenzoïques couramment identifiés dans les eaux [3] et conduisant à la formation rapide de chlorophénols [104].

Les réactions de décarboxylation concernent également l'halogénéation des acides aminés très souvent imbriqués dans les polymères d'acides humiques et fulviques.

Ainsi, depuis les travaux de Langheld [108] et ceux de Dakin [109], il a été établi que l'action du chlore actif sur un amino-acide pouvait conduire à l'aldéhyde ou au nitrile correspondant, après décomposition d'une chloramine organique. Par la suite, d'autres études [39, 40, 41, 110] ont montré que la nature des produits formés était en étroite relation avec le pH et le taux de chloration. Elles ont également montré que si l'agent halogénant était en excès, la décarboxylation aboutissait à la fin à l'aldéhyde et au nitrile mais avec une diminution de la proportion du nitrile par rapport à l'aldéhyde au fur et à mesure de l'augmentation du pH.

Une étude précédente que nous avons réalisée sur la chloration d'acides aminés [40] nous a permis de mettre en évidence que les produits de fin de réaction d'un acide aminé aliphatique tel que l'alanine étaient les chloramines, l'acétaldéhyde et l'acétonitrile.

Bien que le pH ait semblé influencer sur les proportions relatives de tous ces produits, le mécanisme proposé à l'issue de notre étude [40] suggérait que la chloration de l'alanine aboutissait très vite à la formation des chloramines et de l'acétaldéhyde puis à la combinaison de ce dernier avec les

monochloramines pour donner l'acétonitrile.

Ce mécanisme semble être valable pour plusieurs acides aminés à radical aliphatique puisque très récemment Alouini [41] aboutit aux mêmes conclusions concernant la valine.

Ceci explique par ailleurs la présence dans les eaux de boisson de nitriles et d'aldéhydes non halogénés [93].

Il faut cependant noter que l'acétonitrile et l'acétaldéhyde sont susceptibles de subir une halogénéation à pH basique dans le cas d'acides aminés aliphatiques [39].

Quant aux acides aminés possédant des cycles aromatiques, les mécanismes de chloration semblent plus complexes au vu des courbes de demande en chlore d'acides aminés que nous avons obtenues lors de la chloration de la phénylalanine et de la tyrosine [40].

La dégradation des chloraminés a semblé en effet nécessiter un fort taux de chlore, notamment dans le cas de la tyrosine pour laquelle il y aurait compétition entre la réaction précédente et une substitution électrophile sur le cycle que nous avons pu confirmer par l'identification de la chloro-3-tyrosine [40].

Ainsi, pour les acides aminés à radical aromatique il peut survenir une substitution sur le cycle [105], puis plusieurs étapes d'oxydation passant par l'ouverture du cycle et aboutissant à un aldéhyde et/ou un nitrile, qui, même à pH neutre seront susceptibles de subir une chloration et donner des dihaloacétonitriles et des dihaloacétaldéhydes. Ces derniers peuvent produire une petite quantité de T.H.M. par rupture hydrolytique [39].

Dans les eaux de surface, les mécanismes de chloration sont évidemment plus complexes du fait de la présence d'entités réagissant compétitivement avec la matière organique.

Des études [33, 61, 82] ont ainsi montré l'influence de l'ammoniaque sur la formation de composés organohalogénés et ont conclu que la catégorie de précurseurs que l'on peut rapprocher des substances humiques (résorcinol, phloroglucinol, dichloro-3,5-phénol) étaient capables de donner de bons rendements en chloroforme avant le Break-point alors qu'un

composé comme la chloropicrine apparaissait en faible quantité. Les mêmes résultats ont été observés sur des substances humiques chlorées.

Quant aux bromures, leur degré d'incorporation dans les différents composés halogénés serait lié à leur concentration dans les eaux [13]. Cependant, d'autres travaux [23] indiquent que la proportion relative des haloacétonitriles et halopropanes aux T.H.M. diminuent considérablement lorsque les bromures augmentent.

Enfin, de nombreux travaux [22 , 23 , 52 , 64 , 82 , 84] montrent le rôle et l'influence de facteurs tels que le pH, le temps de contact, le taux de chloration et la température sur les cinétiques des réactions de formation des organohalogénés, de même que sur la nature des produits obtenus.

III-4. CONCLUSION.

Au cours de ce chapitre, l'étude bibliographique nous a éclairé sur les sous-produits organiques résultant de la chloration d'eaux de surface. Les T.H.M., parmi lesquels le chloroforme est le composé majoritaire, ont été les premiers composés identifiés dans les eaux de boisson.

Cependant, ces composés volatils ne représentent qu'une faible proportion par rapport à la quantité d'organohalogénés formés au cours de la chloration. En effet, bien que beaucoup d'efforts restent à fournir pour l'isolation de nombreux composés polaires, réfractaires à l'identification, la fraction volatile pourrait représenter une part importante des organohalogénés totaux (T.O.X.).

Une brève récapitulation des composés organohalogénés les plus souvent cités en bibliographie est représentée ci-après:

T.H.M.*	$\text{CHCl}_3, \text{CHCl}_2\text{Br}, \text{CHClBr}_2, \text{CHBr}_3$
CHLOROPICRINE*	CCl_3NO_2
DIHALOACETONITRILES*	dichloroacétonitrile
HALOCETONES*	trichloroacétones

ACIDES CARBOXYLIQUES °	acide dichloroacétique acide trichloroacétique
AROMATIQUES DIVERS °	chlorophénols, chlororésorcinols, chloroanilines, purines et pirimidines chlorées, M.X.

(*) Composés volatils

(°) Composés non volatils

Par ailleurs, il a été prouvé que ces composés organohalogénés étaient formés au cours de l'étape de chloration des eaux, par réaction du chlore avec des précurseurs organiques présents dans les eaux de surface.

Cette étude bibliographique nous aura également permis de mettre en évidence un certain nombre de précurseurs de la réaction de formation des composés organohalogénés tels que les méthylcétones, le phénol et ses dérivés, les acides aminés, ... Mais la seule présence de ces composés à faibles teneurs dans les eaux naturelles et leurs rendements parfois limités à pH neutre, ne permettent pas d'expliquer la formation de la totalité des composés organohalogénés.

Par contre, les substances humiques qui constituent l'essentiel de la charge organique des eaux de surface et qui présentent dans leur structure de nombreux sites réactifs (résorcinol, phénol, acide aminé) peuvent être considérés comme les principaux précurseurs des composés organohalogénés. Ceci a d'ailleurs été confirmé par la similitude établie entre les produits obtenus lors de la chloration d'eaux de surface et ceux obtenus par chloration de substances humiques de commerce ou extraites d'eaux de surface.

Les conséquences de la présence des composés organohalogénés dans les eaux de boisson et les risques potentiels sur la santé humaine demeurent encore largement inconnus mais, de nombreuses études, dont les résultats seront présentés dans le chapitre suivant, indiquent déjà que de nombreux composés isolés pourraient présenter une toxicité importante.

CHAPITRE IV. TOXICITE DES SOUS-PRODUITS DE LA CHLORATION DES EAUX DE SURFACE.

IV-1. INTRODUCTION.

Pendant plus de soixante dix années, la chloration de l'eau était considérée comme un bienfait pour la santé publique compte tenu des résultats spectaculaires obtenus pour la régression des maladies à transmission hydrique. Mais comme nous l'avons déjà mentionné, il a été établi en 1974 qu'il y avait production de chloroforme et d'autres T.H.M. lors de la chloration des eaux de boisson. Des études ont ensuite conclu que le chloroforme était cancérigène et provoquait des tumeurs chez les animaux de laboratoire [18]. Depuis, de nombreux chercheurs se penchent sur les risques toxiques non seulement des T.H.M. mais aussi des composés non volatils. Ce sont en général des effets de toxicité chronique, à long terme, qui sont recherchés.

IV-2. NOTIONS SUCCINTES SUR LA TOXICITE CHRONIQUE.

IV-2-1. DEFINITION.

Cette forme de toxicité résulte d'expositions fréquentes et répétées, jusqu'à plusieurs années, pour qu'apparaissent des effets d'altérations souvent irréversibles mais qui n'aboutissent généralement pas à la mort, sauf dans la cancérogénèse [112].

Le type de composé que nous considérons agira principalement par sommation d'effets. La toxicité induite ne nécessite pas alors la survivance de ces produits dans l'organisme. Ils pourront être métabolisés et le métabolite final pourra se comporter comme un agent électrophile qui sera attiré par

les substances nucléophiles cellulaires avec lesquelles, il formera des liaisons covalentes [113].

IV-2-2. MUTAGENESE ET CANCEROGENESE.

D'après Miller [113], la mutagénicité d'un produit se manifesterait, en effet, sous forme d'agents électrophiles ou radicalaires attaquant une molécule d'ADN au niveau d'une base purique ou pyrimidique.

Les effets mutagènes se traduiront alors par une perturbation du code génétique, altérations de codons et possibilité de rupture de chaînes de l'ADN [112].

Si les lésions touchent les cellules somatiques, le processus carcinogène est enclenché. Il en résulte alors une perte de spécialisation des cellules affectées qui se mettent à proliférer de façon anarchique.

De plus, il faut noter que le pouvoir mutagène d'un produit peut être corrélé à 90% des cas au pouvoir cancérigène de ce même produit [112].

IV-2-3. TESTS DE MUTAGENESE ET CANCEROGENESE.

Afin d'appréhender l'impact de la substance toxique sur l'homme, des tests sur des bactéries, des cellules et sur des mammifères (les rongeurs en général) sont réalisés.

Pour les tests de mutagénèse, on utilise le produit brut et le produit activé par une fraction S9 (microsomes hépatiques où se situe l'activité enzymatique et qui sert à activer le métabolisme du produit).

Le test d'Ames, mis au point en 1975, est le plus utilisé et consiste à observer l'activité mutagène sur des souches auxotrophes de la bactérie *Salmonella Typhimurium* [22, 23, 60, 114].

D'autres tests complètent souvent l'étude tels le test de "Mutation Chromosomique" qui consiste à observer les lésions des chromosomes ou encore le test "d'Analyse de Métaphase"

qui peut se faire in vitro sur cellules de Hamster chinois ou in vivo sur mammifères [112 ,114] .

Pour les tests de cancérogénèse, les tests in vivo sur mammifères sont plus crédibles bien qu'il y ait un certain pourcentage d'animaux qui fassent des tumeurs spontanées. Ces essais sont menés sur une longue période (environ deux ans pour les rongeurs). A sa mort, chaque animal est livré à un examen anatomopathologique.

A cause de la longueur de l'expérience, on utilise des promoteurs qui accélèrent le processus [18 , 42 , 115] .

IV-3. EFFETS TOXIQUES DES SOUS-PRODUITS DE LA CHLORATION.

Les tests employés varient de l'essai Salmonella / micrososome pour les mutagènes chimiques aux études chroniques sur rongeurs.

Les recherches ont commencé par examiner les mélanges des composés organiques extraits des eaux de boisson [22 ,115 , 116] .

Dans tous les cas, une activité mutagène et/ou cancérigène a été détectée dans les eaux traitées par le chlore. Mais, dans un mélange aussi complexe, il est difficile de prévoir lesquels des composés présents produisent ces effets. Est-ce un seul composé, une classe de composés ou des effets synergiques du mélange ?

IV-3-1. PROPRIETES DES COMPOSES MUTAGENES IDENTIFIES.

La chloration des substances humiques semble constituer la plus grande source de mutagénicité dans les eaux de boisson.

En effet, des travaux récents [22 , 23 , 60 , 116] ont montré qu'aussi bien le matériel humique commercial que celui isolé des eaux de surface produisait par chloration des produits mutagènes à action directe.

Un fractionnement par ultrafiltration du matériel humique chloré suggère que la majorité de l'activité mutagène se

située dans la fraction inférieure à 500 u.m.a. [42]. Les composés mutagènes produits par la chloration de substances humiques seraient pour la plupart non volatils, thermolabiles et se dégraderaient rapidement pour des pH basiques [22, 23, 42, 60].

Par ailleurs, en utilisant une extraction liquide-liquide, il a été montré [23, 60] que l'éther retenait près de 100% de la mutagénicité présente dans la solution alors que le dichlorométhane n'en retenait que 40%. Ceci suggère que les composés extraits par l'éther, c'est à dire les composés polaires avec des groupements fonctionnels oxugénés (hydroxyles, carbonyles, ...) seraient responsables de l'augmentation de l'activité mutagène.

Pour un certain nombre de composés organochlorés (en particulier les propanones et les propénals chlorés), la position du chlore substituant s'est révélée être un important facteur de la mutagénicité [60].

Mais dans beaucoup d'études [23, 42, 60], les composés mutagènes quantifiés ne représentent qu'une part insignifiante (5 à 10%) de la mutagénicité totale observée sur l'échantillon. En fait, environ 70% de l'activité mutagène serait associée aux composés très acides pour la plupart non volatils [117]. Ceci s'est trouvé confirmé par le fait que les concentrés sur résine macroréticulaire d'échantillons d'eaux chlorées étaient 7 à 8 fois plus mutagènes à pH égal à 2 qu'à pH égal à 8 [117].

Les hydroxy-furanones chlorées, malgré les faibles taux de MX relevés dans les eaux de boisson, contribuent d'une manière significative à la mutagénicité observée sur les concentrés d'échantillons (15 à 34%) [100, 102]. Ainsi, il a été récemment prouvé que le MX provoquait des aberrations chromosomiques dans les cellules d'ovaire de Hamster chinois [102]. De plus, le MX, dont la demi-vie a été évaluée à 4,6 jours [100] est susceptible de persister dans les systèmes de distribution après chloration de l'eau.

Par ailleurs, la présence de bromures peut notablement influencer sur l'importance de la mutagénicité. Meier [60] indique que

l'activité mutagène d'une solution d'acide humique chlorée augmentait avec l'addition de bromures jusqu'à un rapport molaire bromures/chlore égal à 0,1. Ceci peut être expliqué par le fait que les dérivés organobromés formés seraient plus mutagènes que les dérivés organochlorés correspondants. Pereira [19] confirme ce phénomène en établissant que le dichlorobromométhane, le dibromochlorométhane et le bromoforme présentaient une mutagénicité au cours du test d'Ames alors que le chloroforme est apparu non mutagène.

IV-3-2. RISQUES CARCINOGENES.

Parmi les composés organohalogénés, susceptibles de se former lors de la chloration des eaux, le chloroforme fut l'un des premiers composés testé sur des souris, des rats et des singes pour lesquels le profil métabolique du chloroforme est similaire qualitativement à celui de l'être humain. Il a été montré [18] que le chloroforme était rapidement absorbé et métabolisé en dioxyde de carbone, en ions chlorures et en d'autres métabolites non identifiés.

Les réponses de mammifères à une exposition prolongée incluent une hépatotoxicité, une néphrotoxicité et une carcinogénicité. Par la suite, d'autres études [115, 118] mirent en évidence les propriétés cancérigènes d'échantillons d'eaux chlorées. En injectant les concentrés d'échantillons d'eaux chlorées à des souris, Bull [115] avait observé l'apparition d'un grand nombre de tumeurs et des lésions de la peau au bout d'un temps assez court.

Ainsi, la cancérogénicité des produits de la chloration a été mise en évidence à plusieurs reprises sur des animaux mais elle est seulement suspectée chez l'homme.

En effet, des études épidémiologiques [118] basées sur le suivi des taux en chloroforme, concluent à une relation avec les risques du cancer rectal, du colon et de la vessie en utilisant essentiellement des associations géographiques. Mais, ces études se heurtent souvent à plusieurs problèmes qui sont la mobilité de la population, le manque de données sur les quantités ingérées, la difficulté de contrôler tous les autres

paramètres pouvant interférer (tabac, alcool, régime alimentaire) et surtout la période de latence de 20 à 40 ans que requiert le développement de la plupart des cancers [119].

IV-4. CONCLUSION.

Il apparaît donc que la mutagénicité observée sur les eaux de boisson chlorées est essentiellement produite par la réaction du chlore avec les substances humiques aquatiques.

Les composés mutagènes qui en résultent seraient principalement non volatils et caractérisés par un poids moléculaire bas.

Les composés polaires et notamment acides seraient responsables d'une partie considérable de l'activité mutagène mais seulement une faible fraction des composés mutagènes est à ce jour identifiée.

Cependant, la mutagénicité observée sur les mélanges de composés incite à penser qu'une exposition prolongée, chronique, peut présenter des risques non négligeables pour la santé.

Quant aux effets cancérigènes, ils semblent concerner essentiellement les composés volatils et notamment le chloroforme. Mais bien qu'ils aient été établis sur des animaux de laboratoire, il semble difficile de se prononcer sur l'importance du risque pour la santé humaine, compte tenu de l'insuffisance de données épidémiologiques.

CONCLUSION A LA PREMIERE PARTIE.

Nous avons présenté au cours de cette étude bibliographique les principaux résultats de travaux concernant la chloration des eaux de surface à potabiliser en nous intéressant plus particulièrement à l'incidence de cette étape de traitement sur la formation de sous-produits de la chloration.

Les principales observations que nous pouvons dégager de ces travaux sont les suivantes :

- la composition des eaux de surface est complexe et diversifiée et il faut prendre en compte non seulement la micropollution organique mais également des composantes minérales telles que NH_4^+ et Br^- dont l'impact dans le domaine de la chloration est important.

- la charge organique des eaux de surface regroupe diverses classes de composés mais la plus remarquable est celle des substances humiques, macromolécules polyaromatiques naturelles, dont les teneurs peuvent atteindre plusieurs milligrammes par litre.

- le chlore, introduit en début de traitement et/ou en postchloration, présente en parallèle de son pouvoir désinfectant, une capacité d'oxydation des matières réductrices de l'eau en donnant lieu à des réactions compétitives entre les composés minéraux (surtout NH_4^+ et Br^-) et les composés organiques.

- les substances organiques les plus réactives vis à vis du chlore et présentant de fortes demandes en chlore sont les composés aromatiques substitués par des groupements activateurs, les acides aminés et surtout les substances humiques.

- le chlore réagit sur ces molécules par des réactions de substitution, d'oxydation, d'hydroxylation, de décarboxylation en entraînant la modification de la structure de ces molécules organiques et en conduisant à la formation de dé-

rivés essentiellement organohalogénés (volatils et non volatils)..

- les précurseurs potentiels des composés organohalogénés sont les substances humiques pour lesquelles des études de dégradation chimique ont montré la présence de molécules simples (phénol, résorcinol, méthylcétones, acides aminés, ...) dans leur structure.

- parmi les composés organohalogénés volatils, les T.H.M. dont le prototype est le chloroforme, et qui sont les plus facilement analysables à l'heure actuelle, ont été les premiers détectés dans les eaux de boisson ayant subi une chloration.

- la fraction non volatile est constituée essentiellement de composés acides tels que les acides dichloro- et trichloroacétique, et de composés phénoliques (chlorophénols, chlororésorcinols, ...) et qui est plus difficilement détectable par les méthodes courantes d'analyse en chromatographie.

- les teneurs de ces composés organohalogénés sont très variables dans les eaux de boisson mais même à des taux très faibles, la plupart d'entre eux présentent une activité mutagène ou cancérigène.

- les effets mutagènes et cancérigènes, bien que non encore clairement établis, sont susceptibles d'affecter l'être humain.

Au vu de tous ces éléments et étant donné la complexité des phénomènes observés, la seconde partie de notre travail a pour but de vérifier le comportement de différentes classes de composés organiques en présence de chlore et notamment leur rôle de précurseur de T.H.M..

Les autres catégories d'organohalogénés feront l'objet d'une étude moins détaillée en utilisant un paramètre global (T.O.X).

Compte tenu de la complexité de la matrice organique des eaux, l'étude de l'évolution des composés au niveau des étapes

de chloration est difficile.

Nous allons donc, dans un premier temps, étudier en laboratoire, le comportement de solutions synthétiques de composés organiques (molécules simples et substances humiques) soumises à la chloration sous des conditions contrôlées. L'utilisation de solutions synthétiques nous permettra également d'évaluer individuellement l'influence de différents paramètres tels que le pH, le temps de contact avec le chlore et la dose de chlore introduit.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CHLORATION

DE COMPOSES ORGANIQUES EN SOLUTIONS

SYNTHETIQUES

INTRODUCTION A LA DEUXIEME PARTIE.

La seconde partie de notre travail a pour objectif d'étudier expérimentalement les effets de la chloration sur certaines classes de composés organiques susceptibles de se trouver dans les eaux de surface à potabiliser. Compte tenu de l'étude bibliographique précédente, les composés considérés sont les substances humiques et des molécules organiques simples pouvant constituer des sites structuraux des substances humiques (benzènes et phénols substitués, acides aminés, composés aliphatiques divers).

L'approche du mécanisme de chloration sur les substances humiques n'est pas possible directement étant donné le manque d'informations sur la structure de ces substances. Il nous semble donc plus indiqué de mener la première étape de l'étude sur les molécules simples citées précédemment afin de déterminer les structures capables de présenter une grande réactivité vis à vis du chlore et de produire les plus grandes proportions en chloroforme. Nous pourrons ensuite comparer les résultats obtenus avec les déterminations réalisées sur les substances humiques.

Dans un premier temps, l'étude a porté sur la chloration en solutions synthétiques diluées de molécules simples aliphatiques, aromatiques et à fonction azotée afin de comparer leurs potentiels de consommation en chlore (demandes en chlore) et de formation du chloroforme (rendement en CHCl_3) pour des conditions opératoires données.

Nous avons ensuite examiné l'influence des paramètres réactionnels :

- pH
- dose de chlore
- temps de contact

sur l'évolution de la réactivité vis à vis du chlore pour les composés les plus réactifs (composés aromatiques substitués).

L'étude s'est poursuivie par la chloration de solutions synthétiques de substances humiques extraites d'une eau de surface (acide fulvique) et de substances humiques du commerce (acide humique FLUKA).

Après avoir déterminé quelques caractéristiques chimiques et structurales de ces substances, nous avons étudié l'action du chlore sur ces substances.

L'étude a porté principalement sur l'acide fulvique à cause de sa grande solubilité dans l'eau qui simplifie les études de laboratoire et parcequ'il présente toujours la fraction la plus importante (80 à 85%) du matériel humique aquatique [3 , 23 , 52]. Il a donc fait l'objet d'une étude concernant l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur :

- la formation des T.H.M.
- la formation des T.O.X.
- l'évolution de l'aromaticité.

Au cours de chaque chapitre, nous présenterons successivement:

- les méthodes expérimentales mises en oeuvre.
- les résultats.
- une discussion de ces résultats.

CHAPITRE I : REACTIVITE DU CHLORE VIS A VIS DE QUELQUES CLASSES DE COMPOSES ORGANIQUES SIMPLES.

I-1. INTRODUCTION.

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons de déterminer la consommation maximale en chlore ainsi que la production maximale en chloroforme pour différentes molécules organiques modèles et pour des conditions expérimentales données :

- pH neutre.
- dose de chlore exprimée par le rapport molaire $r = \text{moles de chlore introduit} / \text{moles de composé} = 20$.
- temps de contact de 24 heures, suffisamment long pour que la réaction soit achevée.

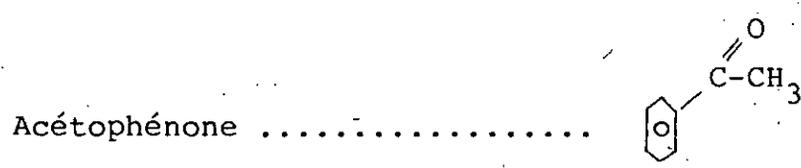
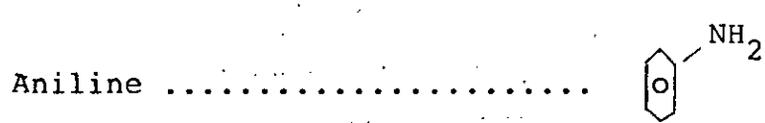
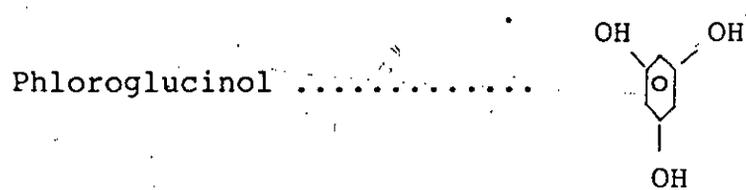
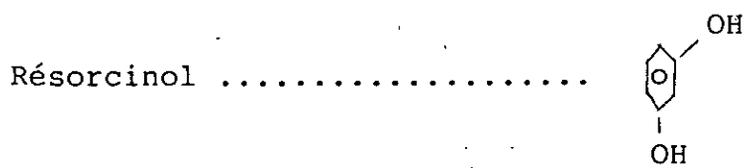
L'ensemble des molécules étudiées englobe aussi bien des composés aliphatiques que des composés aromatiques et présentant dans leur structure des groupements fonctionnels particuliers (-OH, -NH₂, -COCH₃, -COOH) de telle manière que ces composés soient suffisamment représentatifs de la structure des substances humiques.

Les composés-test choisis sont :

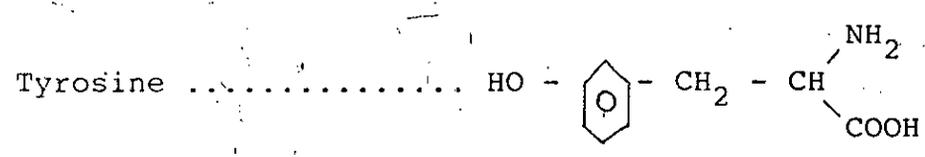
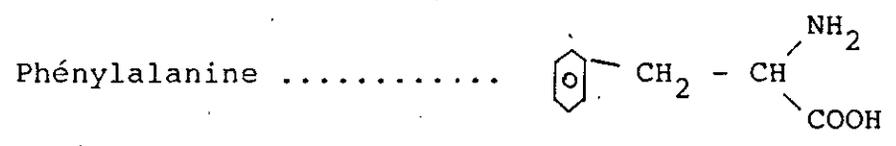
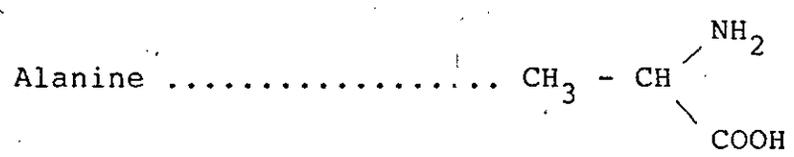
- composés aliphatiques hydrocarbonés



- composés aromatiques substitués



- acides aminés



I-2. PROCEDURE EXPERIMENTALE.

I-2-1. PREPARATION DES SOLUTIONS.

L'eau distillée utilisée tout au long de cette étude a une résistivité de 6.10^5 à $18.10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ et un pH compris entre 6,3 et 6,8.

Toute la verrerie est soigneusement lavée au mélange sulfochromique, rincée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à 110°C .

Tous les réactifs ont été choisis aussi purs que possible.

a) Solutions de composés organiques modèles.

Les solutions synthétiques des produits testés sont préparées à des concentrations molaires de 10^{-4} à 10^{-5} mole/litre, en milieu tamponné à $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ (tampon phosphates H_2KPO_4 , HNa_2PO_4 [120], de force ionique $\mu = 10^{-2}$ mole par litre). Ces solutions moyennement concentrées sont suffisamment diluées pour nous aider à interpréter les phénomènes observés sur les eaux naturelles tout en étant adaptées aux techniques analytiques utilisées. Pour chaque composé, une solution mère de 100 mg/l est préparée.

b) Solutions de chlore.

Les solutions de chlore utilisées sont des solutions diluées d'hypochlorite de sodium (eau de Javel) que nous dosons avant chaque emploi. Ce dosage est effectué à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium N/10 pour les solutions concentrées en chlore et N/100 pour les faibles concentrations en chlore.

c) Solutions de T.H.M..

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage servant à la mesure des trihalométhanes, une solution mère des produits étalons de chaque T.H.M. (produit Merck) est préparée dans du méthanol puis diluée à 1/100 dans de l'eau distillée. Les dilutions suivantes, toujours dans de l'eau distillée, doivent être effectuées avant chaque série de mesures. Un exemple de gamme d'étalons est donné dans le tableau 7.

Les T.H.M. répondent différemment en capture d'électrons aussi est-il souhaitable de prendre des gammes de concentrations différentes pour chacun. Le choix des dilutions dépend de la gamme de concentrations des échantillons à analyser [80].

I-2-2. CHLORATIONS.

Les chlorations des composés organiques sont réalisées par ajout de microquantités de chlore à 100 ml d'échantillon.

Après agitation, les fioles contenant les solutions chlorées sont maintenues dans l'obscurité pour un temps déterminé (24 heures)..

Le dosage du chlore résiduel est réalisé sur l'échantillon. Pour le dosage du chloroforme, la réaction est arrêtée par addition de thiosulfate de sodium (2 moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour 1 mole de chlore introduit [33 , 64]).

Les conditions expérimentales pour la détermination des consommations en chlore et de la production en chloroforme sont résumées dans le tableau 8.

	CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	
	1470 g/l	1930 g/l	2450 g/l	2890 g/l	masse volumique
solution mère (A) 500 ml	100 μl	25 μl	5 μl	50 μl	dans le méthanol
	294 mg/l	96,5 mg/l	24,5 mg/l	144,5 mg/l	concentration dans le méthanol
B	Dilution au 1/100 dans l'eau distillée				
	2940 $\mu\text{g/l}$	965 $\mu\text{g/l}$	245 $\mu\text{g/l}$	1445 $\mu\text{g/l}$	concentration dans l'eau
Dilutions de la solution B					
10/100	294 $\mu\text{g/l}$	96,5 $\mu\text{g/l}$	24,5 $\mu\text{g/l}$	144,5 $\mu\text{g/l}$	concentration dans l'eau
4/100	117,6 $\mu\text{g/l}$	38,6 $\mu\text{g/l}$	9,8 $\mu\text{g/l}$	57,8 $\mu\text{g/l}$	concentration dans l'eau
2/100	58,8 $\mu\text{g/l}$	19,3 $\mu\text{g/l}$	4,9 $\mu\text{g/l}$	28,9 $\mu\text{g/l}$	concentration dans l'eau
1/100	29,4 $\mu\text{g/l}$	9,65 $\mu\text{g/l}$	2,45 $\mu\text{g/l}$	14,45 $\mu\text{g/l}$	concentration dans l'eau

Tableau 7: Exemple de gamme d'étalons pour la mesure des T.H.M .

composé	concentration initiale en 10^5 mole / litre	chlore introduit (mg Cl_2 / l.)
Acétone	1,72	24,42
Acide acétique	1,66	23,66
Ethanol	2,22	31,55
Phénol	1,06	15,05
Résorcinol	0,909	12,91
Phloroglucinol	1,58	22,51
Aniline	1,02	14,48
Acétophénone	0,907	12,88
Alanine	1,12	15,96
Phénylalanine	1,21	17,21
Tyrosine	1,10	15,62

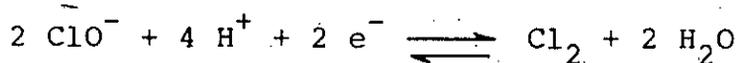
Tableau 8: Conditions expérimentales pour la détermination des demandes en chlore et la production de chloroforme. $r = 20$, temps = 24 heures, pH = $7,0 \pm 0,1$ (tampon phosphates), $N_{Na_2S_2O_3} = 0,01 N$, volume dosé = 100 ml.

I-2-3. DOSAGE DU CHLORE RESIDUEL.

La consommation en chlore est déduite de la mesure du chlore résiduel, par la méthode iodométrique [48].

Cette méthode, qui implique un pH acide (par ajout d'acide acétique glacial), permet le dosage du chlore sous forme Cl_2 . Les résultats correspondent donc à des équivalents oxydants (HClO , ClO^-) que l'on exprime en $\text{mg Cl}_2/\text{l}$.

L'expression des résultats est fondée sur la réaction suivante [10] :



où une solution normale contient une demi-mole de chlore Cl_2 par litre. Le chlore résiduel est calculé par :

$$\text{Cl}_2 \text{ (mg/l)} = 35,5 \cdot 10^3 \cdot [N_1 \cdot V_1 / V_2]$$

N_1 : normalité du thiosulfate de sodium en équivalent gramme par litre.

V_1 : volume de thiosulfate correspondant à la disparition de la coloration.

V_2 : volume d'échantillon chloré dosé.

I-2-4. DOSAGE DES T.H.M..

Pour les composés simples étudiés dans le présent chapitre (chapitre I) et le suivant (chapitre II), seul le chloroforme parmi les T.H.M. est susceptible de se former. Cependant, tous les trihalométhanes peuvent être analysés par le même procédé.

Les mesures ont été effectuées par la méthode de l'espace de tête statique ou " Head-Space " dont le principe a été

énoncé au cours de l'étude bibliographique (cf. III-2-1.). On introduit 100 µl d'échantillon dans chaque flacon fixant ainsi le même rapport volume d'échantillon liquide/volume d'air.

Les flacons en verre et équipés de bouchons pénicilline sont sertis pour éviter la volatilisation du chloroforme. Dans des conditions spécifiques (récipient hermétique) il s'établit un équilibre entre les composés volatils liquides et la phase gazeuse, qui dépend de la température, de la durée du conditionnement et de la pression.

Les flacons sont alors placés dans l'appareil de l'espace de tête automatique (Appareil "Head-Space" STANG DANI 395), durant 30 minutes à 40°C. Cet appareil est composé :

- d'un bain d'huile silicone thermostaté garni d'un carrousel de 24 flacons.
- d'un microprocesseur qui gère l'ensemble des opérations, à savoir : la température du bain, le temps de préconditionnement, le nombre d'injections par flacon, le mode de prélèvement de la phase gazeuse avec ou sans pressurisation du flacon.

La phase gazeuse est prélevée à l'aide d'une boucle calibrée et injectée dans le chromatographe en phase gazeuse (PACKARD 438 S) grâce à la ligne de transfert plongée dans l'injection du chromatographe.

L'analyse a été réalisée en utilisant une colonne capillaire SE 30 et un détecteur à capture d'électrons (Source ⁶³Ni).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Températures :
- Four 50°C
 - Détecteur 300°C
 - Injecteur 250°C

Gaz vecteur : Azote R, débit 25 ml/min.

La quantification a été faite après étalonnage préalable de solutions étalons de T.H.M. préparées et analysées dans les mêmes conditions que les échantillons.

La figure 3 représente une courbe d'étalonnage issue d'un ajustement linéaire des différents points obtenus (méthode des moindres carrés) pour la mesure du taux de chloroforme. Il est à noter que l'étalonnage doit être renouvelé avant chaque série d'analyses.

I-2-5. PRÉCISION DES MESURES.

I-2-5-1. MESURE DE LA DEMANDE EN CHLORE.

La demande en chlore D d'un composé est déterminée par :

$$D = \frac{\text{Moles de Cl}_2 \text{ consommé}}{\text{Moles de produit initial}} = \frac{[\text{Cl}_2 \text{ cons.}]}{[\text{P}_0]}$$

$$[\text{Cl}_2 \text{ cons.}] = [\text{Cl}_2 \text{ introduit}] - [\text{Cl}_2 \text{ résiduel}]$$

ou bien :

$$[\text{Cl}_2 \text{ cons.}] = \frac{\text{masse Cl}_2 \text{ int.} - \text{masse Cl}_2 \text{ rés.}}{71 \cdot 10^3}$$

avec : $\text{masse Cl}_2 \text{ rés.} = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \times 35,5 \cdot 10^3$ (cf. I-2-3.)

conditions que les échan
 finalement :
 la figure 3 représente une cou
 ajustement linéaire des différen
 (méthode des moindres carrés) pour la m
 à noter que l'étalonnage
 avant chaque série d'analyses.

$$[\text{Cl}_2 \text{ cons.}] = \frac{\text{masse Cl}_2 \text{ int.} - \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \times 35,5 \cdot 10^3}{71 \cdot 10^3} \times [\text{P}_0] \quad (1)$$

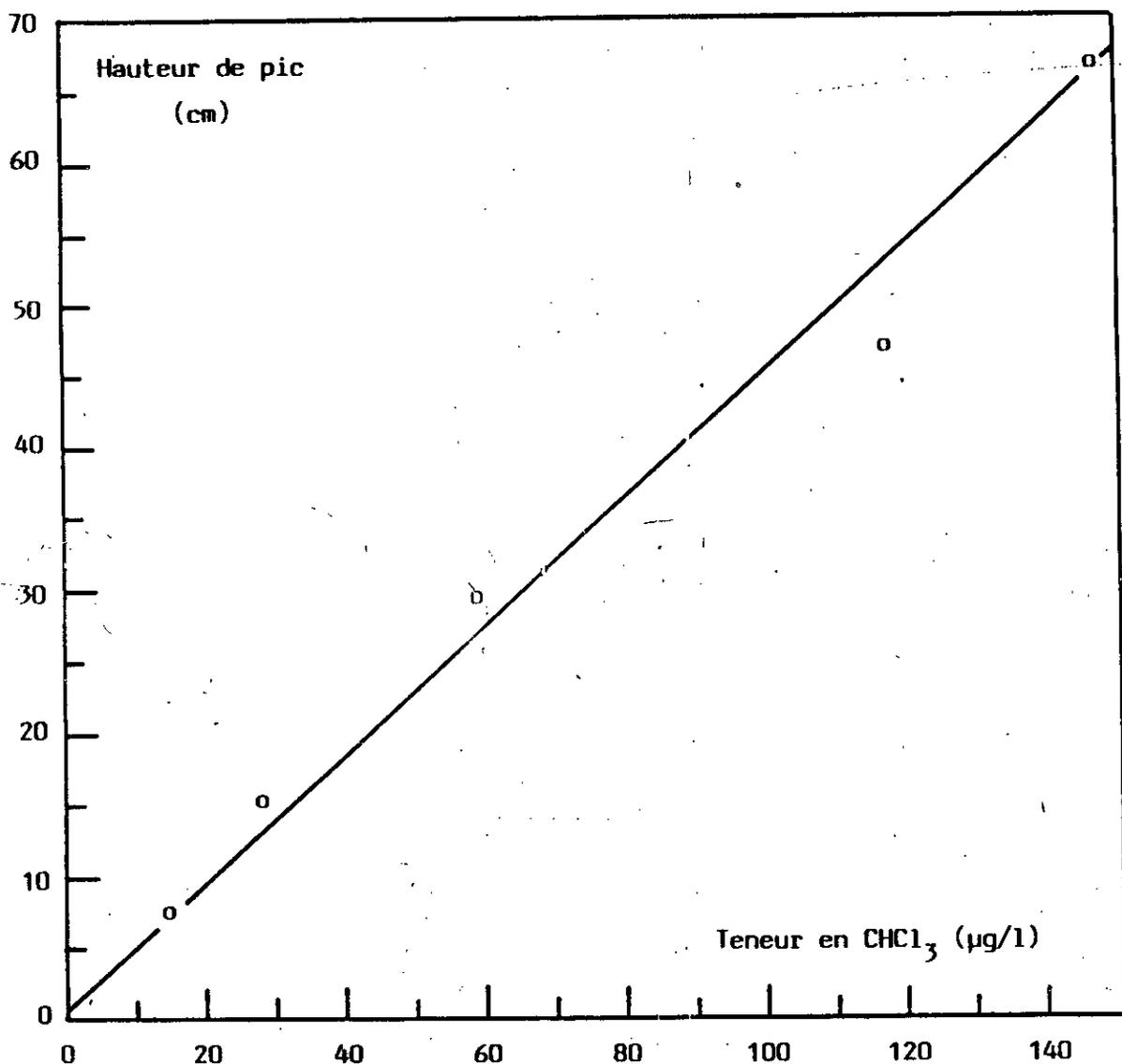


Figure 3 : Courbe d'étalonnage pour la mesure des teneurs en CHCl₃ formé.

(o) points expérimentaux.

(—) droite d'ajustement (méthode des moindres carrés).

Coefficient de corrélation $r = 0,9976$.

Le calcul de la demande en chlore D étant basé sur la mesure du volume V_1 , une erreur ΔV_1 entraînera une erreur ΔD exprimée par :

$$D \pm \Delta D = \frac{\text{masse Cl}_2 \text{ int.} - \frac{N_1 \cdot (V_1 \pm \Delta V_1)}{V_2} \times 35,5 \cdot 10^3}{71 \cdot 10^3 \times [P_0]}$$

soit :

$$\Delta D = \frac{1}{71 \cdot 10^3 \times [P_0]} \times \frac{N_1 \cdot \Delta V_1}{V_2} \times 35,5 \cdot 10^3 \quad (2)$$

Afin de vérifier cette relation, nous avons effectué un calcul statistique pour estimer la dispersion des résultats de la mesure des volumes V_1 ainsi que des demandes en chlore D correspondantes à chaque composé.

On rappelle les relations suivantes [121] :

Moyenne	$\bar{x} = (\sum x_i) / n$
	x_i désigne les valeurs mesurées et n le nombre de mesures.
Ecart-type	$\sigma = \left[\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1} \right]^{1/2}$

ce paramètre caractérise la dispersion des résultats ou encore la fidélité de la méthode de mesure.

Un exemple de calcul pour le résorcinol est présenté ci-après :

V_1 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	2,25	2,30	2,25	2,35	2,30
D [Cl_2 cons.]/[P_o]	7,627	7,352	7,627	7,077	7,352

$$\sigma_{V_1} = 0,0418 \text{ ml} , \quad V_1 \text{ moy.} = 2,29 \text{ ml} , \quad \sigma_D = 0,230 ,$$

$$D \text{ moy.} = 7,407$$

Nous pouvons alors constater que si nous estimons l'erreur ΔV_1 par σ_{V_1} la relation (2) est vérifiée : $\Delta D = \sigma_D$. La relation (2) nous permet ainsi de constater que l'erreur absolue commise sur la demande en chlore D dépendra d'une part de l'erreur commise sur le volume V_1 de thiosulfate de sodium mais aussi des conditions opératoires ($N_1, V_2, [P_o]$). Au cours de nos essais, la normalité du thiosulfate N_1 et le volume d'échantillon dosé V_2 sont maintenus constants lors de la chloration de tous les composés étudiés. Mais la concentration initiale du produit [P_o] varie légèrement selon le composé, bien qu'étant du même ordre de grandeur. Il faut cependant signaler que plus la dilution est importante et plus l'erreur augmente.

Quant aux erreurs relatives, si nous les estimons par $\Delta D/D = \sigma_D/D_{\text{moy.}}$, elles seront d'autant plus faibles que les composés présentent de fortes demandes en chlore.

Pour les composés à fortes demandes en chlore D, l'erreur relative se situe entre 3 et 5%. Par contre, pour les composés qui présentent une plus faible demande en chlore, elle peut atteindre 20%.

I-2-5-2. MESURE DU TAUX EN CHLOROFORME.

Nous déterminerons la dispersion des concentrations en CHCl_3 des points expérimentaux par rapport

à la droite de régression (figure 3). Chaque point représenté correspond à la moyenne de 5 valeurs expérimentales. La précision de l'ajustement est donnée par :

$$\sigma \% = (\sigma' / \bar{x}) . 100$$

avec :

$$\bar{x} = (\sum x_i) / n$$

$\sigma' = \sigma / (n)^{\frac{1}{2}}$ écart-type sur la distribution des moyennes des points.

$$\sigma = [\frac{\sum (x_i - x_j)^2}{n}]^{\frac{1}{2}}$$

x_i est la valeur observée.

x_j est la valeur calculée par ajustement.

A partir des hauteurs de pics obtenus expérimentalement, nous déterminons par lecture sur la droite de régression les valeurs des concentrations x_j en chloroforme et nous les comparons aux valeurs x_i .

Nous obtenons alors les résultats suivants :

x_i	14,70	29,40	58,80	117,60	147
x_j	15,17	32,82	64,15	103,55	148,75

$$\sigma = 6,943 \mu\text{g/l}$$

$$\sigma' = 3,105 \mu\text{g/l}$$

$\sigma \% = 4,22$ cette valeur représente donc la dispersion moyenne des points expérimentaux.

I-3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

I-3-1. CONSOMMATION EN CHLORE.

Le tableau 9 résume les résultats obtenus pour la détermination de la consommation-maximale en chlore (ou demande en chlore) des composés organiques simples présentés en introduction de ce chapitre (cf. I-1.).

La demande en chlore D est exprimée en moles de chlore consommé par mole de composé afin de faciliter la comparaison entre les réactivités vis à vis du chlore des différents composés organiques modèles.

La grandeur D est déterminée sur la base des calculs présentés précédemment (cf. I-2-5-1.). Les résultats obtenus montrent que les composés aliphatiques non azotés étudiés présentent des demandes en chlore dérisoires, quasiment nulles.

Par contre, les composés aromatiques (exceptée l'acétophénone) présentent des demandes en chlore importantes, supérieures à 7 moles de Cl_2 par mole de composé. Quant aux acides aminés, les valeurs de D se situent entre celles des deux catégories précitées, sauf pour la tyrosine qui présente la plus forte demande en chlore.

I-3-2. FORMATION DU CHLOROFORME.

Le tableau 10 rapporte les résultats concernant les productions maximales en chloroforme des différents composés testés.

Les concentrations de chloroforme sont exprimées en microgrammes par litre et sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage (figure 3).

Afin d'établir une comparaison entre les différents composés, nous avons exprimé cette formation de chloroforme par le rendement molaire (R) en CHCl_3 en considérant que :

$$R = 100. [\text{CHCl}_3] / [P_0]$$

composé	V ₁ moyen de Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	Cl ₂ résiduel (mg/l)	demande en chlore D
Acétone	6,86	24,35	0,057
Acide acétique	6,65	23,61	0,042
Ethanol	8,87	31,52	0,019
Phénol	2,20	7,83	9,59
Résorcinol	2,29	8,13	7,41
Phloroglucinol	3,43	12,18	9,21
Aniline	2,37	3,41	8,38
Acétophénone	3,50	12,43	0,70
Alanine	4,00	14,20	2,21
Phénylalanine	4,27	15,15	2,40
tyrosine	1,89	6,71	11,41

Tableau 9 : Demandes en chlore des différents composés organiques testés.
r=20, temps=24 heures, pH=7,0 ± 0,1(tampon phosphates).

composé	hauteur de pic (cm)	CHCl ₃ (µg/l)	Rendement R %
Acétone	7,95	16,5	0,8
Acide acétique	0,89	< 1	< 0,1
Ethanol	0,73	< 1	< 0,1
Phénol	11,77	25,08	1,98
Résorcinol	43,80 *	968,90 °	89,20
Phloroglucinol	77,47 *	1723,80 °	91,30
Aniline	56,05	124,33	10,20
Acétophénone	58,59	130,06	12,00
Alanine	0,68	< 1	< 0,1
Phénylalanine	0,73	< 1	< 0,1
Tyrosine	7,33	15,12	1,15

Tableau 10 : Production de CHCl₃ par chloration de différents composés organiques simples.
r=20, temps=24 heures, pH= 7,0 ± 0,1 (tampon phosphates).

(*) dilué au 1/10.

(°) non dilué.

Il faut noter que dans le cas du résorcinol et du phloroglucinol, nous avons dû procéder à une dilution au 1/10 de l'échantillon chloré avant la mesure du chloroforme, afin de rester dans le domaine de linéarité de la courbe d'étalonnage.

Les résultats obtenus montrent que le résorcinol et le phloroglucinol présentent d'importants rendements en CHCl_3 (environ 90%), suivis par l'aniline et l'acétophénone (10 à 12%) puis la tyrosine et l'acétone.

Quant aux autres composés, les valeurs des concentrations en CHCl_3 sont inférieures au seuil de détection ($< 1 \mu\text{g/l}$).

I-4. DISCUSSION DES RESULTATS - CONCLUSION.

Au vu des résultats obtenus, il apparaît que les composés aliphatiques ne présentent qu'une réactivité minime vis à vis du chlore.

Parmi les composés aromatiques substitués, ceux possédant des groupements activants $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ (phénols, aniline) conduisent à des consommations importantes en chlore.

Les acides aminés semblent également constituer une classe réactive vis à vis du chlore, du fait de la présence de leur groupement fonctionnel azoté. En particulier, la tyrosine présente une très grande réactivité expliquée par l'activation du cycle par un groupement $-\text{OH}$.

Par ailleurs, ces résultats montrent également que parmi les composés organiques modèles réactifs vis à vis du chlore, trois catégories sont à distinguer :

- les composés donnant une forte production en chloroforme (environ 90% pour les métapolyhydroxybenzènes), composés que l'on pourra considérer comme précurseurs de la réaction haloforme.

- les composés menant à une production faible de chloroforme (rendement excédant rarement 10%) comme le phénol, l'aniline et les méthylcétones (acétone, acétophénone).

- les composés ne présentant aucun risque de formation de trihalométhanes en milieu neutre (acides aminés).

Nos résultats confirment donc les travaux de plusieurs auteurs [61 , 64 , 87 , 88] et mettent en évidence les différences de réactivité des composés organiques simples lors de la chloration en solution aqueuse, à pH neutre.

De plus, en exprimant le pourcentage formé ($X=3R/D$) du chlore consommé se retrouvant dans le chloroforme formé, nous pouvons constater, à travers le tableau 11, que le chloroforme ne représente qu'un produit de réaction possible, comme cela a déjà été souligné au cours de notre étude bibliographique (cf. III-3.).

Les valeurs de X du tableau 11 montrent que le chlore se retrouvant dans le chloroforme ne représente quantitativement qu'une faible proportion du chlore consommé.

En effet, même avec les composés présentant de forts rendements en CHCl_3 (résorcinol, phloroglucinol), les valeurs de X restent inférieures à 40%. Ceci pourrait indiquer que la libération du chloroforme s'accompagne aussi de la formation d'un certain nombre de produits chlorés non volatils.

Quant aux composés qui présentent des valeurs de $X < 4\%$ (phénol, aniline, tyrosine), la chloration aboutirait essentiellement à la formation de dérivés chlorés non volatils. Au vu de ces résultats et afin de préciser les conditions de consommation en chlore et de formation du chloroforme pour les composés les plus réactifs, il nous faut étudier à présent l'influence de paramètres réactionnels tels que le pH, le temps de contact et la dose de chlore introduite. Aussi nous intéresserons-nous spécifiquement dans le prochain chapitre à la réactivité des composés aromatiques substitués et notamment à celle des composés précurseurs de chloroforme.

COMPOSE	X% = 3R/D
Phénol	0,62
Résorcinol	36,11
Phloroglucinol	29,74
Aniline	3,65
Acétophénone	51,43
Tyrosine	0,30

Tableau 11 : Pourcentage de chlore consommé dans le chloroforme formé.

CHAPITRE II : ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES REACTIONNELS SUR LA CHLORATION DES COMPOSES AROMATIQUES SUBSTITUES.

II-1. INTRODUCTION.

Les molécules-test considérées au cours de ce chapitre sont des benzènes substitués (aniline, acétophénone) et des phénols (phénol, résorcinol, phloroglucinol). Nous étudierons successivement :

- l'évolution de la consommation en chlore.
- la production de chloroforme pour les composés présentant d'importants rendements (résorcinol, phloroglucinol).
- l'évolution de l'aromaticité pour le résorcinol et le phloroglucinol.

Ceci au cours de la variation des paramètres suivants :

- temps de contact.
- taux de chloration.
- pH.

II-2. PROCEDURES EXPERIMENTALES.

Les conditions expérimentales pour le suivi de la consommation en chlore et la formation du chloroforme en fonction du taux de chloration $r = [Cl_2]_0/[P]_0$, du temps de contact et du pH sont résumées dans les tableaux 12 et 13. Les chlорations sont ainsi réalisées pour des temps variables allant jusqu'à 24 heures et des taux de chloration compris entre 1 et 20 (sauf l'acétophénone).

Pour observer l'influence du pH, nous avons considéré trois milieux tamponnés [120] :

- pH neutre 7 à 7,5
(tampon phosphates)

composé	solution de chlore diluée au 1/100 (mg Cl ₂ /l)	[composé] (mole/l)	r [Cl ₂] ₀ /[P] ₀	temps (heures)	pH
Phénol M=94	516,7	1,46.10 ⁻⁴	1 à 20	0 à 24	4 7 9
Résorcinol M=110	566,2	1,60.10 ⁻⁴	1 à 20	0 à 24	4 7 9
Phloroglucinol M=126,14	308,5	9,25.10 ⁻⁵	1 à 20	0 à 24	7,5
Aniline M=93,13 ρ=1,02 kg/l	618,5	1,02.10 ⁻⁴	1 à 20	0 à 24	7,1
Acétophénone M=120,15 ρ=1,03 kg/l	618,5	9,07.10 ⁻⁵	0,25 à 20	0 à 24	4 7,1 9

Tableau 12 : Conditions expérimentales pour la détermination des consommations en chlore de composés aromatiques .

N_{Na₂S₂O₃} = 0,01 N, volume d'échantillon dosé = 20 ml.

composé	[composé] ₀ (mole/l)	r ([Cl ₂] ₀ /[P] ₀)	temps (heures)	pH (milieux tamponnés)
Résorcinol	9,09.10 ⁻⁶	0,3 à 20	0 à 3	4; 7,5; 9,2
Phloroglucinol	9,25.10 ⁻⁶	1 à 20	0 à 3	4; 7,5; 9,2

Tableau 13 : Conditions expérimentales pour la détermination des taux de CHCl₃ formé.

- pH acide 4 (tampon dihydrogénophthalate de potassium $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)
- pH basique 9 à 9,2 (tampon tétraborate de sodium)

Cette étude n'a été possible que pour certains composés. Le tableau 13 résume les conditions expérimentales pour l'étude de la formation du chloroforme.

L'évolution de l'aromaticité est évaluée par la mesure de la densité optique à une longueur d'onde de 270 nm (caractéristique de la bande benzénoïde), sur un spectrophotomètre U.V.-visible VARIAN DMS.90.

II-3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

II-3-1. CONSOMMATION EN CHLORE.

II-3-1-1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT.

Les résultats sont présentés sur la figure 4. Nous y avons examiné l'évolution de la consommation en chlore en fonction du temps, en milieu tamponné neutre et pour un taux de chloration r égal à 10. Le choix de ce taux découle du fait que les composés étudiés au cours de ce chapitre présentent tous des demandes en chlore inférieures à 10 (cf. tableau 9).

L'évolution du chlore consommé est suivie par le paramètre r' exprimé en moles de chlore consommé par mole de composé organique. L'examen de ces résultats indique que la consommation en chlore est très rapide pour ces composés car au

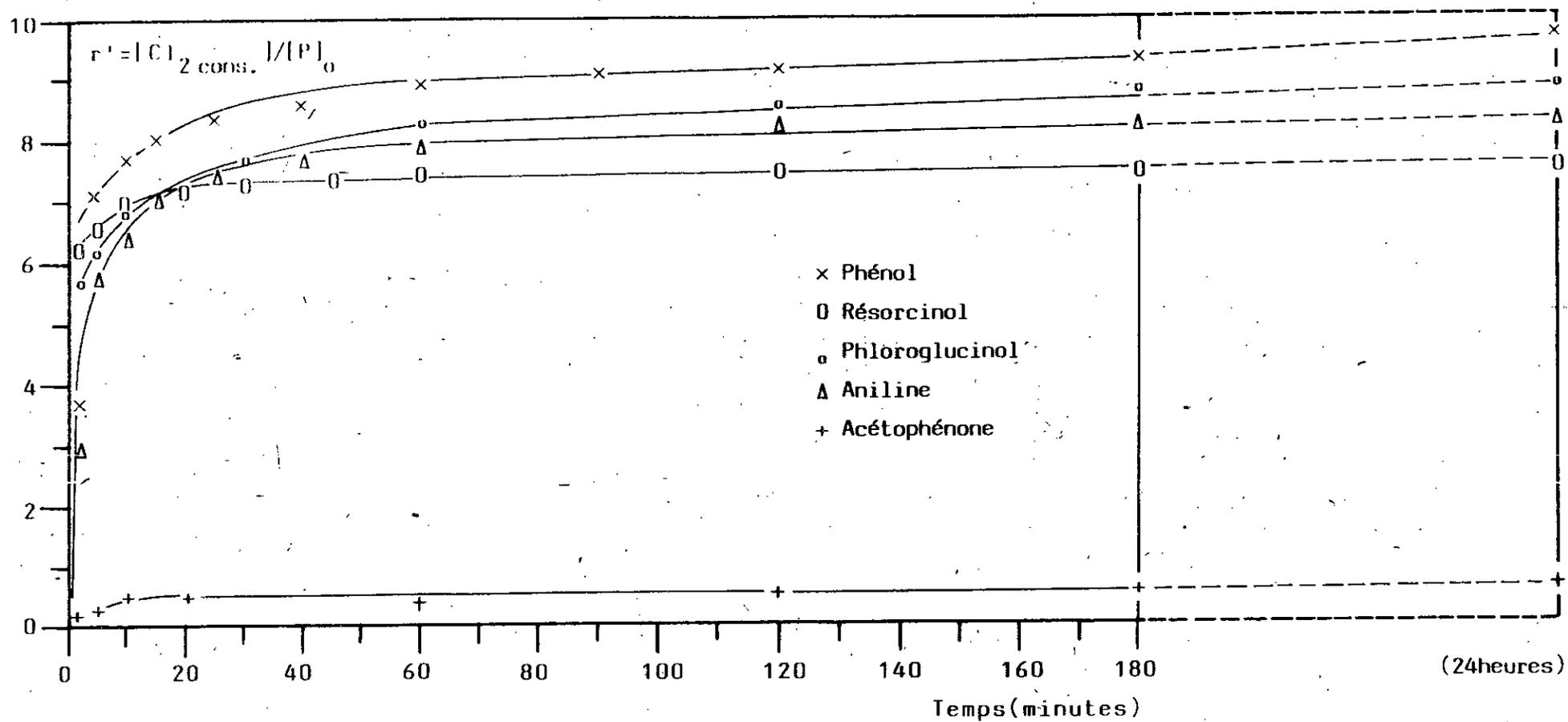


Figure 4: Influence du temps de contact sur la consommation en chlore des composés aromatiques substitués.
 pH = 7; r = 10.

bout de 2 minutes, environ 3 à 6 moles de chlore sont déjà consommées par mole de produit organique (sauf pour l'acétophénone qui présente une consommation de 0,2 mole seulement).

Après 10 minutes de réaction, l'évolution est considérablement ralentie et au bout de 2 heures, la réaction semble pratiquement achevée.

La consommation en chlore semble donc évoluer grossièrement en deux étapes : une étape rapide (moins de 2 minutes) où la plus grande partie du chlore est consommée, et une étape lente qui peut durer quelques heures et où la consommation en chlore est minime.

La stoechiométrie finale des réactions donnant les valeurs maximales de r' semble en accord avec les résultats concernant les demandes en chlore D du chapitre précédent.

II-3-1-2. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION.

Les résultats sont rapportés sur la figure 5 et sont également exprimés en moles de chlore consommé par mole de composé organique afin de faciliter la comparaison entre les différents composés étudiés.

La variation de taux de chlore introduit est réalisée en maintenant les concentrations des produits organiques constantes et en introduisant des quantités variables de chlore. La réaction a lieu en milieu tamponné neutre et le temps de réaction est fixé à 2 heures car nous avons pu constater au cours du paragraphe précédent (cf. figure 4) qu'au bout de ce laps de temps, les réactions pouvaient être considérées comme terminées.

Les résultats de la figure 5 montrent que le chlore résiduel n'apparaît en solution que pour des taux de chloration r compris entre 7 et 9,5 à l'exception de l'acétophénone où le chlore apparaît pour un taux voisin de 0,5.

Pour des taux inférieurs à ces maxima de consommation en

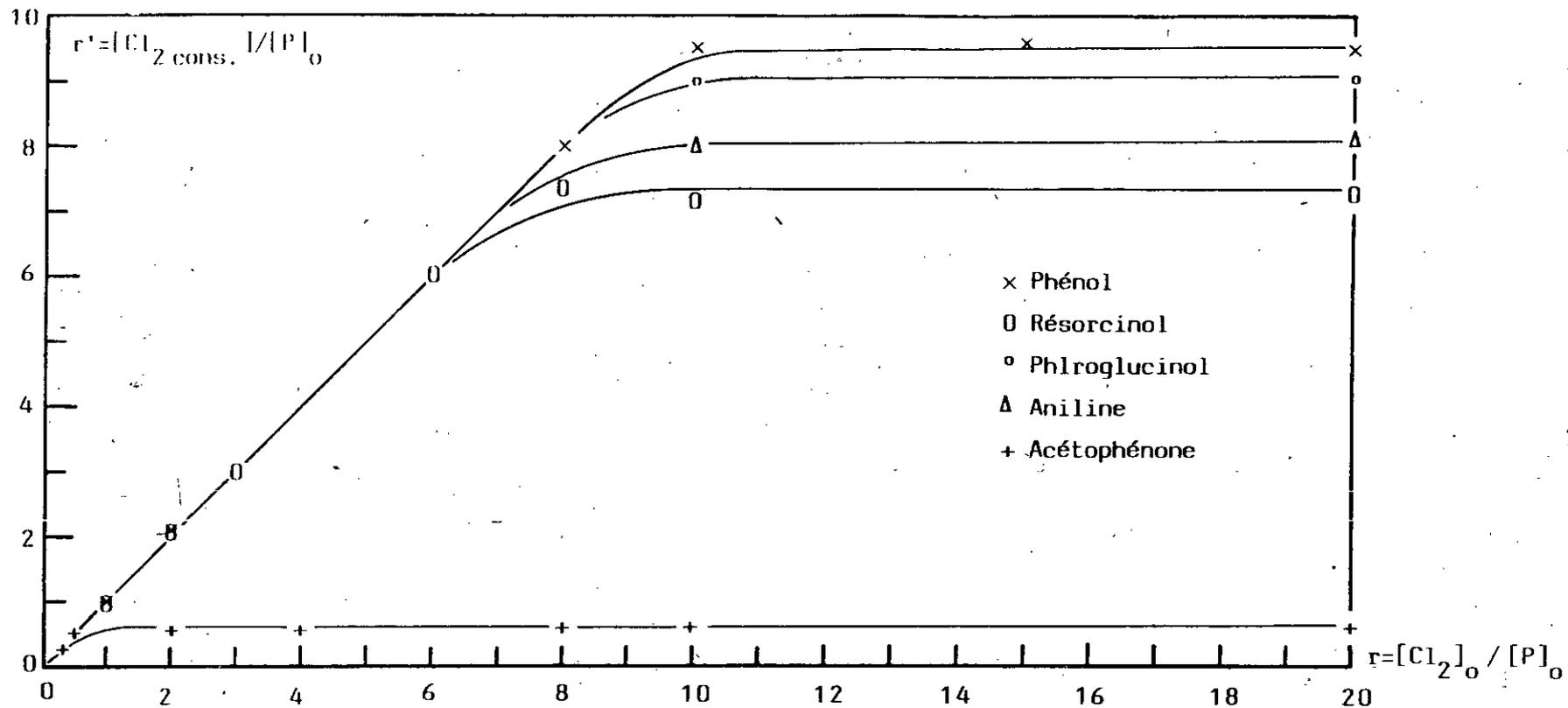


Figure 5 : Influence du taux de chloration sur la consommation en chlore des composés aromatiques substitués.
pH = 7; temps = 2 heures.

chlore, tout le chlore introduit est consommé.

Au delà de ces maxima, la consommation reste constante. Les valeurs de r' correspondantes se rapprochent alors des demandes en chlore déterminées au cours du chapitre I.

Par ailleurs, nous avons observé lors de la chloration du phénol à de forts taux de chloration ($r > 10$) la présence d'un précipité noir. Ce phénomène a été également rapporté par Murphy [70] qui l'a expliqué par la présence de groupements carbonyles dûe au clivage du cycle pour des taux de chloration supérieurs à la stoechiométrie finale et pour des temps de contact assez longs.

Quant au résorcinol, nous avons constaté l'apparition d'une coloration dès l'introduction du chlore. Cette coloration légèrement brune pour $r=1$ et $r=3$ devenait plus intense pour $r=6$ alors que pour $r=10$, la solution ne présentait aucune coloration.

Ce phénomène peut être interprété par la formation de produits intermédiaires différents, selon le taux de chloration et la coloration observée, pourrait être attribuée à la formation de formes pseudoquinoniques [61 , 87 , 91].

II-3-1-3. INFLUENCE DU pH.

Nous avons suivi les cinétiques de consommation du chlore pour le phénol, le résorcinol et l'acétophénone en se plaçant dans 3 milieux tamponnés différents ($\text{pH} = 4; 7; 9$).

Nous nous sommes restreints à ces valeurs de pH afin de simuler les phénomènes qui peuvent avoir lieu si la chloration des eaux naturelles est faite sous conditions anormales (pH acide ou basique) ou normales (pH neutre).

Les résultats sont présentés sur les figures 6, 7, 8 et sont également exprimés en moles de chlore consommé par mole de composé organique.

Nous pouvons alors faire les constatations suivantes dans le cas du phénol et du résorcinol :

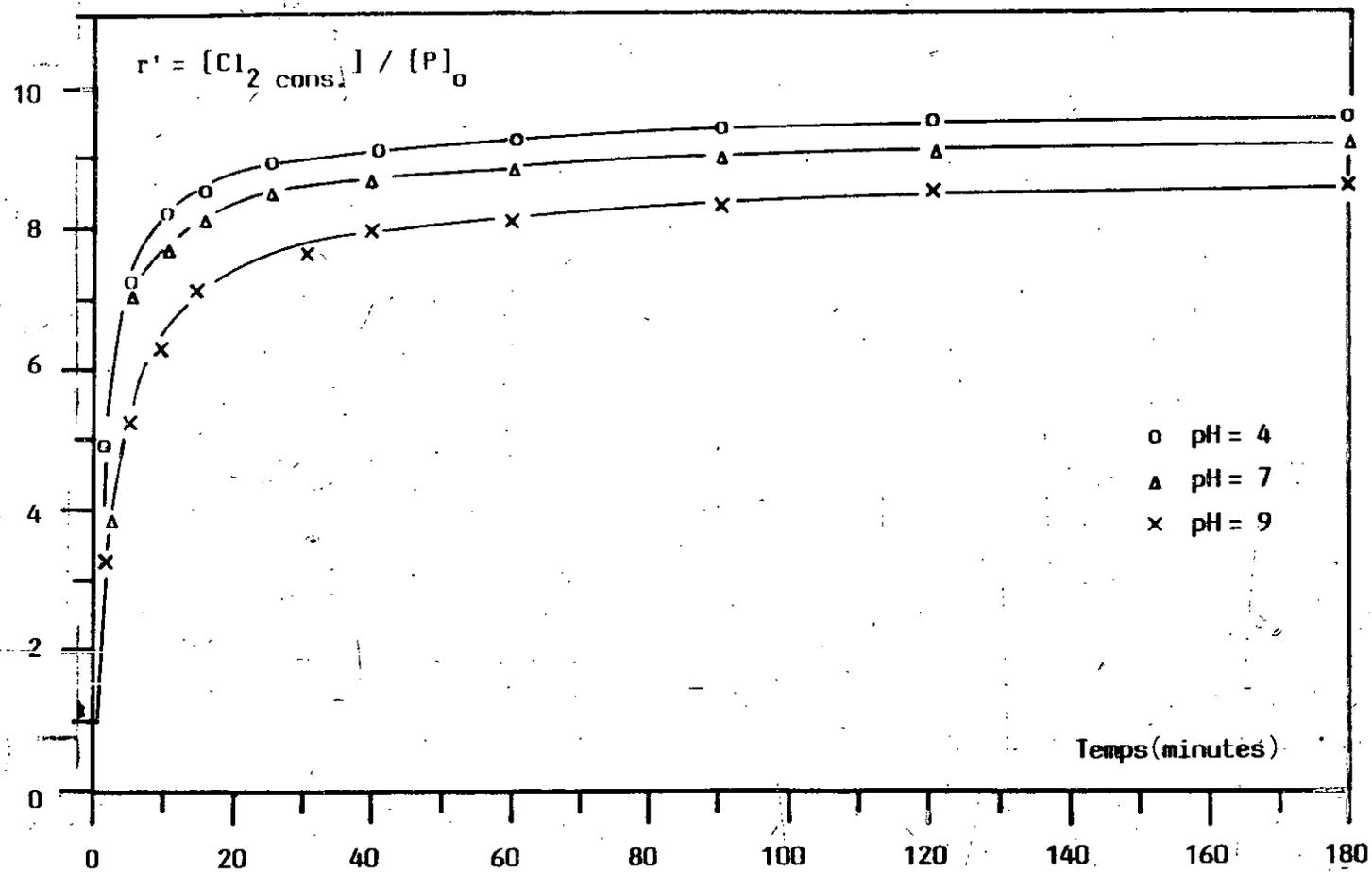


Figure 6 : Influence du pH sur la consommation en chlore par le phénol.

$r = 10$; $[\text{phénol}] = 1,46 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

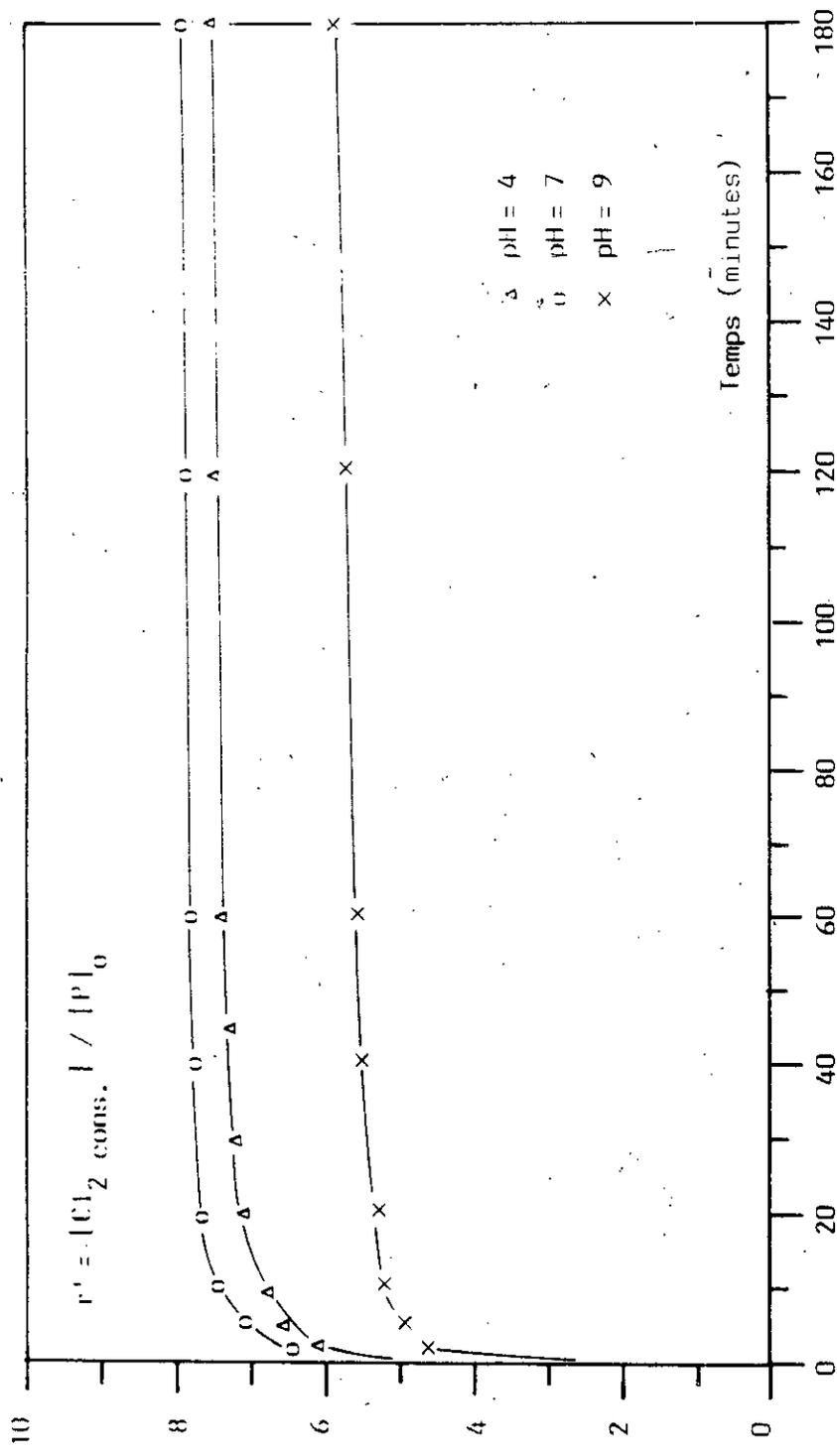


Figure 7 : Influence du pH sur la consommation en chlore par le résorcinol.

$r = 10$; $[\text{résorcinol}] = 1,6 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

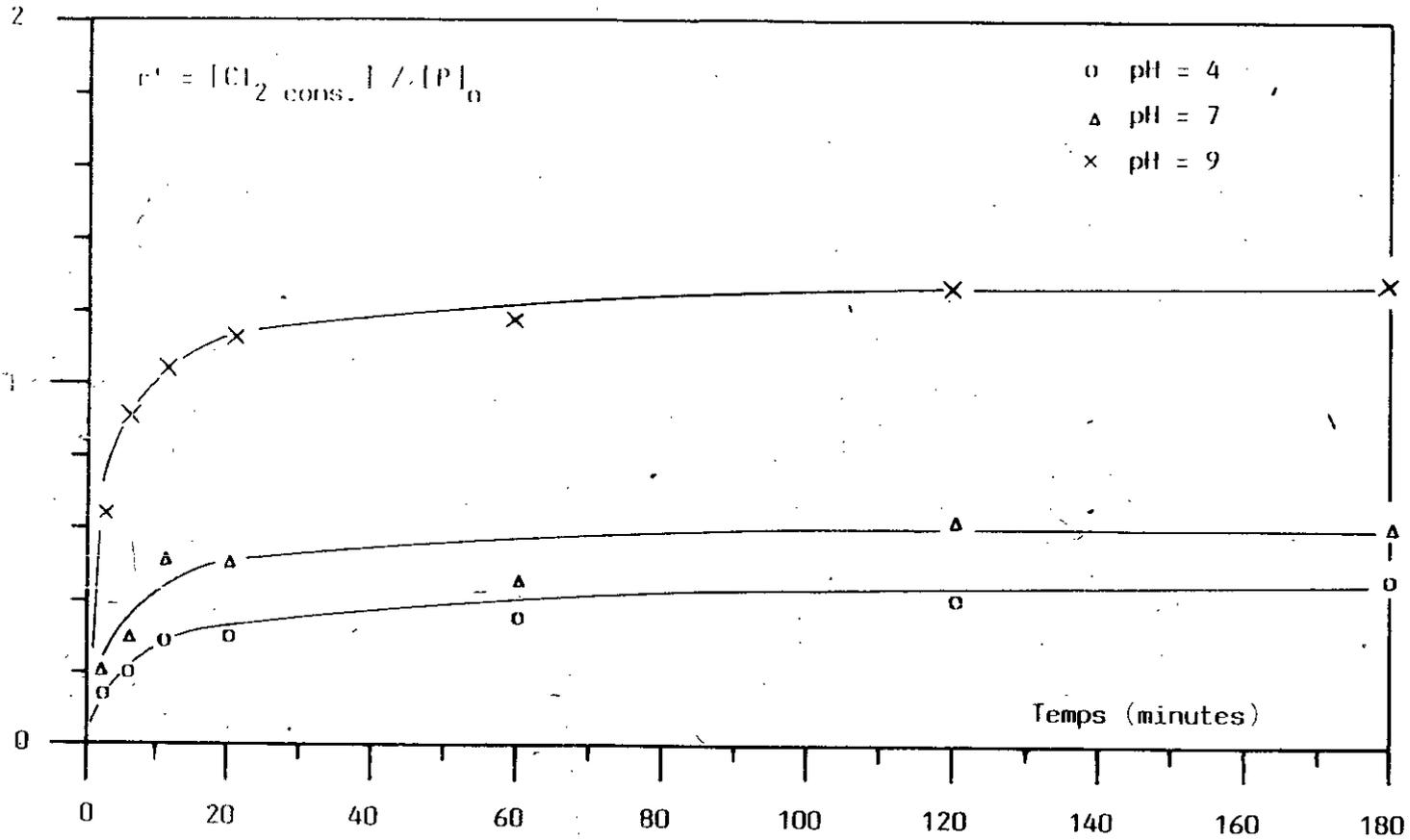


Figure 8 : Influence du pH sur la consommation en chlore par l'acétophénone
 $r = 10$; [acétophénone] = $9,07 \cdot 10^{-5}$ mole/l.

- les consommations en chlore sont plus rapides, notamment en début de réaction, lorsque le pH diminue.

- en fin de réaction, la consommation en chlore est plus importante à pH acide qu'à pH basique.

- si nous comparons ces résultats à ceux obtenus à pH = 7, nous constatons que la réactivité en milieu neutre est intermédiaire entre celle à pH acide et celle à pH basique pour le phénol alors qu'elle est maximale pour le résorcinol.

Quant à l'acétophénone, nous pouvons observer que:

- la consommation en chlore reste faible quel que soit le pH.

- nous assistons à une augmentation de la consommation en chlore dans le sens inverse de celui des phénols, c'est à dire lorsque le pH augmente.

- le pH basique semble favoriser la consommation en chlore et la réactivité en milieu neutre reste intermédiaire entre celles à pH acide et pH basique.

Il faut néanmoins remarquer que le nombre de valeurs de pH étant restreint, il n'est pas possible de généraliser le phénomène à une gamme plus étendue (pH très acides ou très basiques).

Par contre, il est bon de noter que lorsqu'on passe de pH=4 à pH=9 le chlore actif passe de la forme HClO à ClO^- (cf. figure 1).

Les résultats observés pourraient donc être liés à la forme du chlore actif présent dans la solution et à des mécanismes de chloration qui diffèrent avec le pH.

Ces mécanismes qui semblent comporter des étapes lentes donc cinétiquement limitantes pour un pH basique dans le cas des phénols et pour un pH neutre et acide dans le cas des cétones

pourront, éventuellement aboutir à la formation de produits de chloration différents selon le pH.

II-3-2. PRODUCTION DU CHLOROFORME PAR CHLORATION DU RESORCINOL ET DU PHLOROGLUCINOL.

Dans le présent paragraphe, nous allons étudier les rendements en chloroforme et les conditions de sa formation pour les deux composés qui se sont avérés dans le chapitre précédent être fortement précurseurs de cet halo-méthane : le résorcinol et le phloroglucinol.

Les solutions utilisées ici sont moins concentrées que pour l'évaluation des consommations en chlore faite précédemment, et ceci afin de faciliter la mesure du chloroforme par chromatographie et éviter une dilution de l'échantillon chloré.

II-3-2-1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT.

Les résultats sont regroupés sur la figure 9 qui représente l'évolution de la quantité de chloroforme formé au cours du temps pour le résorcinol et le phloroglucinol.

La chloration a été réalisée pour un rapport molaire $r = 10$, de façon à satisfaire la demande en chlore de ces composés, et en milieu tamponné neutre ($\text{pH} = 7,5$).

En examinant l'évolution de la formation du chloroforme en fonction du temps, nous constatons que le résorcinol et le phloroglucinol conduisent à des rendements de réaction notables au bout de quelques minutes à pH neutre et du même ordre de grandeur en fin de réaction (84,81% pour le résorcinol et 80,3% pour le phloroglucinol au bout de 24 heures). Cependant, nous notons une différence dans la cinétique de la réaction de formation du CHCl_3 pour les deux composés. En effet, le résorcinol conduit à la formation de CHCl_3 quasi-instantanément : au bout de 2 minutes de réaction presque tout le chloroforme est formé, contrairement au phlorogluci-

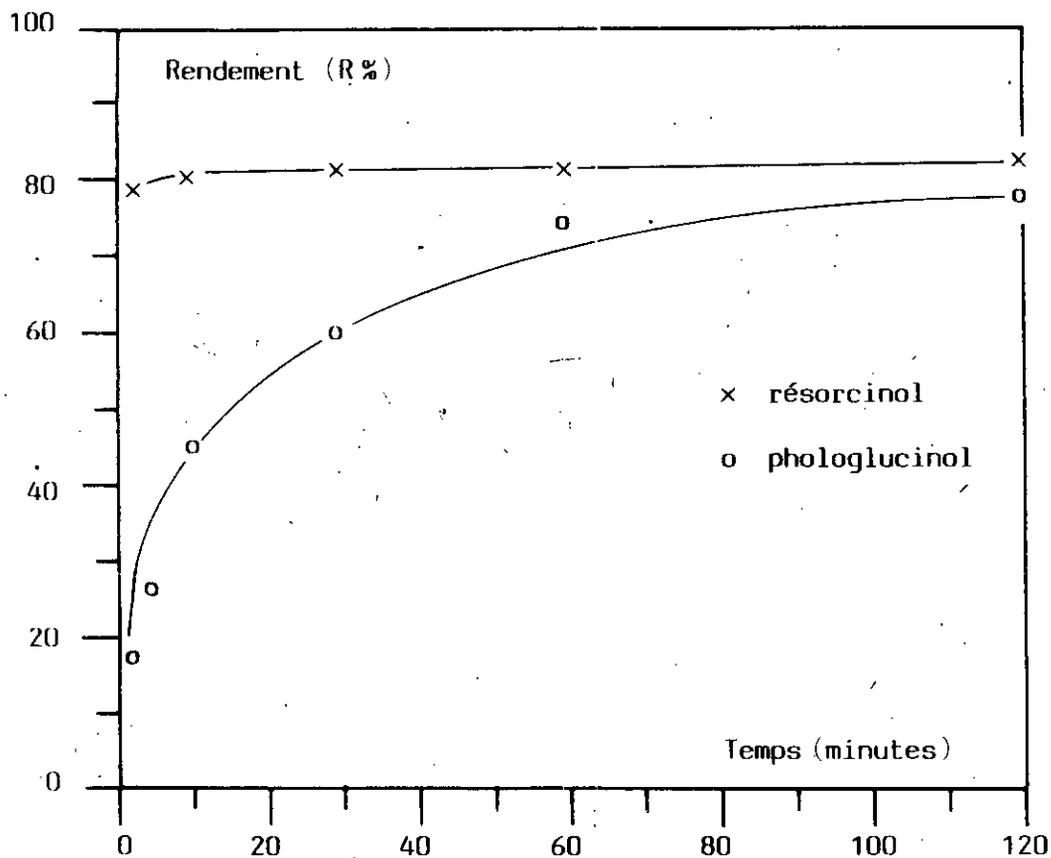


Figure 9 : Influence du temps sur le rendement en CHCl_3 .

$r = 10$; $\text{pH} = 7,5$

$[\text{résorcinol}] = 9,09 \cdot 10^{-6}$ mole/l.

$[\text{phloroglucinol}] = 9,25 \cdot 10^{-6}$ mole/l.

nol qui accuse une évolution plus lente de la formation du chloroforme.

De plus, nous avons pu constater qu'après 2 heures de temps de réaction, la formation de CHCl_3 devient extrêmement lente. Ce fait est prouvé par les mesures du taux en chloroforme au bout de 24 heures (non représentées sur le graphe).

II-3-2-2. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION.

Les résultats exprimés également en rendement en CHCl_3 (R%) apparaissent sur la figure 10. Le rapport molaire $r = [\text{Cl}_2]_0 / [\text{P}]_0$ est varié par l'introduction de doses variables de chlore.

La réaction a lieu à pH neutre (pH=7,5 tampon phosphates, force ionique = 0,01 mole/l) et pour une durée de 16 heures. Le choix du temps est tel qu'il soit assez long pour que la réaction haloforme soit pratiquement terminée.

L'examen de la figure 10 indique que la chloration du phloroglucinol à des taux inférieurs à 4 ne conduit pas à la formation de quantités importantes de chloroforme.

Par contre, avec le résorcinol, la production de CHCl_3 est pratiquement proportionnelle aux taux de chloration jusqu'à une valeur de r qui semble correspondre à la consommation maximale de chlore (r compris entre 7 et 8). Au-delà de cette valeur de r , le rendement R semble atteindre un palier et l'augmentation est faible.

Pour le phloroglucinol, l'augmentation du rendement R devient également très faible à partir du taux de chloration correspondant à la consommation maximale en chlore (r compris entre 9 et 10).

II-3-2-3. INFLUENCE DU pH.

Afin d'observer l'influence du pH sur la formation de CHCl_3 , nous avons chloré les solutions

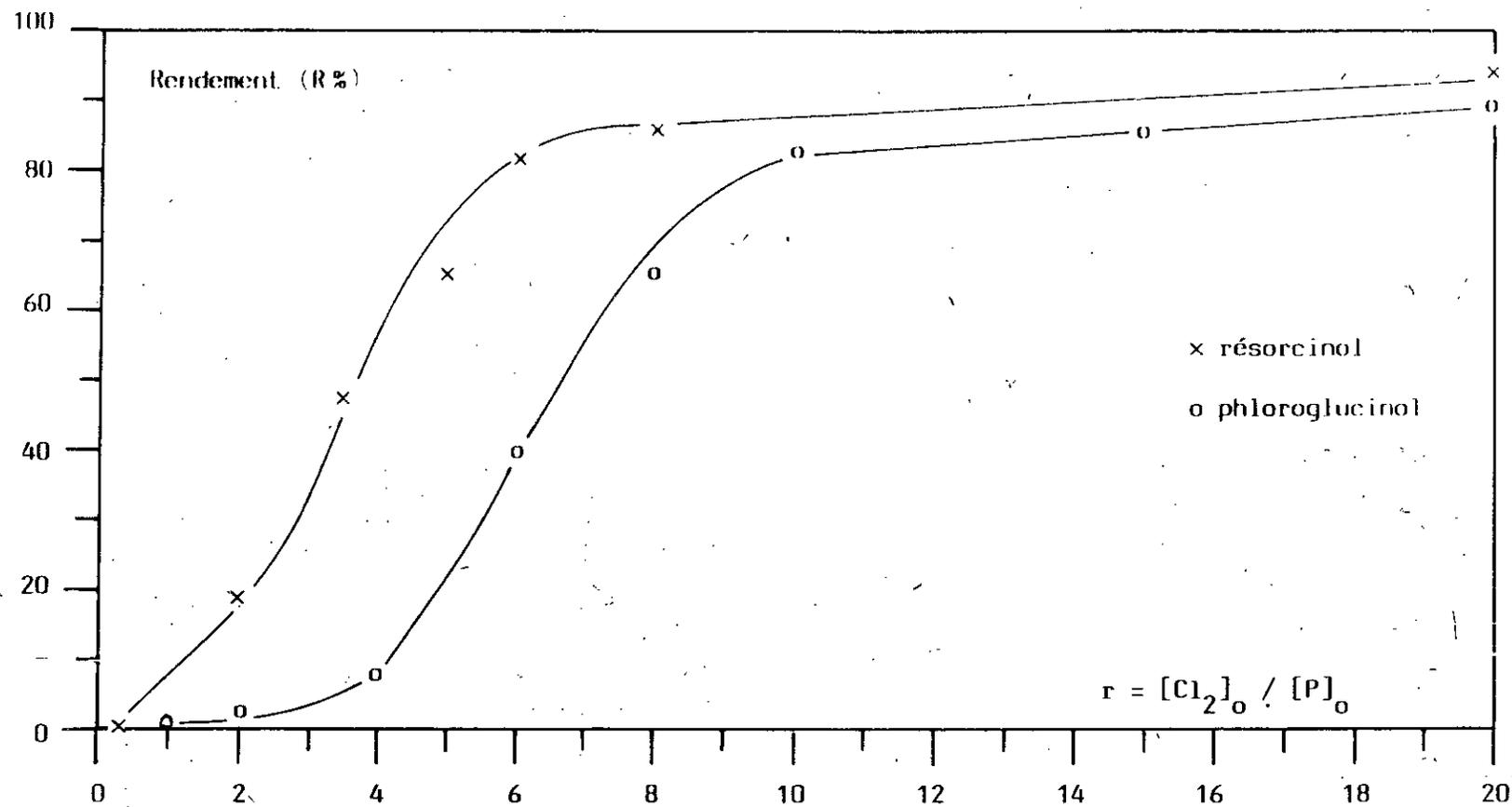


Figure 10 : Influence du taux de chloration sur le rendement en $CHCl_3$.

Temps = 16 heures ; pH = 7,5

[résorcinol] = $9,09 \cdot 10^{-6}$ mole/l

[phloroglucinol] = $9,25 \cdot 10^{-6}$ mole/l.

de réSORCINOL et de phloroglucinol à un taux de chloration r égal à 10, pour un temps de réaction de 16 heures et pour des pH égaux à 4 , 7,5 , 9,2 .

Le tableau 14 regroupe les résultats obtenus pour les deux composés à ces différents pH.

Une influence notable du pH est remarquée et nous pouvons constater une différence de réactivité entre les deux pré-curseurs de chloroforme. La réactivité maximale pour la formation de CHCl_3 est obtenue pour un pH neutre pour le réSORCINOL alors que le phloroglucinol présente une teneur maximale en chloroforme pour un pH acide.

A pH basique égal à 9,2 , les rendements en CHCl_3 subissent une diminution par rapport aux rendements à pH neutre aussi bien pour le phloroglucinol que pour le réSORCINOL. Mais la plus faible production en CHCl_3 est obtenue pour un pH acide dans le cas du réSORCINOL.

pH	RéSORCINOL			Phloroglucinol		
	4	7,5	9,2	4	7,5	9,2
CHCl_3 ($\mu\text{g}/\text{l}^3$)	632,1	902,78	812,09	997,13	862,41	826,33
Rendement R %	58,20	83,10	74,80	90,20	78,02	74,70

Tableau 14 : Influence du pH sur la formation du chloroforme.

r = 10 ; temps = 16 heures .

[RéSORCINOL] = $9,09 \cdot 10^{-6}$ mole/l

[Phloroglucinol] = $9,25 \cdot 10^{-6}$ mole/l .

II-3-3. EVOLUTION DE L'AROMATICITE AU COURS DE LA CHLORATION DU RESORCINOL ET DU PHLOROGLUCINOL.

Afin d'étudier l'évolution de l'aromaticité des composés organiques qui font l'objet de ce travail au cours de la réaction de chloration du résorcinol et du phloroglucinol, nous avons suivi l'évolution de l'absorption en ultraviolet de ces composés à pH neutre. Dans un premier temps, nous avons suivi sur 10 minutes les réactions de chloration du résorcinol et du phloroglucinol en mesurant l'absorption en U.V. à une longueur d'onde égale à 270 nm. Toujours à la même longueur d'onde, nous avons ensuite observé l'influence du taux de chloration pour un temps de contact de 5 heures, en suivant l'absorption U.V. à des taux de chloration variables et en réalisant les spectres U.V. du résorcinol et du phloroglucinol chloré à des taux variables également.

II-3-3-1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT.

Les composés étudiés sont chlorés à un taux de chloration r égal à 10, à pH égal à 7,5 (tampon phosphates).

Les résultats sont présentés sur le tableau 15 et mettent en évidence la formation quasi-instantanée de produits fortement absorbants à 270 nm et qui se dégradent ensuite assez rapidement pour le taux de chlore utilisé ($r=10$). La chloration du résorcinol et du phloroglucinol à pH neutre consisterait donc en la formation rapide de composés intermédiaires aromatiques absorbant plus que le produit initial de départ à 270 nm.

Temps (secondes)		0	30	60	120	300	600
densité Optique à $\lambda = 270 \text{ nm}$	Phloroglucinol.	0,238	0,925	0,914	0,904	0,887	0,863
	Résorcinol	0,425	0,998	0,908	0,862	0,803	0,786

Tableau 15 : Influence du temps de contact sur l'aromaticité.

$r = 10$; $\text{pH} = 7,5$

$[\text{Résorcinol}] = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$

$[\text{Phloroglucinol}] = 9,26 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l.}$

II-3-3-2. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION.

Le tableau 16 présente les résultats concernant le résorcinol et ceux relatifs au phloroglucinol. Pour les taux de chloration inférieurs à la stoechiométrie finale des réactions de chloration de ces deux composés ($r < 7,5$ pour le résorcinol, $r < 9$ pour le phloroglucinol), nous observons une augmentation de l'aromaticité par rapport à celle du produit initial. Ceci pourrait s'expliquer par la formation de structures sûrement aromatiques et chlorées absorbant à 270 nm.

Lorsque les taux de chloration sont supérieurs à la stoechiométrie finale, nous assistons à une diminution de l'aromaticité qui peut s'expliquer par la dégradation du cycle aromatique et la formation de produits aliphatiques.

Résorcinol	0,425	0,9	0,908	0,862	0,8
------------	-------	-----	-------	-------	-----

$r = [\text{Cl}_2]/[\text{P}]_0$		0	2	5	6	10
densité Optique à $\lambda = 270\text{nm}$	Résor- cinol	0,425	0,652	—	0,992	0,289
	Phloro- glucinol	0,238	0,615	0,596	—	0,074

Tableau 16 : Influence du taux de chloration sur l'aromaticité du résorcinol et du phloroglucinol.

pH. = 7,5 ; temps = 5 heures

[Résorcinol] = $2,7 \cdot 10^{-4}$ mole/l

[Phloroglucinol] = $9,26 \cdot 10^{-5}$ mole/l

L'obtention des spectres U.V. du phloroglucinol et du résorcinol chlorés à taux variables nous a permis de mieux comprendre ce phénomène.

Les figures 11 et 12 présentent ces spectres U.V. réalisés pour un temps de contact de 5 heures et un pH égal à 7,5 . Nous pouvons ainsi remarquer une augmentation de la densité optique à la longueur d'onde caractéristique de la bande benzénoïde pour les faibles taux de chloration puis une diminution à partir d'un taux de chloration r compris entre 4 et 7 pour le phloroglucinol et r compris entre 6 et 10 pour le résorcinol.

Pour les faibles taux de chloration, nous pouvons également constater l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption aux environs de 250 nm (bande conjuguée) qui pourrait correspondre à la formation de produits quinoniques. Ceci expliquerait par ailleurs la coloration brune observée à l'introduction du chlore pour ces mêmes taux.

Cette bande n'apparaît pas dans le cas du phloroglucinol mais nous notons l'apparition d'une autre bande d'absorption entre 300 et 350 nm aussi bien pour le résorcinol que le phloroglucinol et qui pourrait être due à un effet batho-

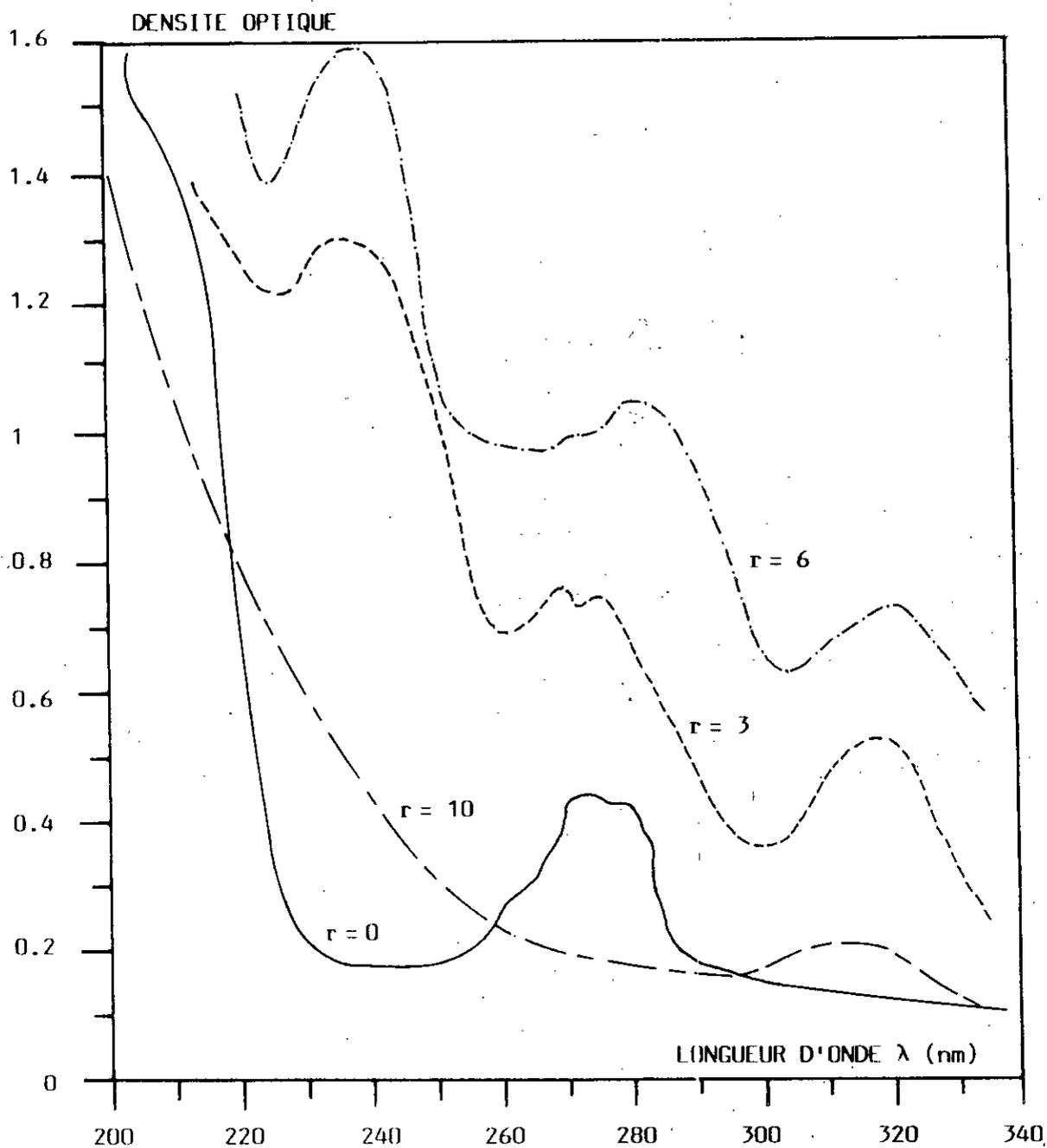


Figure 11 : Spectre U.V du résorcinol chloré à différents taux de chloration r .

temps = 5 heures ; pH = 7,5.

[résorcinol] = $2,7 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

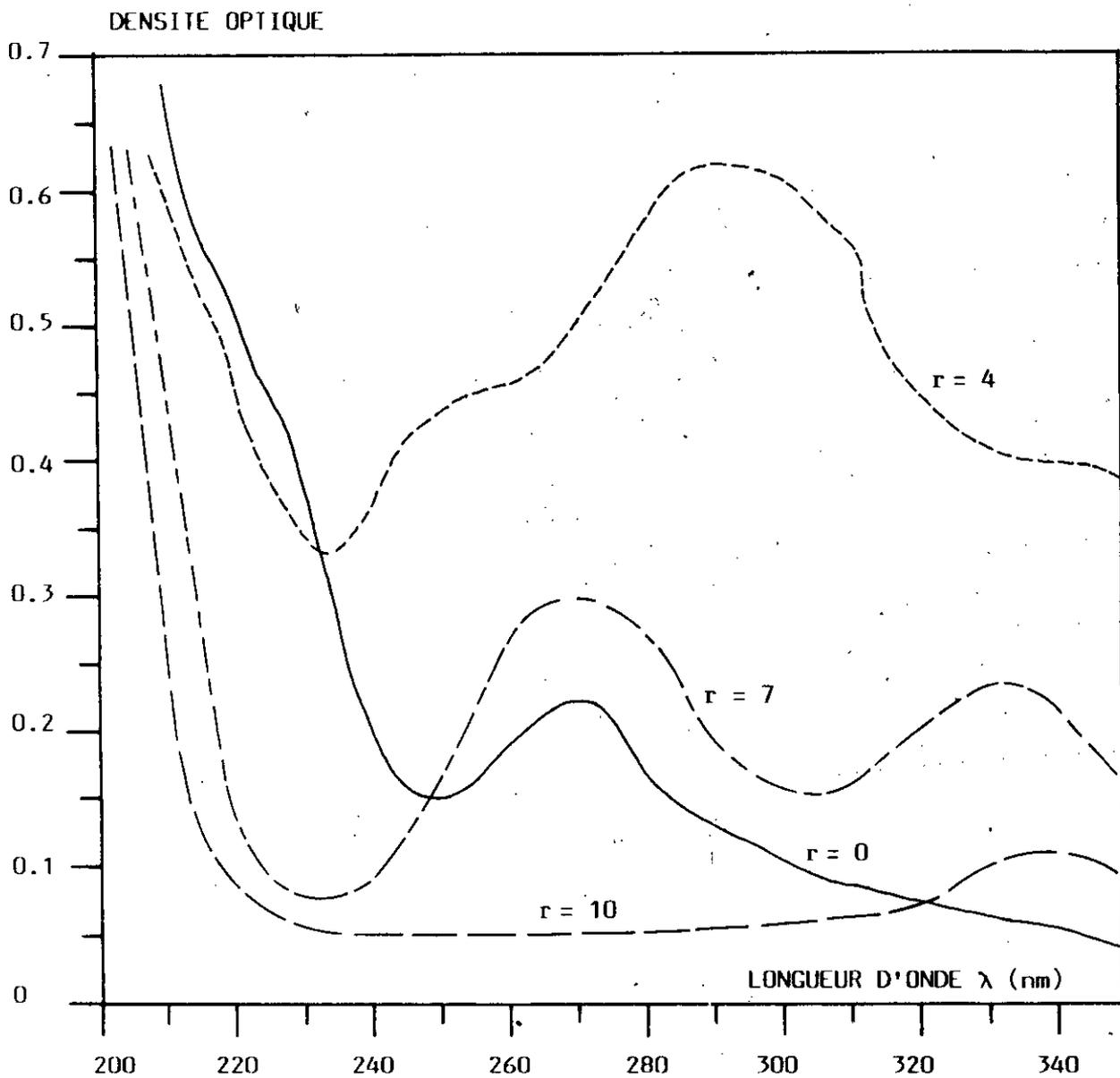


Figure 12: Spectre U.V du phloroglucinol chloré à différents taux de chloration r .

temps \approx 5 heures ; pH = 7,5 .

[phloroglucinol] = $9,25 \cdot 10^{-5}$ mole/l.

chrome (déplacement de l'absorption vers une plus grande longueur d'onde en direction du spectre visible).

Ce phénomène peut parfois être expliqué par la présence de produits substitués. Dans notre cas, ceci s'expliquerait alors par l'apparition au cours de la réaction de produits substitués par le chlore.

L'effet bathochrome peut également s'expliquer par une augmentation de la conjugaison. Enfin, nous pouvons constater que pour r égal à 10, la diminution de l'aromaticité semble importante aussi bien pour le phloroglucinol que pour le résorcinol.

II-4. DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION.

Au cours du chapitre précédent, nous avons étudié la réactivité du chlore sur des composés organiques modèles simples en solution aqueuse dans le but de définir leur demande en chlore et leur rendement en chloroforme dans des conditions opératoires déterminées :

- temps de contact de 24 heures.
- pH neutre.
- taux de chloration r égal à 20.

Nous avons alors conclu que les composés consommant le chlore en milieu neutre étaient principalement les composés aromatiques substitués par un ou plusieurs groupements activateurs du type $-OH$, $-NH_2$, les acides aminés et à un moindre degré les méthylcétones.

Tous ces composés ne se sont cependant pas toujours avérés précurseurs de chloroforme, les plus précurseurs étant les métapolyhydroxybenzènes.

Le présent chapitre a eu pour objectif de préciser l'évolution de la réactivité des composés aromatiques substitués en fonction de différents paramètres : temps de contact,

taux de chloration et pH.

Nous avons alors pu constater que la consommation en chlore, très rapide, augmentait généralement avec le temps de contact, avec le taux de chloration et variait avec le pH; la réactivité maximale étant observée pour la gamme de pH où le chlore est essentiellement sous forme HClO . Ceci peut être interprété, comme l'ont suggéré différents auteurs [31 , 61 , 64] par le fait que la molécule étant polarisée $\text{HO}^{\ominus} - \text{Cl}^{\oplus}$, elle peut subir une rupture hétérolytique et libérer l'entité Cl^{\oplus} électrophile, très réactive vis à vis des sites nucléophiles, en particulier les structures aromatiques du type phénol et aniline qui possèdent des groupements donneurs d'électrons. La faible consommation en chlore de l'acétophénone s'expliquerait par ailleurs par la présence d'un groupement désactivant $-\text{COCH}_3$.

Nous avons pu également constater que le pH représentait un paramètre important sur le rendement en chloroforme : si le résorcinol présente un rendement maximum en CHCl_3 à pH neutre et le phloroglucinol à un pH plus acide, les composés cétoniques le présentent si on tient compte des données bibliographiques [61 , 64 , 89] à un pH voisin de 9,5 et pour lequel l'attaque électrophile sur la forme intermédiaire énolique est favorisée. Ceci rejoint par ailleurs nos résultats concernant l'influence du pH sur la consommation en chlore par l'acétophénone.

Dans les conditions de chloration des eaux naturelles (pH neutre sans grand excès de chlore), l'échelle de réactivité de ces composés serait donc, compte tenu du pH :

résorcinol > phloroglucinol > cétones

La réactivité en milieu neutre présente cependant des caractéristiques différentes selon le composé.

Ainsi, celle du résorcinol se caractérise par la libération très rapide de chloroforme, même pour de faibles taux de chloration et avant même l'apparition du chlore résiduel en solution.

Pour de forts taux de chloration, supérieurs à la stoechiométrie finale de la réaction, la diminution importante de l'aromaticité observée à 270 nm suggère que la formation du CHCl_3 pourrait s'accompagner de la formation d'autres produits aliphatiques provenant de la dégradation du cycle aromatique. Plusieurs auteurs [14, 61, 87, 91] ont pu identifier en particulier l'acide trichloroacétique et l'acide chloromaléïque. Mais si le mécanisme proposé par Rook [87] explique aisément la présence de l'acide trichloroacétique (cf. figure 2), il n'explique pas celle de l'acide chloromaléïque.

Cependant, pour les faibles taux de chloration, il y aurait compétition entre la formation du chloroforme et celle de structures pseudoquinoniques chlorées déjà identifiées par certains travaux [14, 90, 91], en rapport avec la coloration brune observée lors de l'introduction du chlore et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption vers 250 nm (figure 11). D'après De Laat [61], il y aurait également formation de chlororésorcïnols dans ce cas et dont la proportion devient plus importante à pH basique. La chloration de ces intermédiaires fortement ralentie en milieu basique constitue l'étape cinétiquement limitante du mécanisme expliquant ainsi les valeurs du rendement en CHCl_3 obtenus à ce pH.

Quant au phloroglucinol, il semble que la réaction de chloration suive un mécanisme différent et passe par la formation de plusieurs intermédiaires réactionnels par consommation rapide de 4 moles de chlore observée nettement sur le spectre U.V. (figure 12).

Ensuite, il semble d'après De Laat [61], que la chloration de ces intermédiaires puisse constituer également l'étape cinétiquement limitante pour la production de chloroforme, ce qui pourrait expliquer l'allure de l'évolution du rendement en chloroforme en fonction du taux de chloration. Cependant, le mécanisme de chloration du phloroglucinol est encore mal connu en milieu aqueux.

Pour conclure, nous pouvons affirmer que les produits susceptibles de se former à partir des structures étudiées dans les conditions de chloration des eaux potables sont principalement les composés chlorés, qu'ils soient aromatiques ou aliphatiques.

Parmi les organochlorés formés il y a des composés non volatils, majoritaires lors de la chloration de composés tels que le phénol et l'aniline, et des composés volatils tels que le chloroforme comme nous l'avons vu lors de notre étude expérimentale pour le résorcinol et le phloroglucinol.

CHAPITRE III : CHLORATION DES SUBSTANCES HUMIQUES.

III-1. INTRODUCTION.

Comme nous l'avons observé au cours de notre étude bibliographique, les substances humiques constituent la partie la plus importante des macromolécules dissoutes dans les eaux de surface et font l'objet de nombreuses recherches visant à étudier le comportement de ces substances en présence des réactifs utilisés lors des procédés de traitement des eaux et plus spécialement les étapes d'oxydation.

Par ailleurs, il faut distinguer dans les substances humiques contenues dans les eaux naturelles, la fraction "acide humique" définie comme étant la partie qui précipite en milieu acide ($\text{pH} < 2$) et la fraction "acide fulvique" qui est la partie soluble à n'importe quel pH [49 , 50].

Pour une eau donnée, des différences de composition chimique, de structure et de réactivité sont généralement notées entre acide humique et acide fulvique de même origine [2 , 23 , 44 , 51 , 98]. Toutefois, les caractéristiques chimiques et la réactivité de ces substances varient très peu d'une eau à une autre, donc en fonction de l'origine [50 , 52 , 55 , 82].

Aussi, notre étude nous a-t-elle paru possible dans un premier temps sur un acide fulvique naturel et un acide humique connus qui ne seraient pas nécessairement extraits d'une eau algérienne mais dont le comportement resterait néanmoins représentatif des phénomènes qui peuvent avoir lieu lors de la chloration des eaux de surface en général, et des eaux algériennes en particulier.

L'objectif général de ce chapitre est donc d'étudier d'une part la réactivité d'un acide fulvique extrait d'une eau de surface et d'autre part, celle d'un acide humique commercial.

L'acide fulvique, plus approprié pour évaluer la réactivité des substances humiques dans les eaux naturelles, a fait l'objet d'une étude plus détaillée.

Après avoir examiné quelques caractéristiques chimiques et structurales de ces substances humiques, nous nous sommes intéressés à l'action du chlore sur ces dernières et en particulier à l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la formation des trihalométhanes (T.H.M.) et des organohalogénés totaux (T.O.X.).

III-2. PROCEDURE EXPERIMENTALE.

III-2-1. PREPARATION DES SOLUTIONS SYNTHETIQUES DES SUBSTANCES HUMIQUES.

III-2-1-1. ACIDE FULVIQUE.

L'acide fulvique que nous avons utilisé au cours de cette étude avait été extrait au préalable du barrage Gatineaux (FRANCE) par les chercheurs du laboratoire de chimie de l'eau et des nuisances de Poitiers, par la méthode de Thurman et Malcolm [50].

L'extraction avait été réalisée sur le site même du prélèvement du fait qu'il est nécessaire de manipuler des volumes d'eau importants (1 à plusieurs milliers de litres d'eau brute) pour obtenir quelques grammes de substances humiques dans des temps importants (4 semaines pour l'extraction et la purification à partir d'un mètre-cube d'eau [52 , 54]. L'acide fulvique que nous avons étudié se présentait donc sous sa forme lyophilisée et nous l'avons dissous dans de l'eau distillée. Un temps d'agitation de 30 minutes est suffisant pour la dissolution complète de cette substance.

Par ailleurs, sa composition élémentaire est la suivante :

C : 49% , H : 4,88 % , O : 37,8 % , N : 1,90 %

III-2-1-2. ACIDE HUMIQUE.

L'acide humique utilisé pour les besoins de cette étude est un produit commercial FLUKA AG (SUISSE). Il se présente sous forme de grains solides bruns dont la dissolution dans l'eau distillée nécessite un temps d'agitation plus important que pour l'acide fulvique (plusieurs heures, jusqu'à 24 heures pour les concentrations supérieures à 1 gramme/litre d'acide humique [22]). Cet acide humique est constitué par un mélange de composés de masses moléculaires comprises entre 600 et 1000.

III-2-2. SPECTROPHOTOMETRIE U.V.

Les spectres d'absorption U.V. de l'acide fulvique (25,2 mg/l, pH=7,5 tampon phosphates, force ionique = 10^{-2} M) et de l'acide humique (50 mg/l, pH=7,1 tampon phosphates) sont réalisés par balayage des longueurs d'onde de 400 nm à 200 nm, en utilisant des cuves en quartz de 1 cm de largeur.

L'évolution de l'aromaticité de l'acide fulvique chloré est suivie à $\lambda = 254$ nm (l'absorption est plus importante à cette longueur d'onde qu'à $\lambda = 270$ nm). Cette dernière étude a porté uniquement sur l'acide fulvique compte tenu des raisons invoquées précédemment (cf. page 60).

III-2-3. ANALYSE DES FONCTIONS CARBOXYLES ET OH-PHENOLIQUES.

Elle est réalisée par une titration potentiométrique sur 100 ml de solution tamponnée de substance humique (250 mg/l de substance humique tampon KCl 0,1 M) en suivant l'évolution du pH par ajout progressif de soude 0,01 N ou 0,02 N [52 , 55].

La concentration en fonction carboxyles est obtenue pour un pH de titration égal à 7 [55].

Une complète titration des OH-phénoliques ne peut être obtenue qu'à pH voisin de 13. Mais dans la pratique, on ne

peut atteindre cette valeur et on estime seulement la moitié des OH-phénoliques à pH=10 [3 , 55].

D'après la bibliographie [53 , 55], pour un pH inférieur à 5, on dose toutes les fonctions acides fortes. Au-delà de pH=5, ce sont les fonctions acides faibles.

Les concentrations en fonctions carboxyles (faibles et fortes) sont obtenues à un pH=7 par la lecture du volume de titration par la soude V_{B1} . Nous en déduisons N_{A1} le nombre d'équivalents-grammes par litre de fonction COOH :

$$N_{A1} = (N_B \cdot V_{B1}) / V_A$$

N_B est la normalité de NaOH en eq.g/l, V_A le volume de l'échantillon titré. Le même calcul est effectué pour le volume de soude V_{B2} lu pour pH=10 :

$$N_{A2} = (N_B \cdot V_{B2}) / V_A$$

Le nombre d'équivalents-grammes par litre de groupements OH-phénoliques est obtenu par la différence $(N_{A2} - N_{A1}) \times 2$ puisqu'à pH=10 seulement la moitié des OH-phénoliques est estimée.

Nous exprimons ensuite les résultats en milliéquivalents-grammes de fonctions acides-COOH ou OH-phénoliques par gramme de substance humique conformément à la bibliographie [3 , 50 , 52 , 55].

III-2-4. CHLORATION DES SUBSTANCES HUMIQUES ET DOSAGE DU CHLORE RESIDUEL.

La chloration respective des acide humique et fulvique est réalisée par ajout de quantités variables de chlore exprimées par le rapport-massique m :

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

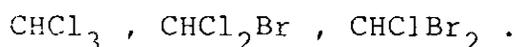
En effet, dans le cas des substances humiques, on ne peut parler de mole de substance humique et il n'est donc pas possible d'utiliser le rapport molaire r comme dans le cas des composés simples (cf. chapitres I et II).

Les consommations en chlore sont déduites de la mesure du chlore résiduel par la méthode iodométrique [48] comme dans le cas des composés simples (cf. chapitres I et II). Les chlorations sont réalisées pour :

- un rapport massique constant $m=2$, ou variable entre 0 et 10.
- un temps de contact constant de 72 heures, ou variable entre 0 et 24 heures.
- un pH constant neutre ou variable entre 2 et 11.

III-2-5. DOSAGE DES T.H.M.

Il est réalisé par la méthode du Head-Space décrite précédemment (cf. paragraphe I-2-4) et dans les mêmes conditions que pour le dosage du chloroforme formé par chloration des composés organiques simples. Une courbe d'étalonnage (figure 13) a été établie pour trois T.H.M. :



Nous rappelons les conditions d'analyse en chromatographie en phase gazeuse :

Températures :

- four 50°C
- injecteur 250°C
- détecteur 300°C

Gaz vecteur : azote R, débit 25 ml/minute.

III-2-6. DOSAGE DES T.O.X.

Les T.O.X. sont analysés à l'aide d'un appareil DX-20 DOHRMANN-XERIEX dont le principe peut être résumé ainsi [84] :

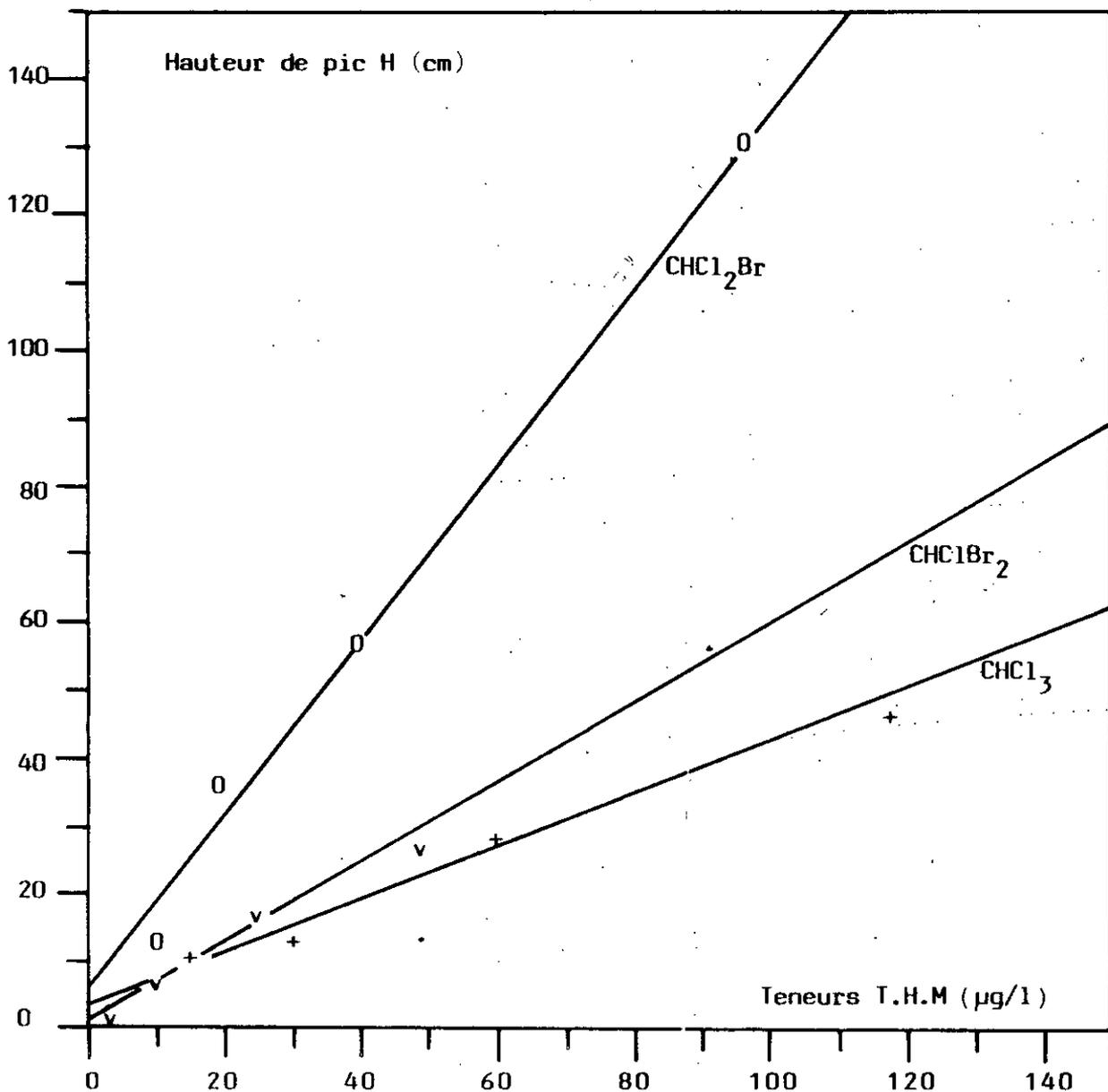


Figure 13 : Etalonnage pour la mesure des T.H.M.

Droites d'ajustement (méthode des moindres carrés).
 Coefficients de corrélation : CHCl₂Br....0,99584
 CHClBr₂....0,99099
 CHCl₃.....0,98913

- concentration des T.O.X., par adsorption sur deux colonnes de charbon actif en série, par percolation de 50 ml de chaque échantillon préalablement acidifié par ajout de 1 μ l de HNO_3 concentré.
- rinçage des colonnes par du nitrate de potassium (KNO_3) pour éliminer les halogènes présents sous forme minérale.
- minéralisation par pyrolyse à 800°C sous courant d'oxygène.
- dosage des halogénures d'hydrogène formés par microcoulométrie.

Les résultats sont exprimés en $\mu\text{gCl}^-/\text{l}$.

La quantité de tous les organohalogénés formés est donc donnée en masse équivalente de chlorures.

Cette technique d'analyse permet d'estimer les valeurs obtenues avec une erreur de 10% [64].

III-3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

III-3-1. CARACTERISTIQUES DES SUBSTANCES HUMIQUES ETUDIEES.

III-3-1-1. SPECTRES U.V.

Les spectres U.V. de l'acide humique et de l'acide fulvique sont représentés sur la figure 14. Afin de pouvoir comparer leur évolution nous avons exprimé les densités optiques (D.O.) par milligramme de substance humique et reconstitué les deux spectres point par point. Les deux spectres montrent une diminution progressive de la densité optique en passant de 200 à 400 nm. Il n'y a pas de bande d'absorption caractéristique si ce n'est un léger épaulement vers 250 nm pour l'acide humique, ceci étant conforme aux données de la littérature [52, 53]. Par ailleurs, nous constatons que les valeurs de la densité optique par milligramme d'acide humique sont inférieures à celles obtenues pour l'acide fulvique. Or, d'après la littérature [3, 57], les valeurs de la densité à partir des acides humiques sont supérieures à celles

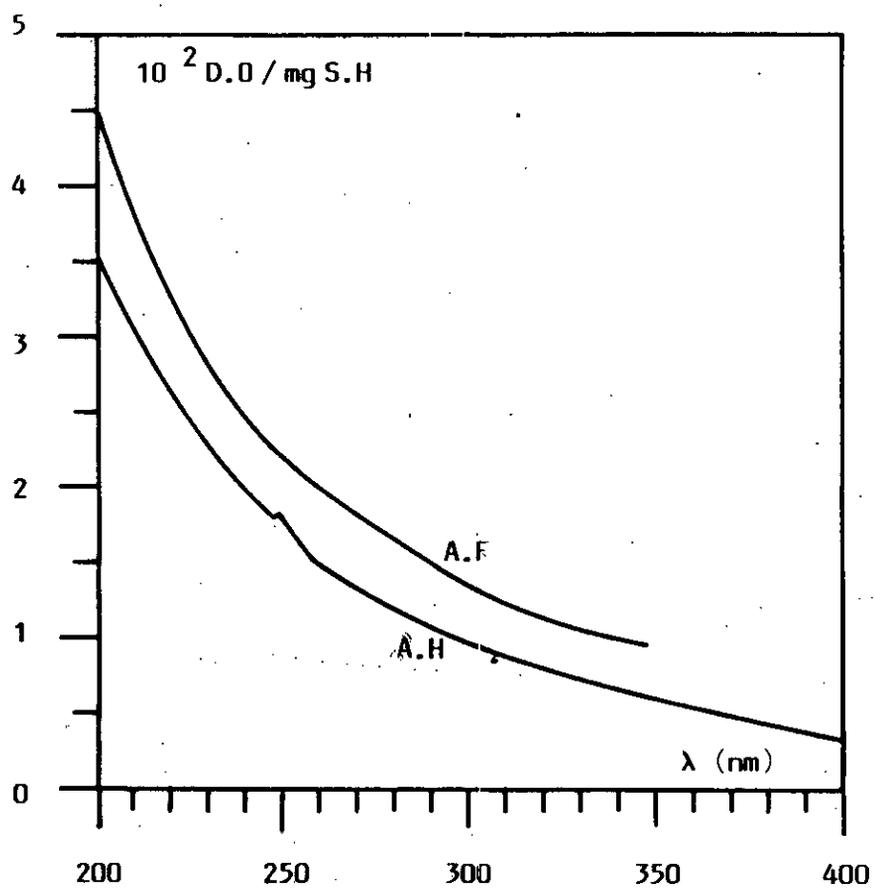


Figure 14 : Spectres U.V de l'acide fulvique (A.F) et de l'acide humique (A.H)

des acides fulviques du fait d'une plus grande polymérisation et d'un plus grand nombre de sites aromatiques. Nos résultats s'expliqueraient donc par le fait que l'acide humique étudié n'est constitué que de la fraction moléculaire entre 600 et 1000 et qui serait, d'après la bibliographie [3 , 52], une fraction absorbant très peu en ultra-violet et comportant très peu de sites aromatiques. Ce fait semble être confirmé par nos résultats expérimentaux du paragraphe suivant.

III-3-1-2. MESURE DES FONCTIONS CARBOXYLES, OH-PHENOLIQUES ET DE L'AROMATICITE.

Les valeurs relatives aux concentrations en groupements carboxyliques et OH-phénoliques sont déduites des courbes de titrage par la soude présentées sur la figure 15.

Les modifications de pente observées sur les courbes correspondent aux pH de neutralisation des différentes classes de groupements fonctionnels.

Sur le tableau 17 sont rapportés les résultats que nous avons obtenus pour les deux types de substance humique étudiés.

Nous avons pu ainsi en déduire que les concentrations en fonctions carboxyles et fonctions OH-phénoliques sont du même ordre de grandeur que celles indiquées dans la bibliographie [3 , 50 , 52 , 55 , 58].

Nous constatons également que la concentration en fonctions COOH est plus grande pour l'acide fulvique que pour l'acide humique. Ceci rejoint toutes les données bibliographiques [3 , 50 , 55] qui lient souvent ce phénomène à la plus grande solubilité des acides fulviques.

Par ailleurs, l'aromaticité pour l'acide fulvique semble plus importante que pour l'acide humique, rejoignant les valeurs des OH-phénoliques et confirmant ainsi que l'acide fulvique étudié comporte plus de sites aromatiques que l'acide humique commercial.

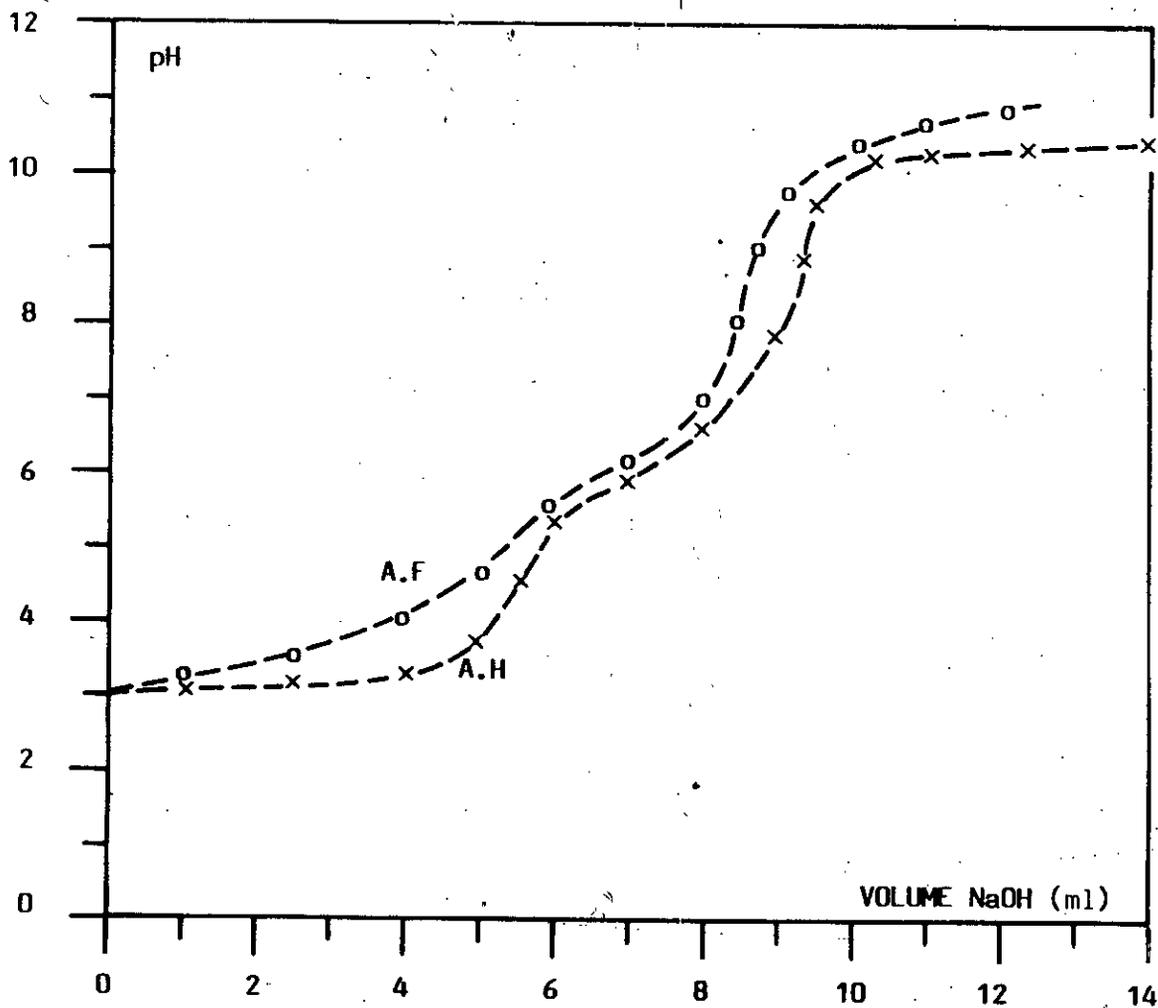


Figure 15: Courbes de titration des fonctions COOH et OH-phénoliques de l'acide fulvique par NaOH 0,02N et de l'acide humique par NaOH 0,01N.

Fonctions	Acide fulvique	Acide humique
carboxyles (meq/g.SH)	6,5	3,4
OH-phénoliques (meq/g.SH)	1,9	0,8
OH-phé/COOH (meq/meq)	0,29	0,23
aromaticité (unités D.0/mg.SH) $\lambda = 254 \text{ nm}$	0,022	0,015

Tableau 17: Analyse des fonctions acides et l'aromaticité pour l'acide fulvique et l'acide humique.

Les caractéristiques structurales ayant été déterminées, nous examinerons au cours de l'étape suivante la réactivité de ces substances humiques vis à vis du chlore en tentant de lier les phénomènes observés à l'aspect structural.

III-3-2. REACTIVITE DES SUBSTANCES HUMIQUES VIS A VIS DU CHLORE.

III-3-2-1. DEFINITION DES POTENTIELS DE REACTIVITE.

La notion de potentiel de consommation en chlore (P.C.Cl₂) et de potentiels de formation des composés organohalogénés (P.F.T.O.X. et P.F.T.H.M.) est souvent utilisée dans la bibliographie [15,21,52,54,64] pour définir les rendements de consommation de chlore et de formation des composés organohalogénés dans des conditions de chloration telles que pour un temps de réaction donné, la concentration en chlore libre résiduel soit significative.

En outre, ce potentiel peut permettre d'estimer l'efficacité de tel ou tel traitement sur l'élimination ou la modification des substances humiques dans l'eau.

Il est à noter que cette notion est à rapprocher de celle des paramètres (D) et (R) introduits lors des chapitres I et II.

Nous avons choisi ces potentiels pour les conditions opératoires suivantes :

- acide humique : 10 mg/l
- acide fulvique : 6,3 mg/l
- taux de chloration : m=2
- temps de réaction : 72 heures
- pH=7,5 (tampon phosphates $\mu=10^{-2}$ M)

Dans ces conditions, la quantité de chlore ajouté est telle qu'environ 60% du chlore introduit est encore présent à l'état libre et les concentrations en substances

humiques sont choisies telles que les solutions préparées aient des C.O.T. compris entre 3 et 5 mg/l puisque le carbone représente environ 50% de la composition élémentaire (cf. I-2-3-1 de l'étude bibliographique).

III-3-2-2. RESULTATS

Le tableau 18 présente les potentiels de réactivité vis à vis du chlore de l'acide humique FLUKA et de l'acide fulvique naturel.

P.C.Cl₂ est exprimé en mg de chlore par mg de substance humique.

P.F.T.H.M. est exprimé en µg de T.H.M. par mg de substance humique.

P.F.T.O.X. est exprimé en µg de Cl par mg de substance humique.

Les résultats obtenus semblent en accord avec les données bibliographiques qui signalent des potentiels de demande en chlore variant de 0,55 à 0,8 mg de chlore / mg de substance humique, des potentiels de formation de T.H.M. de 15 à 25 µg de CHCl₃/mg de substance humique, des potentiels de formation de T.O.X. de 70 à 120 µgCl⁻/mg de substance humique pour des substances humiques extraites d'eaux de surface des U.S.A. [14 , 21] et 0,48 à 0,925 en P.C.Cl₂, 14,9 à 35,8 µg CHCl₃, 54 à 106 µg Cl⁻ par mg d'acide fulvique pour des eaux françaises chlorées dans des conditions très voisines de celles utilisées dans notre étude [52 , 54]. Nous pouvons également noter que parmi les T.H.M. le chloroforme est majoritaire et que les dérivés bromés sont formés en faible quantité.

En ce qui concerne le pourcentage du chlore consommé se retrouvant dans le chloroforme formé et représenté par :

$$X\% = \frac{3 [\text{CHCl}_3]}{[\text{Cl}_2 \text{ cons.}]} \times 100 \quad [21 , 64]$$

	Acide humique	Acide fulvique
PCCl ₂ (mg.Cl ₂ /mg.SH)	0,625	0,802
P.F THM (µg THM/mg.SH)		
CHCl ₃	13,8	25,2
CHCl ₂ Br	—	1,92
CHClBr ₂	—	0,30
P.F.T.O.X (µg.Cl ⁻ /mg.SH)	68,3	78,8
X %	4	5,6
Y %	18	28,5
Z %	22	19,6

Tableau 18: Potentiels de réactivité vis à vis du chlore pour l'acide humique (FLUKA) et l'acide fulvique naturel.

m = 2 ; temps = 72 heures ; pH = 7,5

Les résultats montrent que le chloroforme n'est qu'un produit de chloration minoritaire (4 à 5,6%) aussi bien pour l'acide humique de commerce que pour l'acide fulvique naturel. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus pour les composés simples réactifs vis à vis du chlore mais peu producteurs de chloroforme (cf. tableau 11).

Le calcul de la grandeur :

$$Y\% = \frac{3 [\text{CHCl}_3]}{\text{T.O.X.}/35,5} \times 100$$

qui représente le pourcentage de chlore organiquement lié présent dans le chloroforme [14,54,64] nous permet également de déduire que la chloration des substances humiques semble conduire à une forte proportion de dérivés chlorés autres que le chloroforme.

Cependant, en exprimant la grandeur :

$$Z\% = \frac{\text{T.O.X.}/35,5}{\text{Cl}_2 \text{ cons.}/71} \times 100$$

qui représente le pourcentage du chlore incorporé dans les T.O.X. [14,21,98] nous constatons que seuls 19,6 à 22% du chlore consommé sont impliqués dans des réactions de formation de produits substitués et qu'une partie importante du chlore semble être consommée dans des réactions d'oxydation. Ceci rejoint parfaitement les résultats de plusieurs travaux [21,64,86] indiquant les fractions molaires du chlore impliquées dans les réactions de substitution d'une part et les réactions d'oxydation d'autre part.

Par ailleurs, il semblerait que les potentiels de réactivité dépendent de la nature de la substance humique car si nous les comparons aux résultats relatifs à la structure des substances humiques (cf. tableau 17) nous pouvons constater que les potentiels de réactivité augmentent dans le même sens que l'aromaticité à la longueur d'onde de 254 nm, et que le rapport OH/COOH.

Ceci est confirmé explicitement par des travaux récents

sur les acides fulviques [52 , 54] et indirectement par une étude [51] qui lie le rendement en chloroforme à la masse moléculaire en précisant que la fraction de masse moléculaire inférieure à 1000 daltons présente le plus faible rendement en CHCl_3 .

En particulier, le tableau 18 montre que le pourcentage de P.F.T.O.X. attribué au P.F.T.H.M. est plus important pour l'acide fulvique (28,5%) que l'acide humique (18%) et laisse supposer que l'acide fulvique peut produire plus de chloroforme que l'acide humique étudié.

Nos résultats pourraient donc être imputés à la nature de l'acide humique commercial et surtout au fait qu'il est constitué seulement d'une fraction de masse moléculaire prise entre 600 et 1000 alors que les substances humiques naturelles ont des masses comprises généralement entre 500 et 10.000 daltons [3 , 44].

Nous pouvons donc conclure que l'acide humique commercial utilisé est peu approprié pour prévoir la réactivité des acides humiques aquatiques naturels dont les propriétés, décrites par la bibliographie [3 , 21 , 23 , 51] semblent différentes de celles de l'acide humique commercial (masse moléculaire beaucoup plus grande, teneur plus importante en fonctions OH-phénoliques, réactivité vis à vis du chlore plus importante).

III-3-3. INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES REACTIONNELS SUR LA FORMATION DES COMPOSES ORGANOHALOGENES.

L'évolution des différentes formes du chlore consommé (chlore total consommé, T.O.X., T.H.M.) est examinée en fonction de divers paramètres réactionnels :

- temps de contact
- taux de chloration
- pH

III-3-3-1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT.

L'évolution en fonction du temps est suivie à pH neutre, pour un rapport massique m égal à 2 de telle façon que la quantité de chlore résiduel soit importante. La figure 16 présente les résultats concernant :

- les quantités de chlore total consommé en μmoles de Cl_2 par mg de substance humique (acide humique et acide fulvique).
- les teneurs en organohalogénés totaux exprimées en μmoles de chlore incorporé dans les T.O.X. et calculées par T.O.X. $\mu\text{gCl}/35,5$.
- les teneurs en CHCl_3 exprimées en μmoles de chlore incorporé dans CHCl_3 et calculées par :

$$3. [\text{CHCl}_3] = (3. \text{masse } \text{CHCl}_3 \text{ } \mu\text{g}) / 119,5$$

Ces déterminations ont porté uniquement sur l'acide fulvique puisqu'il semble plus représentatif des substances humiques aquatiques (cf. III-3-2).

L'évolution des paramètres X%, Y%, Z% définis précédemment est présentée dans le tableau 19.

Ces résultats mettent en évidence une consommation en chlore importante, très rapide durant les premières minutes de la réaction, suivie d'une étape plus lente qui dure plusieurs heures, voire même plusieurs jours.

L'allure de la cinétique de consommation du chlore par l'acide fulvique rappelle notamment celles des composés aromatiques hydroxyles (cf. figure 4), alors que celle de l'acide humique présente une évolution plus lente peu caractéristique des composés phénolés.

Quant à la formation des organohalogénés totaux et celle du chloroforme, elle est globalement similaire à celle de la consommation en chlore, c'est à dire en deux étapes, la première très rapide et la seconde beaucoup plus lente. Toutefois, l'importance relative des T.O.X. de même que celle du CHCl_3 par rapport à l'ensemble du chlore consommé augmente avec le temps, de même que la proportion du CHCl_3 dans les T.O.X. .

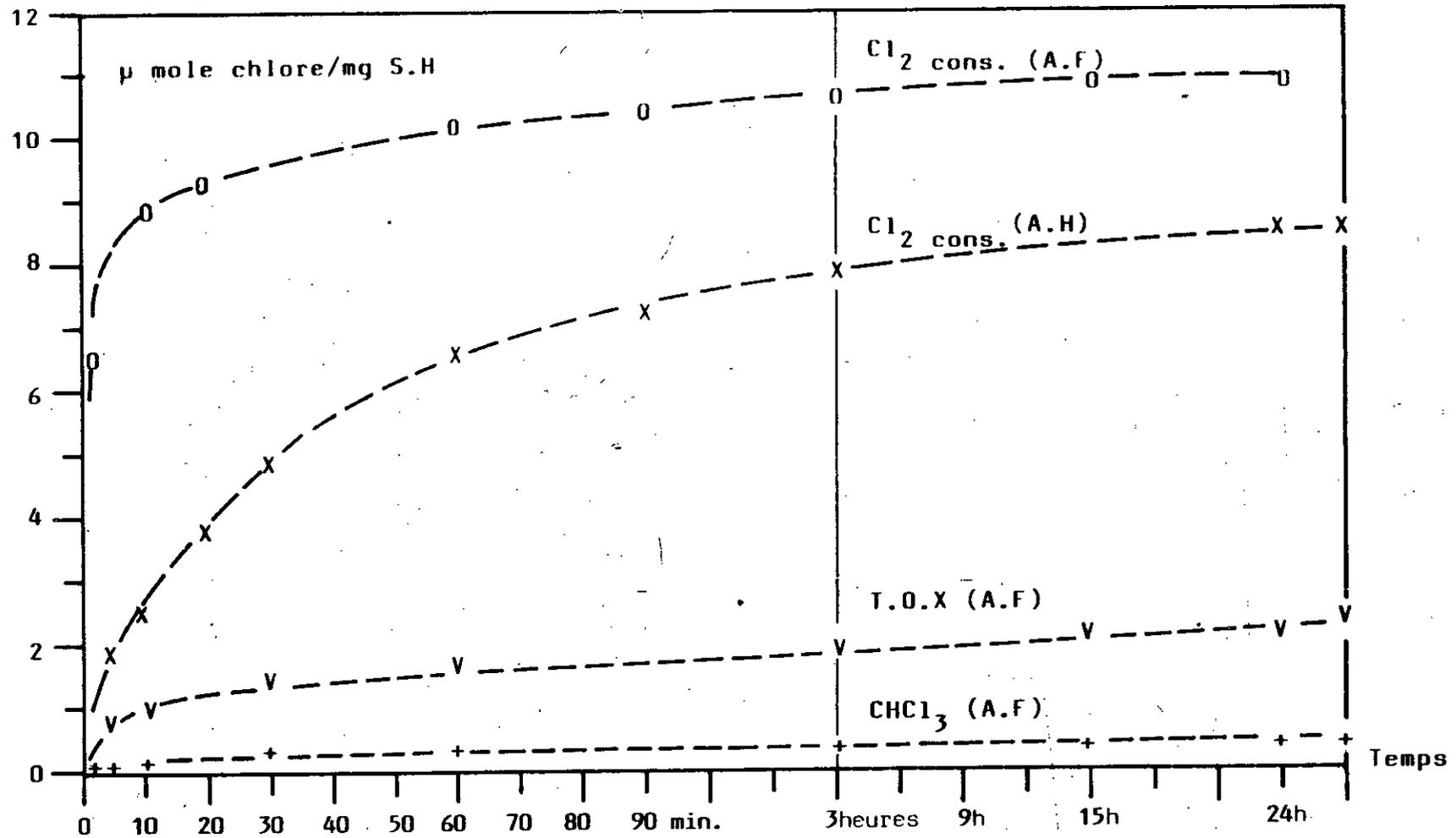


Figure 16 : Influence du temps de contact sur l'évolution du chlore consommé, des T.O.X et CHCl_3 .

$m = 2$; $\text{pH} = 7,5$; $\text{A.H} = 10 \text{ mg/l}$; $\text{A.F} = 6,8 \text{ mg/l}$.

temps (minutes)	2	5	10	30	60	120	15 heures	24 heures
X %	0,95	1,2	1,8	2,2	2,4	2,7	3,1	3,9
Y %	-	14,1	14,7	15,6	15,8	15,9	16,2	20,1
Z %	-	8,2	12,1	13,9	15,3	16,7	19	19,5

Tableau 19 : Evolution des paramètres X%,Y%,Z% en fonction du temps.

Acide fulvique : 6,3 mg/l

m = 2 ; pH = 7,5.

III-3-3-2. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION.

Le taux de chloration exprimé par le rapport massique m varie de 0 à 10 en fonction de la dose de chlore que nous introduisons à $\text{pH}=7,5$ (tampon phosphates, $\mu=10^{-2}$ M) et durant un temps de 15 heures.

La figure 17 présente les résultats obtenus concernant la quantité de chlore consommé en μmoles de Cl_2 par milligramme de substance humique, le chloroforme formé et les T.O.X. en μmoles de chlore incorporé dans un milligramme d'acide fulvique.

A travers ces résultats, nous pouvons constater que la consommation en chlore augmente fortement jusqu'à un rapport massique compris entre 2 et 4, puis plus faiblement pour des rapports massiques supérieurs, aussi bien pour l'acide humique que pour l'acide fulvique.

Cependant, la consommation globale en chlore par l'acide humique est inférieure à celle de l'acide fulvique, pour tous les taux de chloration.

De plus, pour l'acide fulvique, la formation des T.O.X. évolue dans le même sens que la consommation en chlore. Il en est de même pour la formation du chloroforme qui reste majoritaire parmi les T.H.M. formés, comme le montrent les résultats du tableau 20 regroupant les teneurs des T.H.M. formés par introduction de doses croissantes de chlore.

L'évolution des grandeurs X%, Y%, Z% présentée sur le tableau 21, montre que la proportion en CHCl_3 par rapport au chlore consommé augmente jusqu'à un taux voisin de 2 puis reste pratiquement constante tandis que la proportion en CHCl_3 dans les T.O.X. semble diminuer lorsqu'on augmente le taux de chloration.

Par contre, nous constatons que la part des T.O.X. dans le chlore consommé augmente avec le taux de chloration. Tous ces résultats laissent supposer que la consommation en chlore est attribuable aussi bien à la formation de composés volatils que non volatils jusqu'à des rapports m voisins de 2. Pour des taux supérieurs à 2, la formation de composés non volatils semble favorisée.

125

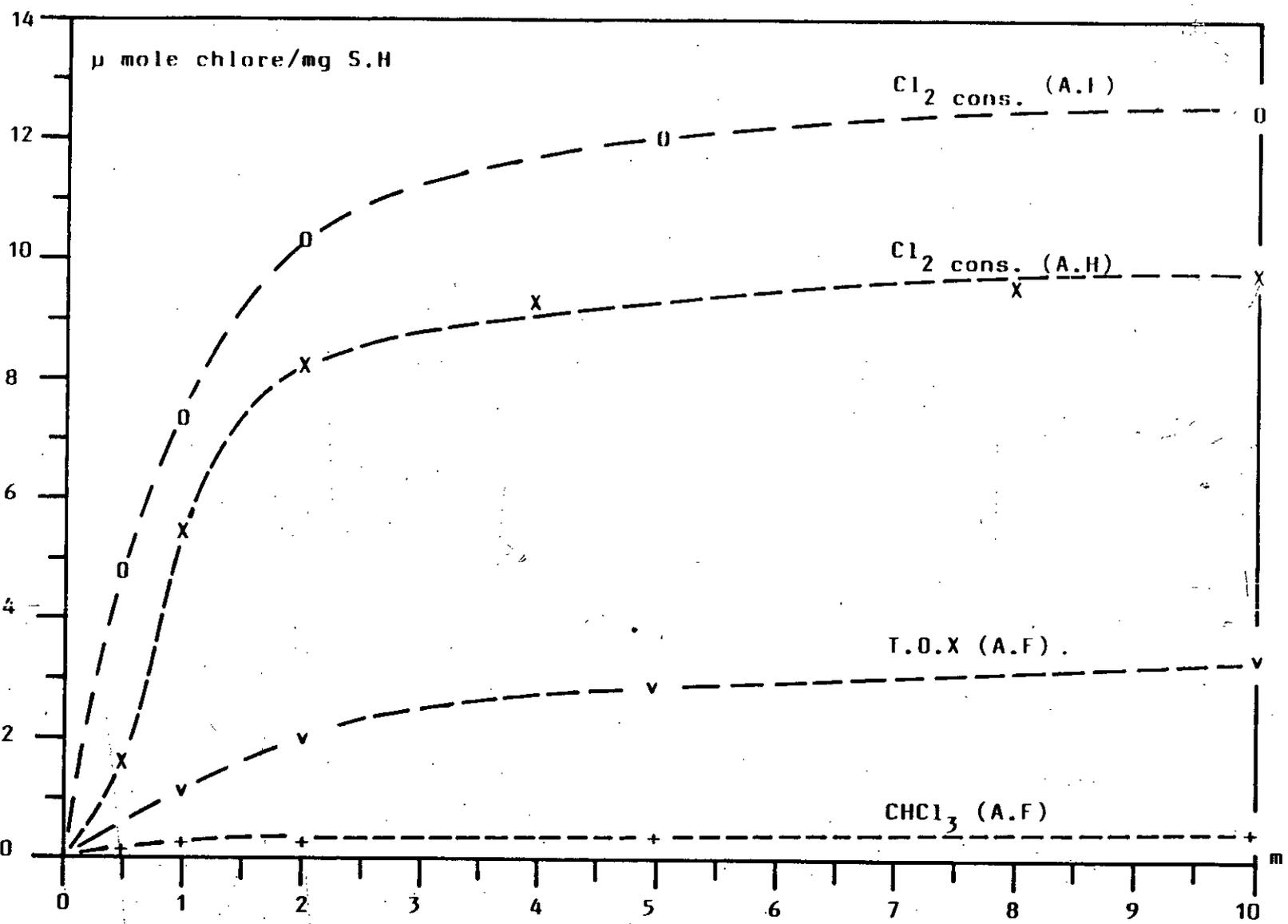


Figure 17 : Influence du taux de chloration (m) sur l'évolution du chlore consommé, T.O.X et CHCl₃ pour l'acide humique (A.H) et l'acide fulvique (A.F).
Temps = 15 heures ; pH = 7,5 ; A.H = 10 mg/l ; A.F = 6,3 mg/l .

m	0,5	1	2	5	10
CHCl_3 ($\mu\text{g}/\text{mg A.F}$)	3,15	9,28	13,68	15,13	16,22
CHCl_2Br ($\mu\text{g}/\text{mg A.F}$)	0,41	1,11	1,60	1,75	1,85
CHClBr_2 ($\mu\text{g}/\text{mg A.F}$)	0	0	0,20	0,27	0,29

Tableau 20: Influence du taux de chloration de l'acide fulvique (A.F) sur les teneurs en T.H.M .

A.F : 6,3 mg/l; Temps = 15 heures; pH = 7,5.

m	0,5	1	2	5	10
X %	1,6	3,2	3,2	3,2	3,2
Y %	-	19,4	15,8	13,5	11,9
Z %	-	16,4	20,2	23,4	27,2

Tableau 21: Evolution de X%, Y%, Z% en fonction du taux de chloration.

A.F : 6,3 mg/l; Temps = 15 heures; pH = 7,5.

III-3-3-3. INFLUENCE DU pH.

Elle est observée sur des solutions de mêmes concentrations que précédemment : acide humique FLUKA 10 mg/l, acide fulvique 6,3 mg/l, chlorées à un taux massique m égal à 2 et pour un temps de contact de 15 heures. Les résultats sont regroupés dans le tableau 22.

Nous pouvons constater que la consommation en chlore par l'acide fulvique semble maximale pour des pH où le chlore est principalement sous forme d'acide hypochloreux HClO tandis que la consommation en chlore par l'acide humique diminue de $\text{pH}=4$ à $\text{pH}=9$.

Quant au chloroforme formé, sa teneur augmente constamment par élévation du pH, avec une légère stabilisation à partir de $\text{pH}=9$.

Quant aux T.O.X., ils semblent moins sensibles aux variations du pH, notamment entre $\text{pH}=4$ et $\text{pH}=9$. En-dessous de 4, leur concentration semble augmenter légèrement alors qu'au-dessus de $\text{pH}=9$, leur concentration semble diminuer brusquement.

III-3-4. EVOLUTION DE L'AROMATICITE AU COURS DE LA CHLORATION DE L'ACIDE FULVIQUE.

L'aromaticité est suivie à une longueur d'onde de 254 nm, à pH neutre ($\text{pH}=7,5$ tampon phosphates) sur l'acide fulvique chloré à différents taux de chloration m . Les résultats font apparaître une diminution progressive de la densité optique lorsque nous augmentons la dose de chlore, pour un même temps de contact (tableau 23).

Ceci laisse supposer qu'une augmentation du taux de chloration tendrait à dégrader les sites aromatiques de l'acide fulvique étudié.

Par ailleurs, nous observons l'évolution de la densité optique à 254 nm pour l'acide fulvique chloré à un taux constant m égal à 1,5 qui correspond à un taux pour lequel la consommation de chlore est importante, le temps de contact variant jusqu'à 10 minutes (tableau 24).

pH		2	4	7,5	9	11
Cl ₂ cons. (mg.Cl ₂ /mg.SH)	A.H	—	0,71	0,62	0,51	—
	A.F	0,78	0,83	0,87	0,85	0,65
CHCl ₃ (µg/mg A.F)		1,13	4,97	13,49	14,89	14,86
T.O.X (µg Cl ⁻ /mg A.F)		76	62,40	62,30	62,23	50,71

Tableau 22: Influence du pH sur les différentes formes du chlore consommé. A.F:6,3 mg/l; A.H:10 mg/l; m=2; Temps=15 heures.

m	0	1,2	3,6	7,2
Densité optique. λ = 254 nm	0,490	0,361	0,346	0,339

Tableau 23: Evolution de l'aromaticité à différents taux de chloration m de l'acide fulvique. A.F: 25,2 mg/l; Temps = 5 heures; pH = 7,5.

Temps (secondes)	0	30	60	120	300	420	600
Densité optique λ = 254 nm	0,490	0,522	0,520	0,516	0,511	0,508	0,505

Tableau 24: Evolution de l'aromaticité en fonction du temps.

A.F: 25,2 mg/l; m=1,5; pH=7,5.

Le tableau 24 présente les résultats obtenus et nous constatons presque instantanément (au bout de 30 secondes), une augmentation de l'aromaticité qui pourrait correspondre à la formation très rapide de composés aromatiques chlorés absorbant fortement à 254 nm puis une diminution de la densité optique pouvant s'expliquer par une dégradation plus lente de ces produits aromatiques.

III-4. DISCUSSION DES RESULTATS - CONCLUSION.

Nous avons observé au cours de notre étude expérimentale que la chloration des substances humiques et plus particulièrement celle de l'acide fulvique, s'accompagne d'une forte consommation de chlore et de la formation de nombreux composés organohalogénés. Ceci est en bon accord avec les résultats mis en évidence par d'autres travaux [21 , 23 , 52 , 54 , 86 , 98].

De plus, bien que les potentiels de formation du chloroforme soient importants, ce composé ne représente qu'un produit de chloration possible.

Il semble en effet que le chloroforme et les T.H.M. parmi lesquels il est majoritaire, ne représenteraient que l'aboutissement d'un processus réactionnel complexe basé sur de nombreuses réactions d'oxydation et de substitution, et au cours duquel il y'a formation dans le milieu d'un grand nombre de produits organohalogénés volatils et non volatils.

Cette formation est fonction de différents paramètres réactionnels comme le temps de contact, le taux de chloration et le pH du milieu.

Compte tenu de la complexité de la structure des substances humiques, une interprétation mécanistique des résultats semble difficile.

Néanmoins, quelques comparaisons entre les résultats obtenus au cours de ce chapitre et ceux que nous avons obtenus pour les composés simples des chapitres précédents permettront peut-être de confirmer la présence de certains sites réactifs dans la structure des substances humiques étudiées.

L'évolution de la cinétique de consommation du chlore par l'acide humique et surtout l'acide fulvique est similaire à celle obtenue pour les composés aromatiques substitués et plus spécialement les composés hydroxylés :

- une première étape rapide (quelques minutes).
- une seconde étape lente qui se poursuit sur plusieurs heures, voire plusieurs jours pour les substances humiques.

Cependant, il faut remarquer que l'acide fulvique présente vis à vis de la formation du chloroforme une réactivité moyenne, intermédiaire entre celle observée pour les composés métapolyhydroxybenzéniques (résorcinol, phloroglucinol) et des structures moins réactives comme certains aromatiques (phénol, aniline, tyrosine,...) ou des composés aliphatiques (acides aminés, cétones, acides,...).

Par ailleurs, au cours de la chloration de l'acide fulvique à des rapports massiques variables, la formation de CHCl_3 augmente d'une manière significative jusqu'à des taux compris entre 2 et 4 et tend à se stabiliser pour des rapports massiques supérieurs. Par contre, les T.O.X. augmentent constamment avec la dose de chlore introduit. Pour des rapports massiques élevés, la formation des composés organohalogénés non volatils serait favorisée, le comportement des structures humiques se rapprochant de celui des composés aromatiques substitués tels que le phénol, l'aniline, pour lesquels les produits de substitution majoritaires sont non volatils.

De plus, la formation de CHCl_3 augmente constamment avec l'élévation du pH alors que celle des T.O.X. varie très peu mais diminue lorsque le pH devient très basique.

D'après Meier [22], cette diminution serait attribuable au fait que les organohalogénés non volatils seraient instables et rapidement dégradés pour des pH basiques.

Quant à la consommation en chlore, elle semble dépendre peu du pH, le phénomène pouvant s'expliquer par l'effet antagoniste de la réactivité du chlore (HClO/ClO^-) et de celle des sites présents avec les variations du pH.

L'ensemble des sites de la substance humique ne présente

de ce fait pas d'optimum de production pour un pH donné comme dans le cas du résorcinol ou des cétones par exemple. Tous ces résultats permettent de déduire que la réaction du chlore sur les substances humiques fait appel à un mécanisme complexe lié à la présence de nombreux sites de réactivité différente qui sont, soit présents initialement dans la structure du matériel humique, soit formés au cours de la première phase de réaction. Les sites réactifs des substances humiques peuvent ainsi être apparentés à des composés aromatiques substitués partiellement représentés par les métapolyhydroxybenzènes et il n'est pas surprenant que les potentiels de consommation du chlore et de formation d'organohalogénés soient liés à l'aromaticité et au rapport OH/COOH des substances étudiées.

Ces conclusions peuvent être appuyées par les propositions de structures des substances humiques [4 , 56 , 57] qui montrent des structures polyaromatiques avec des substituants de natures diverses donc inégalement réactives à l'égard du chlore et également des chaînes carbonées aliphatiques assez peu réactives.

Enfin, il faut remarquer les différences de réactivité entre l'acide humique commercial et l'acide fulvique naturel qui sont dues principalement aux différences dans la structure de ces deux types de substance humique.

CONCLUSION A LA DEUXIEME PARTIE.

Au cours de cette seconde partie de notre travail, le but a été de préciser la nature et la réactivité de composés organiques précurseurs de T.H.M. et de composés organo-halogénés lors de la chloration de solution aqueuse diluée. Nos expérimentations ont été réalisées sur des solutions synthétiques de molécules organiques simples puis de substances humiques (acide humique commercial et acide fulvique naturel).

Concernant les molécules simples, les résultats obtenus suggèrent les remarques suivantes :

- du point de vue de la consommation de chlore, nous avons distingué, parmi les molécules-modèles étudiées, des composés à forte demande en chlore (aromatiques substitués par des groupements activants) et des composés relativement inertes (composés aliphatiques en général).
- parmi les composés réactifs vis à vis du chlore, un grand nombre de produits organiques conduisent à la production de chloroforme avec de faibles rendements et seules quelques structures (résorcinol, phloroglucinol) conduisent à des quantités notables de CHCl_3 .
- mais dans tous les cas, le calcul du pourcentage de chlore incorporé dans le chloroforme a montré que ce composé n'était qu'un produit de chloration possible.
- les produits susceptibles de se former sont essentiellement des dérivés chlorés non volatils dans le cas de composés tels que le phénol, l'aniline, la tyrosine et des dérivés non chlorés dans le cas d'acides aminés aliphatiques tels que l'alanine.
- la nature et la quantité des produits formés peuvent varier en fonction du temps de contact du chlore, du taux de chloration et du pH.
- les cinétiques de consommation du chlore ont montré de grandes différences de réactivité, les composés consommant le plus rapidement le chlore étant les aromatiques hydroxylés.

Dans le cas des métapolyhydroxybenzènes, la formation de

CHCl_3 est plus rapide pour le résorcinol que pour le phloroglucinol à pH neutre.

- les faibles taux de chloration favorisent une chloration sur le cycle et/ou la formation de formes pseudoquinoniques comme nous l'avons observé pour le résorcinol tandis que des taux supérieurs à la demande en chlore du composé conduisent généralement à la dégradation du cycle aromatique.
- la réactivité maximale est observée à des pH différents selon le composé (pH acide pour le phénol et le phloroglucinol, pH neutre pour le résorcinol, pH basique pour l'acétophénone).

Par ailleurs, il faut remarquer que dans le cas de composés plus complexes tels que les substances humiques, leur structure non résolue ne permet pas d'élucider complètement le mécanisme de réaction de ces composés avec le chlore.

Néanmoins, en comparant les résultats que nous avons obtenus sur l'acide humique FLUKA et l'acide fulvique naturel, aux résultats relatifs aux composés simples, nous avons abouti aux conclusions suivantes :

- ces substances sont caractérisées par des potentiels de consommation en chlore et de formation de T.H.M. et de T.O.X. importants, le chloroforme ne représentant qu'un produit de substitution minoritaire. Elles comportent donc à la fois des sites consommateurs en chlore et des sites précurseurs de composés organohalogénés.
- il existe une corrélation entre la réactivité vis à vis du chlore et la structure de ces substances humiques. La très grande réactivité des sites aromatiques est confirmée par les mesures de densité optique dans l'U.V. à 254 nm.
- le chlore réagit sur deux types de sites de réactivités différentes : des sites aromatiques très réactifs surtout hydroxylés et des sites aliphatiques ou aromatiques désactivés moins réactifs, préexistants ou résultants de l'ouverture du cycle.

La consommation en chlore et la formation des organohalogénés (CHCl_3 , T.O.X.) s'effectuent en effet en deux étapes à pH neutre (une étape très rapide et une autre plus lente).

- le pH joue également un rôle important sur la formation du chloroforme mais influe peu sur les consommations en chlore et sur la formation des T.O.X. .
- en règle générale, les résultats que nous avons obtenus présentent une certaine analogie avec ceux d'autres substances humiques d'origines différentes.

Bien que les résultats obtenus dans des réactions idéales, sur des composés modèles parfaitement définis ne soient pas directement transposables à la chloration des eaux de surface, un certain nombre de nos conclusions obtenues au cours de cette seconde partie pourront nous permettre de mieux comprendre les phénomènes observés au cours du traitement d'une eau potable.

En particulier, ces conclusions pourront constituer des informations nécessaires pour appréhender le processus de formation des composés organohalogénés dans les eaux de surface où la micropollution est représentée en majorité par des acides humiques et fulviques.

TROISIEME PARTIE .

CHLORATION DES EAUX DE SURFACE
ALGERIENNES

INTRODUCTION A LA TROISIEME PARTIE.

Depuis de nombreuses années, la mobilisation des ressources hydriques demeure l'une des premières préoccupations de l'Algérie. La pression démographique, l'urbanisation accélérée sous la poussée de l'exode rural et les activités qui dépendent de l'eau, notamment les centres industriels et l'agriculture en irrigué, ont fait du secteur de l'hydraulique, dès le deuxième plan quinquennal, une priorité nationale.

Le problème de l'eau a pris une dimension telle que l'on a dû avoir recours à la mobilisation des eaux superficielles car les réservoirs souterrains du Nord du territoire montraient une tendance à l'épuisement [1].

Des investissements considérables (04 Milliards de dinars) ont ainsi été consacrés à la construction et la rénovation des barrages, à la réalisation d'une multitude de retenues collinaires et à la mise en place de stations de traitement [122].

Il peut paraître que l'Algérie dispose, à l'heure actuelle, de potentialités importantes en ressources de surface. En effet, une quarantaine de barrages fournissent 1,8 Milliards de m³ par an [1]; mais ces potentialités présentent le sérieux inconvénient d'être inégalement réparties sur un vaste territoire et fortement dépendantes des conditions climatiques.

Les efforts louables déployés ont ainsi permis d'atteindre dès la fin de l'année 1987, une dotation moyenne de 140 litres par habitant et par jour mais avec des inégalités assez profondes entre les différentes Wilayas, notamment dans les zones rurales [123].

De plus, bien que des efforts considérables aient été réalisés dans le domaine des adductions de l'eau potable et des réseaux d'assainissement, les études épidémiologiques des maladies à transmission hydrique depuis l'indépendance à nos jours [123, 124] dévoilent la dégradation constante de l'hygiène publique ainsi que les insuffisances de la mise en valeur et de la gestion des ressources

hydrauliques. En particulier, certaines études [8 ,125] mettent en évidence la nécessité d'améliorer la qualité du service relatif aux traitements correctifs des eaux naturelles, notamment la désinfection. En effet, les bilans établis au cours des séminaires nationaux de désinfection en 1987 et 1989 [9 ,126], mettent en exergue la mauvaise maîtrise des techniques de désinfection et l'absence de réglementation précise.

Comme cela a déjà été mentionné précédemment, les eaux de surface en Algérie sont souvent de qualité médiocre. En fait, en ce qui concerne la qualité de ces eaux, peu d'études ont été publiées à ce jour. Aussi, nous proposons-nous de nous intéresser de plus près à l'étude de quelques eaux naturelles algériennes. Nous appliquerons en particulier les méthodes et les résultats des chapitres précédents à la recherche de l'incidence de la chloration sur la qualité de ces eaux.

CHAPITRE I : ETUDE DE LA QUALITE DES EAUX DE SURFACE ALGERIENNES.

I-1. INTRODUCTION.

Au cours du présent chapitre, nous passons en revue les ressources en eaux naturelles ainsi que les besoins en eau d'alimentation en Algérie.

Nous rapportons ensuite les données physico-chimiques qu'il nous a été possible de collecter avant d'aborder notre propre étude expérimentale sur la qualité des eaux de surface destinées à la consommation.

I-2. ESTIMATION DES RESSOURCES EN EAUX.

En Algérie, les ressources hydriques consistent d'une part en eaux souterraines et d'autre part en eaux superficielles. Ces dernières sont de plus en plus utilisées ces dernières années.

Nous avons résumé dans le tableau 25 les données concernant les principales ressources en eaux et leurs emplois. Les observations les plus importantes qui peuvent en être dégagées sont les suivantes :

- absence d'une répartition rationnelle des ressources hydriques entre les différents secteurs économiques et la faible part consacrée à l'alimentation en eau potable et industrielle.
- sauf exception, on ne distingue pas une eau d'alimentation domestique d'une eau industrielle. Ceci pose, en particulier, le problème du rôle parasitaire de certaines unités industrielles qui ont recours à un raccordement sur les réseaux publics urbains ou qui, au mieux, prélèvent des quantités d'eaux brutes dans les barrages [8 , 122].

Nature de la ressource		Principales ressources [8 , 122, 127]	Potentialités volume. (M ³)/an [1 , 122, 127]	Volume mobilisé, (M ³)/an [1 , 127]	Contraintes d'exploitation. [1 , 2 , 8]	Répartition de la consommation totale par secteur. [1 , 122]
E A U SOUTERRAINE (NAPPES)	NORD	-Mitidja -Mascara -Bel Abbes -Annaba -Hodna	2 Milliards	1,4 Milliards	-Demande croissante -Déficit en pluviométrie -Surexploitées.	-Irrigation petite et moyenne hydraulique (15 à 20%) -Eau potable et Industrielle (15 à 20%).
	SUD	-Complexe terminal -Continental -intercalaire	5 Milliards	500 à 600 Millions	-Grande profondeur -nécessité de traiter	
E A U D E SURFACE		Bassins de -Atlas tellien -Côtiers Sahéliens	12 Milliards	1,8 Milliards (41 barrages)	-Sites à relief accidenté -Coût élevé -Envasement -Déficit en pluviométrie -Nécessité de traiter -Demande croissante	-Irrigation grands périmètres (30 à 40%) -Energie hydroélectrique (20 à 25%) -Eau potable et industrielle (10 à 20%)

Tableau 25 : Principales ressources hydriques et répartition par secteur de consommation.

- les lourdes contraintes que constituent les facteurs climatiques et les investissements considérables pour la mobilisation de nouvelles ressources.

A cela s'ajoute l'urgence d'agir avec une plus grande efficacité sur la qualité de la gestion des eaux depuis le captage jusqu'à l'utilisateur. A ce sujet, plusieurs travaux [125,126] rappellent la nécessité :

- de créer des périmètres de protection des ressources en eau.
- de réduire les fuites de réseaux dont les rendements techniques sont souvent inférieurs à 60% et peuvent parfois entraîner le mélange des eaux potables à des eaux usées.
- d'améliorer la qualité du traitement des eaux destinées à la boisson.

Il en résultera en effet non seulement une économie substantielle des ressources en eau mais aussi une économie sur les investissements financiers tout en veillant à atteindre les objectifs sanitaires postulés. Ce dernier point nous amène à introduire l'aspect qualitatif des eaux de boisson algériennes et en particulier celles qui découlent du traitement des eaux de surface.

I-3. PRINCIPALES DONNEES SUR LA QUALITE DES EAUX DE SURFACE.

I-3-1. CONTROLE DE LA QUALITE DES EAUX NATURELLES.

A notre connaissance, seules des analyses globales et ponctuelles sont effectuées compte tenu de l'état actuel de l'équipement des laboratoires spécialisés dans l'étude de la qualité des eaux.

Des laboratoires tels que le laboratoire d'hydrochimie de l'A.N.R.H.(agence nationale des ressources hydrauliques) ou les laboratoires régionaux rattachés aux entreprises de production d'eau potable réalisent des analyses dites

de série ou fondamentales (pH, température, minéralisation, dureté,...)

Des analyses plus spécifiques, notamment dans le cas de pollutions accidentelles par des rejets industriels (métaux lourds, détergents,...) sont parfois réalisées par l'A.N.P.E. (agence nationale pour la protection de l'environnement) ou par les services de toxicologie le plus souvent rattachés aux centres hospitaliers.

Quant à la qualité bactériologique des eaux, elle est souvent déterminée et suivie par des campagnes épidémiologiques réalisées conjointement par l'Institut Pasteur d'Algérie, l'Institut de santé publique et les secteurs sanitaires régionaux.

Toutefois, on ne peut affirmer que les eaux naturelles aient pu faire, jusqu'à présent, l'objet d'analyses systématiques et régulières de contrôle ou de surveillance de pollution par certains effluents.

I-3-2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX DE SURFACE.

La plupart des eaux de surface du territoire présentent des concentrations relativement élevées en matières en suspension, charriées par les oueds notamment en période de crue, et dépassant parfois 500 mg/l [6]. Elles présentent également une minéralisation importante, et des concentrations voisines de 1,5 g/l peuvent être observées [6 , 8].

Les eaux algériennes sont mi-dures à dures avec des TH (titre hydrotimétrique) souvent proches de 30°F [128,129]. Quant à la matière organique, généralement évaluée par des paramètres globaux (oxydabilité au KMnO_4 , DCO, DBO₅), elle reste dans les limites acceptables (10 à 40 mg/l en DCO) [6] tant qu'elle représente la charge naturelle de ces eaux de surface.

Mais à cela peuvent se combiner d'autres facteurs de détérioration de la qualité des eaux et notamment la pollution.

Il faut en effet signaler que l'épuration des rejets urbains et industriels est souvent insignifiante, les installations étant absentes ou fonctionnant mal [129, 130]. Ainsi, à travers le territoire national, seulement 15% des eaux usées seraient traitées, le reste étant évacué à l'air libre, vers les oueds ou la mer [1, 130].

Les cas de pollution signalés [131, 132] concernent surtout certaines sections d'Oueds qui constituent les exutoires naturels d'effluents dont les quantités trop importantes par rapport aux faibles débits des Oueds ne permettent pas à ces derniers de s'autoépurer.

Il y a donc lieu de ne pas négliger les risques réels de pollution qu'encourent toutes les ressources en eaux et notamment les plus vulnérables telles que les nappes phréatiques et les eaux de surface régularisées.

En effet, l'utilisation de pesticides et d'engrais par l'agriculture, l'usage de plus en plus répandu des détergents par les ménages tant en milieu urbain qu'en milieu rural et enfin l'industrialisation rapide du Nord de l'Algérie peuvent constituer autant de sources de pollution physique, chimique et biologique des eaux naturelles.

Cependant, toutes les eaux naturelles ne sont pas nécessairement polluées. En effet, au vu des résultats de quelques études sur les eaux destinées à la boisson, il apparaît que les eaux souterraines restent encore suffisamment protégées [131].

Quant aux barrages, bien que des pollutions accidentelles et massives puissent survenir [132], il semble que la dégradation de la qualité de leurs eaux n'ait pas atteint des proportions alarmantes si l'on se réfère aux résultats d'analyses effectuées sur plusieurs de ces eaux [133, 134, 135].

Afin d'avoir notre propre évaluation sur la qualité de certaines de ces eaux, nous avons travaillé sur quelques échantillons d'eaux naturelles principalement superficielles,

en nous intéressant essentiellement à la détermination des matières organiques qui y sont présentes. Ce travail nous permettra d'évaluer l'incidence de la chloration sur la qualité de ces eaux.

I-4. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA QUALITE D'EAUX NATURELLES ALGERIENNES.

Cette étude a été réalisée sur des eaux naturelles provenant :

- de barrages alimentant des stations de potabilisation.
- d'un cours d'eau.
- d'une nappe alluviale circulant parallèlement au lit de ce même cours d'eau.

I-4-1. PROCEDURES EXPERIMENTALES.

I-4-1-1. PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS.

Les échantillons que nous avons pu obtenir auprès de la D.H.W. de Tizi-Ouzou (direction de l'hydraulique de Wilaya) ont été prélevés à 3 périodes différentes de l'année : Avril, Juin, Novembre 1989. Les prélèvements ont été réalisés dans des flacons en verre (nettoyés préalablement au mélange sulfochromique), stockés à l'obscurité et au froid. Ces échantillons proviennent :

- des eaux du barrage de Keddara alimentant la station de potabilisation de Boudouaou qui dessert l'agglomération d'Alger.
Ce barrage est alimenté par les Oueds Keddara, El Haad, et dans une phase ultérieure, il recevra également les eaux de l'Oued Sebaou.
- des eaux d'une retenue située sur un cours d'eau (l'Oued

Djemâa) et alimentant la station de traitement de Souk El Djemâa dans la Daïra de Aïn El Hammam et qui dessert une partie de la Wilaya de Tizi-Ouzou.

- des eaux de l'Oued Sebaou qui n'est pas utilisé pour l'alimentation en eau potable mais qui alimente par infiltration la nappe alluvionnaire notamment au cours de la période des hautes eaux.
Le prélèvement a été effectué à proximité d'un forage de cette nappe, situé à l'Est de la ville de Tizi-Ouzou (pont de Bougie).
- des eaux de forage de la nappe du haut Sebaou cité précédemment et qui dessert en eau potable l'Est de la ville de Tizi-Ouzou. Nous nous sommes intéressés à ce type d'eau souterraine car d'une part elle peut facilement être contaminée à travers le lit de l'Oued et d'autre part sa qualité pourra être comparée à celle d'une eau de surface.

Toutes les eaux brutes prélevées ont été filtrées au préalable sur membrane de 0,45 μm afin d'éliminer les matières en suspension puis analysées pour la détermination des paramètres globaux de qualité. Chaque échantillon a fait l'objet de 3 mesures.

I-4-1-2. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES GENERALES.

Les paramètres suivants ont été déterminés :

- le pH : à l'aide d'un pH-mètre.
- la dureté (T.H.) : par complexométrie.
- le titre alcalimétrique complet (T.A.C.) : par neutralisation par un acide minéral.
- la minéralisation totale : par mesure de la conductivité.
- l'azote ammoniacal (NH_4^+) : par la méthode au bleu d'indophénol.

- l'oxydabilité au permanganate de potassium : en milieu acide et à chaud.
 - la demande chimique en oxygène (DCO) : par oxydation au bichromate de potassium.
- Notons que cette détermination donne des valeurs plus représentatives de la teneur totale en matières organiques què l'oxydabilité au permanganate [49].
- la demande biochimique en oxygène (DBO₅) permettant d'évaluer les matières biodégradables.

Toutes les méthodes utilisées sont décrites par Rodier [48].

I-4-1-3. DETERMINATION DE L'ABSORBANCE EN ULTRA-VIOLET.

La densité optique ou absorbance en U.V. des échantillons est mesurée à une longueur d'onde $\lambda = 254$ nm, en se servant d'une cuve de 1cm de chemin optique. D'après Zumstein [46], cette mesure permet d'estimer les composés aromatiques réfractaires à la biodégradation.

I-4-1-4. MESURE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (C.O.T.).

L'analyse du C.O.T. est réalisée par voie humide, par oxydation U.V./persulfate et détection infra-rouge sur un appareil DOHRMANN DC 80. Les échantillons sont préalablement acidifiés puis dégazés par de l'oxygène afin d'éliminer la carbone minéral. L'oxydation, catalysée par le rayonnement ultra-violet, est réalisée à l'aide de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$).

I-4-1-5. DOSAGE DES TANNINS-LIGNINES [48].

Cette méthode s'applique à tous les dérivés polyhydroxyaromatiques et en particulier aux substances humiques.

C'est la méthode la plus aisée et la plus usuelle pour estimer globalement la teneur en substances humiques d'une eau donnée [30 , 43 , 53].

Les tannins et lignines réduisent l'acide phosphomolybdique en donnant une coloration bleue susceptible d'un dosage colorimétrique.

Les lectures sont effectuées au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 600 nm.

La courbe d'étalonnage a été établie en utilisant une substance humique commerciale : humate de sodium (JANSEN CHIMICA) constituée par un mélange d'acide humique et d'acide fulvique mais dont les caractéristiques seraient plus proches de celles des acides fulviques [53].

La figure 18 représente l'ajustement linéaire, basé sur la méthode des moindres carrés, obtenu pour les points expérimentaux de l'étalonnage.

I-4-2. RESULTATS D'ANALYSE DES EAUX BRUTES - DISCUSSION.

Les résultats de l'analyse physico-chimique sont présentés dans le tableau 26 et représentent la moyenne de 3 valeurs expérimentales.

L'examen de ce tableau appelle plusieurs remarques concernant la qualité des eaux brutes analysées.

Si nous comparons ces résultats aux normes de qualité (grille multi-usages [49], normes O.M.S. [20]) nous pouvons constater que les paramètres globaux tels que le pH, le TH, le TAC et la minéralisation totale indiquent une qualité moyenne de ces eaux et ne présentent que de légères fluctuations selon l'origine de l'eau et la période de prélèvement.

Par contre, les paramètres indicateurs de pollution (paramètres organiques et azote ammoniacal) permettent de déduire que la charge polluante atteint des proportions qui ne sont pas toujours négligeables, notamment sur le cours d'eau (Oued Sebaou) où la charge organique totale exprimée par la DCO et la DBO_5 est élevée.

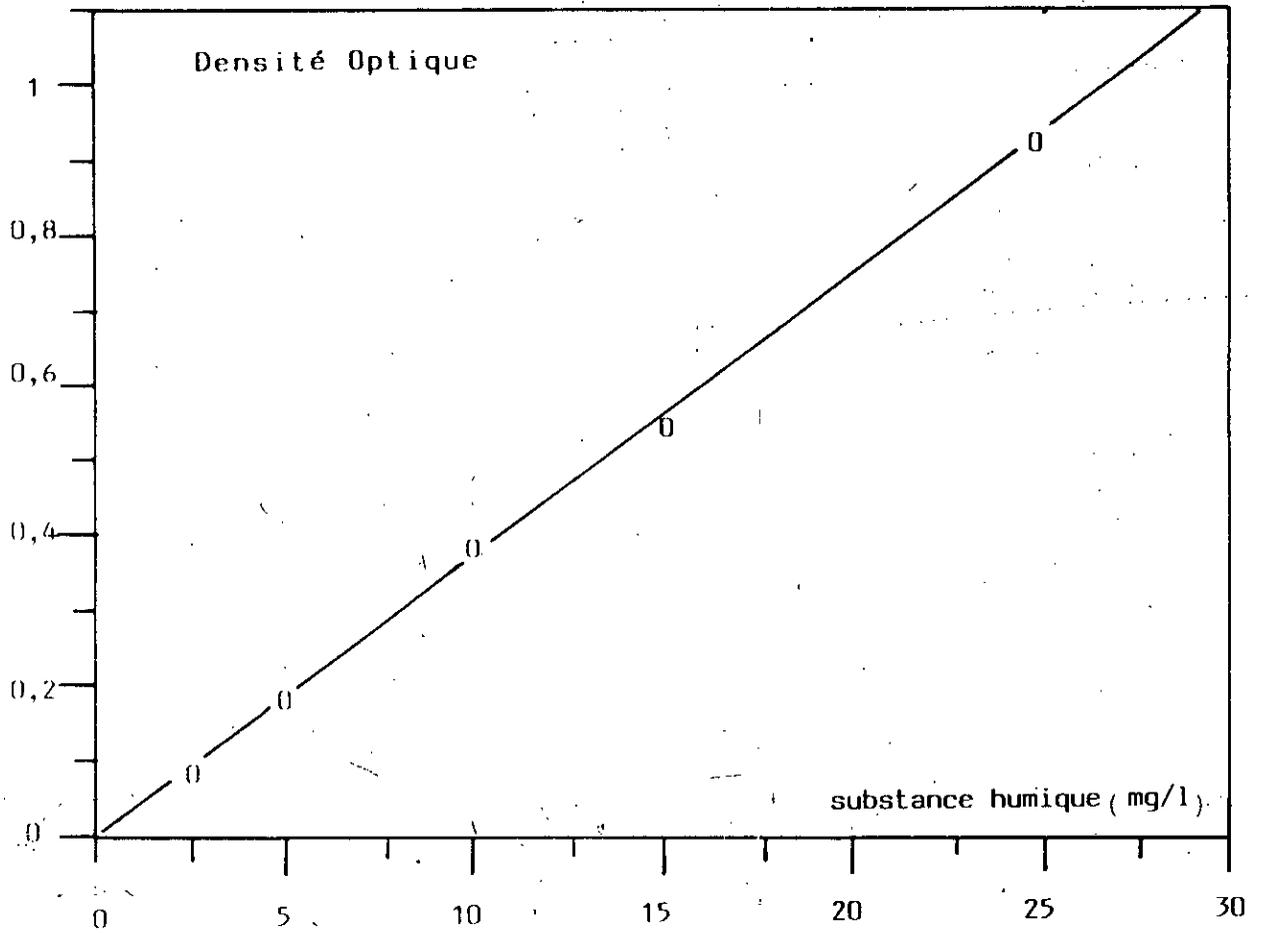


Figure 18 : Courbe d'étalonnage de la méthode Iannins-
liques ($\lambda = 600 \text{ nm}$).

Droite d'ajustement (méthode des moindres
carrés).

Coefficient de corrélation : $r = 0,99974$.

Paramètres	Eau de barrage 1/ 2/ 3/ (KEDDARA)			Eau de retenue 1/ 2/ 3/ (Souk El Djemâa)			Eau de rivière 1/ 2/ 3/ (Oued Sebaou)			Eau de forage 3/ (nappe du Sebaou).
	pH	7,5	7,6	7,4	7,3	7,7	7,5	8,2	8,1	8
T.H °F	32	28	30,5	19	17,2	16	36	36,8	32	22,5
T.A.C °F	21	22,3	24	16	15,8	15,3	18	18,5	19	25,2
NH ₄ ⁺ mg/l	0,39	0,28	0,33	0,22	0,25	0,19	0,96	0,78	0,63	0,12
Ox.K ₂ H ₂ O ₄ mg O ₂ /l ⁴	5,2	6,1	5,3	6,3	5,7	6,4	8,3	8,4	7,6	1,88
D.C.O mg O ₂ /l	13,5	16,7	19,4	17,6	20,5	19,2	37,6	50,5	39,9	
DBO ₅ mg O ₂ /l	1,22	2,52	2,08	2,31	2,87	1,93	-	5,7	-	
D.O U.V (λ=254nm)	0,172	0,190	0,22	0,163	0,185	0,158	0,327	0,432	0,358	0,055
Tannins- lignines mg SH/l	6,3	5,8	6,7	6,8	9,7	8,5	10,9	11,6	12,3	
C.O.T mg C/l	4,971			5,313						

Tableau 26: Caractéristiques physico-chimiques des eaux brutes.

1/ Avril ; 2/ Juin ; 3/ Novembre

CRITERES D'APPRECIATION GLOBALE DE LA QUALITE DE L'EAU.

Cette grille fixe 5 classes de qualité selon les usages que doivent satisfaire les rivières. Chaque classe regroupe les valeurs de plusieurs paramètres.

CLASSE 1A. Elle caractérise les eaux considérées comme exemptes de pollution, aptes à satisfaire les usages les plus exigeants en qualité.

CLASSE 1B. D'une qualité légèrement moindre, ces eaux peuvent néanmoins satisfaire tous les usages.

CLASSE 2. Qualité "passable": suffisante pour l'irrigation, les usages industriels, la production d'eau potable après un traitement poussé. L'abreuvement des animaux est généralement toléré. Le poisson y vit normalement mais sa reproduction peut y être aléatoire. Les loisirs liés à l'eau y sont possibles, lorsqu'ils ne nécessitent que des contacts exceptionnels avec elle.

CLASSE 3. Qualité "médiocre": juste apte à l'irrigation, au refroidissement et à la navigation. La vie piscicole peut subsister dans ces eaux, mais cela est aléatoire en période de faibles débits ou de fortes températures, par exemple.

Eau dépassant la valeur maximale tolérée en classe 3 pour un ou plusieurs paramètres. Elles sont considérées comme inaptées à la plupart des usages et peuvent constituer une menace pour la santé publique et l'environnement.

	1A	1B	2	3
conductivité u S/cm à 20°C	≤ 400	400 à 750	750 à 1500	1500 à 300
Température	≤ 20	20 à 22	22 à 25	25 à 30
pH	6,5 à 8	6,5 à 8,5	6 à 9	5,5 à 9,5
MES (mg/l)	≤ 30	≤ 30	≤ 30	30 à 70
O ₂ dissous (mg/l)	> 7	5 à 7	3 à 5	milieu aérobie à maintenir en permanence.
O ₂ dissous en % de saturation	> 90%	70 à 90	50 à 70	
DBO 5 (mg/l)	≤ 3	3 à 5	5 à 10	10 à 25
Oxydabilité (mg/l)	≤ 3	3 à 5	5 à 18	
DCO (mg/l)	≤ 20	20 à 25	25 à 40	40 à 80
NH ₄ (mg/l)	≤ 0,1	0,1 à 0,5	0,5 à 2	2 à 8
NO ₃ (mg/l)			< 44	44 à 100
N total (Kjeldahl)	≤ 1	1 à 2	2 à 3	
Fe (mg/l)	≤ 0,5	0,5 à 1	1 à 1,5	
Mn (mg/l)	≤ 0,1	0,1 à 0,25	0,25 à 0,5	
P (mg/l)	≤ 0,7	0,7 à 1,7	0,7 à 1,7	> 1,7
Cu (mg/l)	≤ 0,02	0,02 à 0,05	0,05 à 1	> 1
Zn (mg/l)	≤ 0,5	0,5 à 1	1 à 5	> 5
As (mg/l)	≤ 0,01	≤ 0,01	0,01 à 0,05	> 0,05
Cd (mg/l)	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	> 0,001
Cr (mg/l)	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	> 0,05
Cn (mg/l)	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	> 0,05
Pb (mg/l)	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	> 0,05
Se (mg/l)	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	> 0,01
Hg (mg/l)	≤ 0,0005	≤ 0,0005	≤ 0,0005	> 0,0005
Phénols (mg/l)		≤ 0,001	0,001 à 0,05	0,05 à 0,5
Détergents (mg/l)	≤ 0,2	≤ 0,2	0,2 à 0,5	> 0,5
S.E.C. (mg/l)	< 0,2	0,2 à 0,5	0,5 à 1	> 1

Tableau 27 : Grille multi-usages [49].

pH	6,5-9,2
TH °F	50
TAC °F	50
Minéralisation totale mg/l	1500
Chlorures mg/l	600
Sulfates mg/l	400
Cu mg/l	1,5
Fe mg/l	1,0
Mn mg/l	0,5
Zn mg/l	15
F mg/l	0,8-1,7
Pb mg/l	0,1
Hg mg/l	0,001
CN mg/l	0,05
Cd mg/l	0,01
As mg/l	0,05
Phénols µg/l	2
CHCl ₃ µg/l	30
P.A.H ng/l	0,2

**Tableau 28 : Recommandations de l'O.M.S.
(1982) [20] .**

Quant aux diverses eaux de surface, nous pouvons aussi remarquer que le calcul du rapport DCO/DBO_5 donne des valeurs variant de 7 à 11 environ, indiquant ainsi que la décomposition biologique de la matière organique est peu importante. Une autoépuration de ces eaux sera donc peu efficace pour l'élimination de la matière organique. Ceci laisse supposer que cette matière organique serait donc en grande partie non biodégradable.

Cette hypothèse est appuyée par les valeurs de la densité optique en U.V., indicatrices de la présence de composés aromatiques, réfractaires à la biodégradation [46].

Par ailleurs, la détermination du paramètre tannins-lignines ayant abouti à des valeurs entre 5,8 et 12,3 mg/l, nous pouvons supposer que cette matière non biodégradable peut être liée à la présence de substances humiques.

Ainsi, si nous exprimons les densités optiques des eaux brutes par milligramme de substance humique évaluée, nous aboutissons à des valeurs de l'ordre de 0,02 à 0,03.

Ce résultat pourrait être rapproché de la valeur obtenue lors de la caractérisation des substances humiques en solutions synthétiques et au cours de laquelle les densités optiques à 254 nm étaient voisines de 0,02 par mg de substance humique (cf. tableau 17).

Enfin, sachant que la teneur en carbone des substances humiques est généralement voisine de 50% (cf. page 15), il semble donc que ces substances représentent entre 60 et 90% du C.O.T. des eaux de barrage.

Ceci conduit à conclure qu'à l'heure actuelle, les composés organiques naturels tels que les substances humiques sont encore prépondérants dans la matière organique de ces eaux.

Cependant, dans le cas de l'Oued Sebaou où les substances humiques ne représentent qu'environ 30% du C.O.T., une partie de la matière organique quantifiée pourrait provenir d'une pollution exogène qui serait attribuable à la forte charge organique de divers rejets, notamment les eaux usées d'une partie de la ville de Tizi-Ouzou, de la cité Universitaire et de l'Hopital psychiatrique de Oued Aïssi.

Les teneurs en azote ammoniacal qui y sont particulièrement élevées confortent cette hypothèse.

Il va sans dire que ces teneurs en NH_4^+ peuvent également être en partie attribuées à une utilisation abusive d'engrais azotés dans les plaines avoisinantes et que l'on signale dans une étude concernant l'Oued Sebaou [136]. Toutes ces observations nous amènent à penser que le problème essentiel de ce cours d'eau reste celui du non respect du périmètre de protection et qui peut conduire à une détérioration constante de la qualité de ses eaux. Par ailleurs, cette situation peut constituer une menace de pollution de la nappe alluviale du Sebaou qui alimente en eau potable la ville de Tizi-Ouzou. Il est à noter que nos analyses montrent un taux en NH_4^+ anormalement élevé (0,12 mg/l) et une oxydabilité au KMnO_4 de 1,88 mgO_2/l qui pourraient traduire une légère pollution de cette nappe.

I-5. CONCLUSION.

Depuis plusieurs années, l'approvisionnement de la population en eau potable et l'alimentation des centres industriels et de l'agriculture a été au centre des préoccupations du secteur de l'hydraulique. Ceci s'est traduit par la réalisation de nombreux ouvrages hydrauliques visant la régularisation et la mobilisation des eaux de surface. Mais les efforts restent en deçà des besoins croissants auxquels il convient de répondre par une plus grande maîtrise dans l'exploitation des ressources hydriques.

Il convient également de préserver la qualité de ces ressources, notamment les eaux de surface qui sont vulnérables face aux diverses pollutions.

Les données recueillies et nos propres analyses nous ont ainsi montré que les paramètres globaux (pH, TH, TAC, minéralisation) présentaient des valeurs plus ou moins conformes aux normes mais que la charge organique pouvait être importante.

Cependant, les valeurs des différents paramètres organiques semblent indiquer qu'à l'heure actuelle, les composés naturellement présents dans les eaux de surface tels que les substances humiques sont encore majoritaires, tout au moins pour les eaux de barrage que nous avons analysées.

Quant à l'eau de l'Oued, la matrice organique pourrait s'avérer être très complexe eu égard à la diversité des rejets polluants et aux pratiques agricoles intensives. A ce stade de la pollution, il n'y a pas encore lieu de tirer des conclusions alarmistes mais il y'a lieu d'être vigilant car les charges organiques croissantes conduiront à augmenter de plus en plus les doses de chlore nécessaires à la désinfection. Ce qui mènera à de graves problèmes de toxicité chronique due à la présence d'organohalogénés formés lors du traitement de chloration.

CHAPITRE II : LE TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE - PRATIQUES DE LA DESINFECTION EN ALGERIE.

II-1. INTRODUCTION.

La qualité des eaux de surface correspond rarement aux exigences de l'alimentation en eau potable et de l'industrie.

Aussi, dans le but de les rendre potables, ces eaux nécessitent-elles un traitement utilisant différents procédés mécaniques et chimiques.

En Algérie, il existe actuellement une dizaine de stations de traitement importantes, de différentes conceptions, et qui sont en majeure partie de construction récente.

Au cours de ce chapitre, deux principaux axes sont abordés :

- quelques aspects du traitement des eaux en Algérie.
- les pratiques de la désinfection dont les insuffisances ont été signalées notamment aux cours des divers séminaires nationaux sur la désinfection [9 ,126].

II-2. CONCEPTION ET FONCTIONNEMENT DES STATIONS DE TRAITEMENT.

Les installations sont conçues pour traiter les eaux prélevées à partir de :

- barrages de retenues qui comportent des prises d'eau et des galeries de répartition d'eau généralement dans plusieurs canaux.

Le barrage de Fergoug alimente ainsi les stations de traitement d'eau potable d'Oran, d'Arzew et de Mohammadia. Mais une station de traitement peut recevoir les eaux de plusieurs origines, comme celle d'Oran qui est alimentée par les eaux de l'Oued Cheliff et les eaux des barrages Fergoug, Ouizert et Bouhanifia [1].

- prises d'eau dans les Oueds. C'est le cas de la station de Médéa qui pompe l'eau dans l'Oued Chiffa et la station de Jijel qui pompe l'eau dans l'Oued Kessir. Cette

dernière station est d'ailleurs conçue pour produire une eau traitée à partir d'une alimentation mixte eau de surface-eau souterraine [137].

La conception de la plupart des stations de traitement algériennes répond à un schéma classique :

- un ouvrage de régulation de débit.
- une préchloration.
- une coagulation-floculation.
- une décantation.
- une filtration sur sable.
- une post-chloration.

Parfois certains traitements correctifs supplémentaires sont prévus comme la correction du pH ou celle de qualités organoleptiques.

Mais dans les faits, ces opérations ne sont pas toujours réalisées à cause de l'arrêt des dispositifs nécessaires à ces corrections [133], ou par omission du contrôle du pH ou d'autres paramètres [134].

De même, la préchloration n'est pas assurée dans toutes les stations [133]. Ainsi, lors du traitement des eaux du barrage Ghrib à Médéa, et celles de la retenue de Souk El-Djemâa à Aïn El Hammam, on assiste à la formation d'une grande quantité d'algues dans les ouvrages qui, non seulement gênent le traitement mais peuvent donner également une saveur désagréable à l'eau traitée (goût de terre, de moisi ou de poisson) [135]. Ces goûts peuvent généralement être attribués à la formation de métabolites d'algues tels que les di- et triméthylpyrazines ou le méthylisobornéol qui se caractérisent par un seuil de saveur redoutable au niveau du ng/l [138].

Par ailleurs, dans plusieurs stations où la turbidité des eaux subit de grandes variations au cours de l'année, la coagulation-floculation n'est utile que 3 à 6 mois dans l'année. Il existe à cet effet un by-pass qui permet d'introduire directement l'eau dans le filtre mais il n'est généralement pas utilisé [134]. C'est en particulier le cas de la station de Boudouaou alimentée par le barrage de

Keddara ou de la station de Annaba alimentée par le barrage de Bounamoussa.

Il faut enfin signaler l'existence d'imperfections en Génie-Civil ou de certains problèmes hydrauliques concernant les stations intermédiaires de refoulement ou les conduites d'amenée de diamètres trop faibles (station de Médéa, station de Annaba, ...).

Ainsi, le rendement de fonctionnement de ces stations est rarement optimal.

II-2-1. REACTIFS CHIMIQUES UTILISES.

Les traitements correctifs des eaux brutes sont réalisés par l'emploi de réactifs dont la liste est somme toute limitée aux réactifs préconisés par les constructeurs de stations :

- un coagulant : le sulfate d'alumine a été généralisé dans les stations de traitement d'eau potable algériennes. Cependant, une étude sur les eaux de la station d'Annaba [139] a montré que la substitution du sulfate d'alumine par des sels ferriques pouvait présenter des avantages techniques et économiques certains. De même, dans la station de Jijel on prévoit de remplacer le sulfate d'alumine par le chlorosulfate ferrique, plus économique car de fabrication locale [137].
- un adjuvant ou flocculant : l'A.S.P.6 est souvent utilisé, mais c'est un polyélectrolite de synthèse pouvant présenter des risques pour la santé du fait de la présence d'arsenic dans sa structure. Dans très peu de stations (Fergoug, Lalla Setti), la silice activée est utilisée. Les alginates, polyélectrolites organiques naturels, sont utilisés parfois (à Jijel par exemple, [137]). Des études ont par ailleurs montré que la bentonite, fabriquée en Algérie (Maghnia et Mostaghanem) pouvait efficacement remplacer l'A.S.P.6 pour le traitement des eaux de Keddara [134] et celles du barrage Ghrib [133].

- du charbon actif est parfois utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques (stations d'Annaba et Lalla Setti). Mais outre son prix de revient important (il est importé), sa mise en oeuvre est délicate.
- la chaux est également utilisée pour la correction du pH lorsque c'est nécessaire.
- le chlore gazeux ou l'hypochlorite de sodium de fabrication locale sont utilisés en prétraitement et pour la stérilisation de l'eau.

II-2-2. DOSAGE DES REACTIFS ET CONTROLE

En principe, c'est au laboratoire d'analyse des eaux associé à la station de traitement que revient le rôle d'ajuster les dosages des produits du traitement en fonction de la qualité de l'eau brute.

Il a également pour rôle de contrôler la qualité des eaux traitées pour s'assurer des qualités organoleptiques et du taux de chlore résiduel.

Mais dans les faits, le personnel technique et la main d'oeuvre disponible sont encore insuffisamment expérimentés et les laboratoires sont rarement bien équipés [8].

De plus, l'exploitation de ces stations est contraignante dans un pays où la pluviométrie est très variable selon les saisons. Ceci influe sur le débit des cours d'eaux et les volumes emmagasinés dans les barrages et se répercute sur les modalités pratiques à mettre en oeuvre pour le fonctionnement de ces stations.

Il s'ensuit que pour pallier à ces grandes variations, les doses de produits sont généralement majorées.

Parfois cependant, les doses de produits demeurent celles définies par les constructeurs de stations.

De ce fait, les doses de réactifs correspondent rarement aux doses optimales déterminées lors d'expériences en laboratoires [133, 134, 135] et sont donc rarement ajustées à la qualité de l'eau brute.

Compte tenu de l'objectif général de notre étude, nous allons développer les principaux aspects relatifs à l'étape de chloration.

II-3. PRATIQUES DE LA DESINFECTION

II-3-1. NECESSITE DE LA CHLORATION EN ALGERIE.

La chloration est l'unique procédé de désinfection et d'oxydation utilisé en Algérie aussi bien pour le traitement des eaux de nappe que celui des eaux de surface. La chloration doit être systématique et obligatoire pour les deux types d'eau car comme nous l'avons vu (cf. chapitre I) la pollution de ces eaux constitue un risque réel notamment par la contamination fécale.

Le premier recensement d'envergure concernant les différents points d'eau et leur traitement a été réalisé en 1987 [124] après que le gouvernement ait adopté en 1986 une série de mesures concernant la lutte contre les maladies à transmission hydrique. Le programme arrêté visait notamment au recensement, au nettoyage, au traitement de tous les points d'eau et au contrôle bactériologique et chimique de l'eau de boisson.

Un début d'application des mesures gouvernementales avait engendré des résultats appréciables jusqu'à la fin de l'année 1988 où on a assisté à un relâchement des efforts et à l'enregistrement de nouvelles épidémies de thyphoïde, d'hépatite virale A et au cours de l'été 1990, de nombreux cas de Choléra [140].

Ainsi, le non respect des consignes d'hygiène, notamment en matière de désinfection, ne permettent pas de maintenir en permanence une bonne qualité d'eau distribuée aux consommateurs.

Aussi, nous proposons-nous de faire une brève synthèse des principaux aspects de la pratique de cette opération en Algérie.

II-3-2. MISE EN OEUVRE DE LA CHLORATION.

La chloration est réalisée par le chlore gazeux livré en tanks de 1000 kg dans certaines grandes stations (Annaba, Souk El Djemâa).

En parallèle, il existe des installations de secours venant doubler l'appareillage de chlore gazeux et qui consistent en l'utilisation d'hypochlorite de sodium.

En Algérie, l'absence de main d'oeuvre spécialisée pour la manipulation et l'utilisation du chlore gazeux a incité les gestionnaires de la production d'eau potable à préférer la généralisation du traitement par l'eau de Javel de toutes les eaux souterraines et dans la plupart des stations de traitement d'eaux de surface. Le débit de chlore gazeux est mesuré et réglé à l'aide d'un chloromètre tandis que des pompes doseuses assurent le réglage du débit d'eau de Javel en fonction de la quantité de chlore fixée. Les doses de chlore introduites varient entre 0,5 et 1 mg/l dans le cas des eaux de nappe et entre 1 et 5 mg/l pour les eaux de surface.

II-3-3. INSUFFISANCES LIEES A LA CHLORATION.

D'après une étude récente [124], la proportion des points d'eaux traitées est la suivante :

- 80% des réservoirs et châteaux d'eaux.
- 60% des sources captées.
- 80% des puits.

Sur 5000 châteaux d'eaux et réservoirs, il y'en aurait ainsi 1000 qui ne subissent aucune désinfection. Il y aurait également 36000 puits et 6000 sources captées non traités.

Ceci indique que la nécessité de renforcer les actions de désinfection s'impose et que les efforts fournis jusqu'à présent restent insuffisants.

Par ailleurs, il semblerait que la qualité de la désinfection elle-même puisse être remise en question. En effet,

les bilans établis au cours des séminaires nationaux de désinfection en 1987 et 1989 [9 , 126] mettent en exergue les principales défaillances dans la pratique de la chloration et se résument par :

- l'absence de règles pour la fabrication des solutions désinfectantes conduisant parfois à la production de produits toxiques.

C'est ainsi qu'El-Moudjahid (15 Décembre 1989) cite le cas d'une eau de Javel commercialisée par DIPROCHIM de Bou-Saâda et ayant entraîné des irritations bronchiques, oedème pulmonaire et cyanose chez certains utilisateurs.

- le stockage des produits désinfectants n'obéit pas toujours aux normes de sécurité, notamment pour le chlore gazeux qui doit être maintenu dans des locaux étanches, en dépression par rapport à l'atmosphère.

En dehors des stations de traitement récentes, on constate que l'hypochlorite est souvent exposé à la lumière. Ceci provoque sa décomposition et l'affaiblissement de son degré chlorométrique (1 degré chlorométrique = 3,17g de Cl_2/l) [141].

- la dose de chlore n'est pas appliquée en fonction de la qualité de l'eau ni en particulier de sa demande en chlore.

Lorsque l'appareillage de dosage existe, le personnel s'en tient à un débit donné de la solution de chlore en espérant que celui-ci assure un taux de chlore résiduel de 0,1 à 0,2 mg/l.

Lorsque les pompes doseuses n'existent pas, notamment dans la désinfection de réservoirs et châteaux d'eaux en zone rurale ou semi-rurale, un volume donné d'eau de Javel est versé à l'aide d'un récipient [125].

- le traitement par le chlore n'est pas continu, souvent à cause de l'arrêt des pompes doseuses d'hypochlorite de sodium. En effet, l'arrêt des pompes est provoqué fréquemment par leur entartrage et l'obstruction du diffuseur à la suite de la précipitation de carbonate de sodium, les eaux algériennes étant caractérisées par une dureté

considérable [6 ,129].

Il peut donc arriver que ces pompes soient à l'arrêt durant 24 heures ou plus, mettant ainsi en danger la santé du consommateur.

En zone rurale, on omet parfois tout simplement de chlorer les réservoirs. C'est ce que signale une étude [125] sur la qualité bactériologique des eaux de régions rurales de la Wilaya de Tizi-Ouzou.

- dans les zones urbaines, on signale surtout une utilisation abusive de solutions désinfectantes [141].

Sur le plan économique, l'eau surchlorée peut être nocive pour l'agriculture ou provoquer des phénomènes de corrosion dans certaines installations.

Pour le consommateur, cette eau présente un goût désagréable dû à un excès de chlore résiduel ou à la formation de produits de substitution tels que les organohalogénés.

- le contrôle du chlore résiduel dans le réseau de distribution, en aval du point de chloration, n'est pas systématique.

Or, compte tenu des déficiences des canalisations, il arrive souvent que le résiduel en chlore réglementaire ne soit pas maintenu à la suite d'une contamination.

II-4. CONCLUSION.

Au vu des données collectées dans ce chapitre, nous pouvons retenir que la chloration est encore mal maîtrisée et souvent pratiquée de façon aléatoire, sans réglementation précise.

En effet, les connaissances techniques limitées du personnel d'exécution et les conditions climatiques constituent les principales contraintes dans l'utilisation rationnelle des organes des stations de traitement d'eau potable.

De ce fait, les doses de réactifs ne sont pas toujours ajustées à la qualité des eaux brutes.

La chloration, et plus généralement le traitement des eaux,

est donc rarement optimisé en Algérie.

Les risques sanitaires constituent la principale conséquence de cette situation :

- un déficit en chlore favorise essentiellement la propagation des maladies à transmission hydrique qui constituent la préoccupation quotidienne des services d'hygiène dans notre pays.
- une surchloration entraîne une gêne pour le consommateur et un risque de toxicité par la formation éventuelle de composés halogénés, non encore étudiée en Algérie.

C'est pourquoi, au cours du chapitre suivant, nous tenterons de développer ce dernier aspect en nous intéressant aux effets de la chloration des échantillons d'eaux naturelles algériennes sur la formation de composés organohalogénés (T.H.M., T.O.X.).

CHAPITRE III : INCIDENCE DE LA CHLORATION D'EAUX ALGERIENNES SUR LA FORMATION DE COMPOSES ORGANOHALOGENES.

III-1. INTRODUCTION.

Comme cela a déjà été mentionné précédemment, l'une des principales conséquences d'une chloration mal effectuée est la formation de composés organohalogénés dont nous avons mis en évidence les effets potentiels mutagènes et/ou cancérigènes lors de notre étude bibliographique.

Les pratiques de chloration abusives, signalées notamment dans les zones urbaines, peuvent faire craindre la présence de ces composés toxiques en quantités notables dans nos eaux de consommation.

Pour en avoir une idée plus précise, nous avons prélevé au robinet une eau distribuée dans un quartier d'Alger et provenant de la station de traitement de Boudouaou.

L'analyse du chloroforme et des T.O.X. réalisée sur cette eau potable a conduit aux résultats suivants :

$$[\text{CHCl}_3] = 72 \text{ } \mu\text{g/l}$$

$$[\text{T.O.X.}] = 781 \text{ } \mu\text{gCl}^-/\text{l}$$

Nous constatons donc qu'au niveau du consommateur, la teneur en CHCl_3 dépasse la norme de 30 $\mu\text{g/l}$ recommandée par l'O.M.S. [20], et les T.O.X. présentent une teneur non négligeable.

Ces résultats nous incitent donc à étudier plus en détail les conditions de formation des organohalogénés lors de la chloration de plusieurs eaux naturelles.

Les essais de chloration, réalisés au laboratoire, ont porté sur les eaux naturelles dont nous avons précédemment étudié la qualité (cf. chapitre I).

Nous avons déterminé :

- les potentiels de réactivité de ces eaux vis à vis du chlore.

- l'influence du taux de chloration, et donc de la teneur en azote ammoniacal, ainsi que l'influence des bromures.
- l'influence des différentes étapes du traitement d'une eau de surface sur l'évolution des teneurs en composés organohalogénés.

III-2. PROCEDURES EXPERIMENTALES.

III-2-1. CHLORATION DES EAUX ET DOSAGE DU CHLORE RESIDUEL.

Les chlорations sont réalisées en laboratoire sur les différentes eaux brutes filtrées afin de déterminer leurs demandes en chlore ou potentiels de consommation en chlore (P.C.Cl₂) pour une dose de chlore de 20 mg/l et un temps de contact de 72 heures.

La détermination du Break-point est réalisée sur l'eau brute du barrage de Keddara ainsi que sur les eaux traitées jusqu'à la filtration de Keddara et de Souk El-Djemâa. A cet effet, des doses croissantes de chlore sont introduites et nous recherchons la teneur totale en chlore résiduel au bout d'une heure. Le dosage du chlore résiduel se fait par iodométrie [48] comme précédemment.

Pour l'analyse des composés organohalogénés, le chlore résiduel est neutralisé par du thiosulfate de sodium en excès [64].

III-2-2. ANALYSE DES T.H.M.

Les potentiels de formation de T.H.M. (P.F. T.H.M.) sont déterminés pour chaque eau étudiée au bout de 72 heures, pour un taux de chloration de 20 mg/l. Les T.H.M. sont également analysés en chromatographie en phase gazeuse par la méthode du " Head-Space " pour observer l'influence de NH₄⁺, Br⁻ et des étapes précédant la post-chloration dans le cas des deux eaux de barrages (Keddara et Souk El-Djemâa). Les conditions analytiques sont les suivantes :

- chromatographie phase gazeuse : PACKARD 438 S.
- injecteur automatique " Head-Space " STANG DANI 3950.
- colonne : SE 30.
- températures :
 - Four 80°C.
 - Injecteur 200°C.
 - Détecteur 300°C.
- gaz vecteur : Azote R, débit 40 ml/minute.

L'enregistrement des pics et le calcul des aires se fait à l'aide d'un intégrateur MERCK 2500.

III-2-3. ANALYSE DES T.O.X.

Les potentiels de formation des T.O.X. (P.F. T.O.X.) sont déterminés pour chaque eau étudiée (temps de 72 heures, dose de chlore 20 mg/l). Ils sont également déterminés pour observer l'influence des étapes précédant la chloration finale (Keddara et Souk El-Djemâa). La méthode analytique est celle décrite dans le chapitre relatif à la chloration des substances humiques (cf. page 109).

III-3. POTENTIELS DE REACTIVITE DES EAUX BRUTES.

III-3-1. INTRODUCTION.

Avant tout traitement en station de potabilisation, les eaux de surface sont prélevées et chlorées en laboratoire dans les conditions citées précédemment (temps 72 heures, dose de chlore 20 mg/l). Il en est de même pour l'eau de l'Oued Sebaou ainsi que l'eau du forage provenant de la nappe.

III-3-2. RESULTATS - DISCUSSION.

Les potentiels de consommation en chlore (P.C. Cl₂), les potentiels de formation de T.H.M. (P.F.T.H.M.) et les potentiels de formation d'organohalogénés totaux

(P.F.T.O.X.) sont présentés dans le tableau 29.

Nous pouvons observer qu'après un temps de contact de 72 heures les demandes en chlore sont de l'ordre de 7 à 9 mg Cl_2 /l pour les eaux de surface destinées à la consommation (Keddara et Souk El-Djemâa), de l'ordre de 18 à 22 mg/l pour l'eau de l'Oued et une demande beaucoup plus faible pour l'eau de nappe (1,3 à 1,5 mg Cl_2 /l).

Ceci confirme donc le fait que les eaux de surface sont susceptibles de consommer plus de chlore que les eaux souterraines. Ces résultats seraient alors directement corrélables avec les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux et notamment avec leurs teneurs en matières organiques (cf. tableau 26).

De même, les analyses nous ont permis de constater que la concentration en T.H.M. était nulle ou inférieure au seuil de détection dans les eaux de surface brutes non chlorées et dans l'eau de nappe chlorée ou non chlorée. Par ailleurs, nous notons que la chloration des différentes eaux de surface conduit à la formation de quantités importantes d'organohalogénés totaux (de l'ordre de 1000 $\mu\text{g Cl}^-$ /l) et à des potentiels de formation de T.H.M. considérables (de l'ordre de 200 $\mu\text{g/l}$ en CHCl_3), dépassant largement les normes de 30 $\mu\text{g/l}$ recommandées par l'O.M.S. Nous constatons également que les eaux de surface étudiées contiennent des bromures puisqu'elles conduisent à la formation de trihalométhanes bromés au cours de la chloration. Mais le chloroforme reste toutefois majoritaire parmi ces T.H.M.

Cependant, les T.O.X. sont décelés dans l'eau souterraine chlorée, ce qui permet de supposer l'existence d'une pollution organique de cette nappe.

En règle générale, il semble évident que la production d'organohalogénés, et notamment celle des T.H.M., est corrélable à la quantité et à la nature des matières organiques présentes qui semblent en grande partie non biodégradables (cf. chapitre I). En particulier, nous avons montré que les substances humiques pouvaient représenter 60 à 90% du C.O.T. des eaux de barrage et si nous nous référons aux résultats que nous avons obtenus lors de la

	Eau du barrage Keddara			Eau de retenue Souk EI-Djemâa			Eau d'Oued Sebaou		Eau de nappe	
	2/	3/	4/	2/	3/	4/	3/	4/	3/	4/
pH	7,6	7,4	7,5	7,7	7,5	7,4	8	8,1	7,3	7,2
C.O.T (mg C/l)	4,971	-	5,128	5,313	-	5,578	-	18,202	-	1,621
D.O $\lambda = 254 \text{ nm}$	0,19	0,22	0,23	0,185	0,158	0,2	0,358	0,451	0,055	-
NH_4^+ (mg/l)	0,28	0,33	0,22	0,25	0,19	0,17	0,63	0,88	0,12	0,07
P.C.Cl ₂ (mgCl_2/l)	7,1	8,2	7,8	9,3	7,8	8,3	18,2	15,7	1,3	1,5
CHCl_3 ($\mu\text{g/l}$)	169	185	191	158	135	162	246	192	0	0
CHCl_2Br ($\mu\text{g/l}$)	38	42	22	23	22	15	55	38	0	0
CHClBr_2 ($\mu\text{g/l}$)	7	5	0	0	0	2	13	12	0	0
P.F.T.O.X ($\mu\text{gCl}^-/\text{l}$)	963	1007	1050	1113	1220	1135	858	942	96	203
X %	4,2	4	4,4	3	3,1	3,5	2,4	2,2	0	0
Y %	15,6	16,4	16,2	12,7	9,9	12,7	25,5	18,2	0	0
Z %	27,2	24,6	26,9	23,9	31,2	27,3	9,4	12	14,8	27

Tableau 29 : Potentiels de réactivité des eaux brutes vis à vis du chlore.
Dose de chlore = 20 mg/l ; Temps = 72 heures.
2/ Juin ; 3/ Novembre 89 ; 4/ Mai 90.

chloration des substances humiques en solution synthétique, celles-ci pourraient ainsi constituer les principaux pré-curseurs des produits organohalogénés quantifiés.

Ces résultats constituent bien sûr les concentrations maximales en organohalogénés pouvant se former lors de la chloration de ces eaux mais ils rejoignent cependant la plupart des données bibliographiques concernant la chloration des eaux de surface [14 , 21 , 33 , 68 , 79].

Par ailleurs, d'après le tableau 29, nous pouvons constater que le pourcentage du chloroforme formé par rapport au chlore consommé (X%) varie entre 2,2 et 4,4%. La proportion de CHCl_3 dans les T.O.X. exprimée par Y% donne des valeurs entre 9,9 et 25,5% tandis que le pourcentage du chlore incorporé dans les T.O.X. (Z%) donne des valeurs entre 9,4 et 31,2%.

Les différentes formes du chlore consommé se répartissent donc différemment selon le type d'eau mais varient dans les limites assez restreintes.

Néanmoins, nous pouvons constater que ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus lors de la chloration des substances humiques (cf. tableau 18) pour lesquelles le chloroforme représente 4 à 5,6% du chlore consommé et 18 à 28,5% des T.O.X. tandis que les T.O.X. correspondent eux-même à 19,6 à 22% du chlore total consommé.

Nous remarquons aussi que ceci est plus particulièrement vérifié dans le cas des eaux de barrage (Keddara et Souk El-Djemâa) pour lesquelles les concentrations en matières organiques sont voisines de celles des substances humiques étudiées (C.O.T. entre 4 et 6 mg/l), les chlorations étant réalisées dans des conditions similaires (pH neutre, dose de chlore 20 mg/l, temps de contact de 72 heures).

Quant à l'eau de l'Oued Sebaou, les proportions de CHCl_3 et des T.O.X. dans le chlore total consommé tendent à montrer qu'une quantité appréciable de chlore est utilisée à des réactions autres que celles aboutissant aux produits de substitution.

Compte tenu du degré de pollution des cours d'eaux, ces résultats pourraient s'expliquer par la présence de nombreux composés organiques et minéraux réagissant compétiti-

vément avec le chlore.

La présence d'ammoniaque semble particulièrement influencer sur la formation des composés organohalogénés et notamment les non volatils. En effet, nous constatons à travers les résultats du tableau 29 que plus le taux en NH_4^+ est élevé pour les eaux de surface et plus la formation des composés organohalogénés exprimés en T.O.X. est faible.

D'après Keith [95], cela s'expliquerait par le fait que HClO réagit rapidement avec l'ammoniaque et que sa concentration d'équilibre est inversement proportionnelle à celle de NH_4^+ . Il s'ensuit que la formation d'organochlorés serait plus faible dans les eaux naturelles riches en ammoniaque (cas de l'Oued Sebaou).

Les doses de chlore à introduire lors de la chloration d'une eau étant directement liées à la teneur en azote ammoniacal (chloration au Break-point), nous nous sommes proposés au cours de l'étape suivante d'observer l'influence du taux de chloration sur la production de T.H.M. .

III-4. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION SUR UNE EAU BRUTE.

III-4-1. INTRODUCTION.

Les effets de la chloration par introduction de taux croissants de chlore sont étudiés sur :

- l'évolution de la matière organique évaluée par le C.O.T.
- l'évolution du chlore résiduel.
- la formation des trihalométhanes.

Ce travail a été réalisé sur l'eau du barrage de Keddara qui subit au niveau de la station de potabilisation une préchloration comme première étape du traitement.

III-4-2. RESULTATS - DISCUSSION.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 30 ainsi que sur la figure 19. Les valeurs rapportées représentent la moyenne de 3 mesures pour le C.O.T., chaque trihalométhane, et le chlore résiduel.

Nous pouvons constater que la chloration n'a que peu d'effet sur l'évolution globale de la matière organique (abattement du C.O.T. entre 1,01 et 5,9% selon le taux de traitement). Ceci s'explique par le fait que la matière organique initialement présente n'est que très faiblement minéralisée par l'action du chlore et subit plutôt des oxydations aboutissant à sa transformation en d'autres composés organiques dont les composés organohalogénés. Quant aux substances humiques, estimées par le paramètre Tannins-lignines, elles ne présentent un abattement important que pour des taux de chloration importants, supérieurs au taux correspondant au Break-point.

Mais compte tenu du rôle important joué par la présence d'azote ammoniacal dans les eaux à potabiliser sur la demande en chlore, et par conséquent sur la dose de chlore à introduire au niveau des opérations de chloration (pré-chloration ou désinfection finale), cette partie de notre étude a eu surtout pour but de voir si la formation des T.H.M. pouvait être possible parallèlement aux réactions entre le chlore et l'azote ammoniacal.

Les résultats obtenus (figure 19) mettent en évidence la formation de T.H.M. en quantité notable pour un taux très inférieur au Break-point. Ceci peut être attribué à la présence dans l'eau étudiée de composés réactifs dont la cinétique de réaction avec le chlore est compétitive avec les réactions chlore/ammoniaque.

Ces composés seraient principalement les substances humiques, les composés du type résorcinol, phénol, aniline qui présentent d'après la bibliographie [52 , 61 , 64] des productions importantes en chloroforme avant le Break-point alors que pour des composés tels que les méthylcétones la

Dose de chlore introduit. (mg Cl ₂ / l)	0	1	2	4	5	7	12
C.O.T (mg C/l)	5,128	5,076	5,015	4,957	4,917	4,862	4,824
Abattement C.O.T %	0	1,01	2,2	3,3	4,1	5,2	5,9
Teneurs en substances humiques (mg/l) (Tannins - lignines).	6,82	6,72	6,24	5,15	4,28	3,72	1,89
Abattement S.H %	0	1,47	8,5	24,5	37,24	45,5	72,3
Cl ₂ total résiduel (mg/l)	0	0	0,8	1,5	0,6	2,4	6,8
CHCl ₃ (µg/l)	0	5,31	15,2	50,85	66,73	78,51	85,82
CHCl ₂ Br (µg/l)	0	0	3,15	6,92	5,68	8,33	9,12
CHClBr ₂ (µg/l)	0	0	0	0	1,52	2,63	3,41

Tableau 30 : Influence du taux de chloration sur une eau brute.

pH = 7,5 ; [NH₄⁺] = 0,22 mg/l ; Temps = 1 heure.

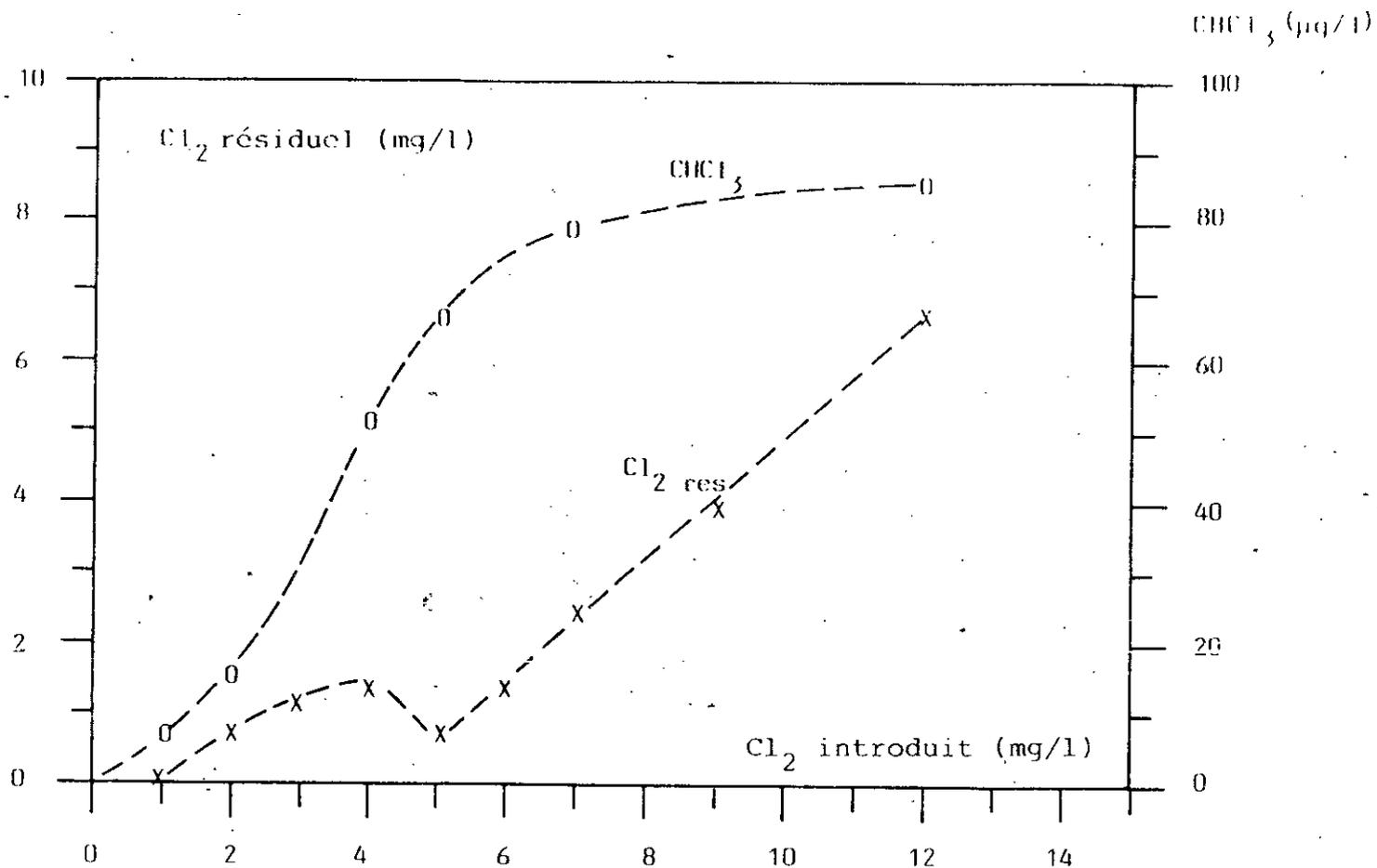


Figure 19 : Influence du taux de chloration sur l'eau brute du barrage de Keddara.
Temps = 1 heure ; pH = 7,5 .

réaction avec l'ammoniaque a lieu au détriment de la formation des T.H.M. .

Dans le cas de l'eau étudiée, la réactivité observée semble confirmer que la matrice organique principale est constituée par les substances humiques expliquant les teneurs obtenues en T.H.M. .

Ainsi, en-dessous du Break-point, la formation des T.H.M. dépendra de la réactivité des précurseurs organiques dans l'eau.

Pour les taux de chloration supérieurs au Break-point la formation de T.H.M. sera dans tous les cas possible, grâce à la présence dans le milieu de chlore libre (HClO ou ClO^-), le taux en T.H.M. produit étant bien sûr susceptible d'augmenter en fonction de la quantité de chlore introduit. En raison des propriétés désinfectantes médiocres du chlore combiné (chloramines) par rapport au chlore libre, la désinfection des eaux de distribution s'effectue toujours au-delà du Break-point.

La présence des T.H.M. sera donc prévisible dès que le taux de chloration dépasse le Break-point et à plus forte raison lorsque les précurseurs organiques n'auront pas été éliminés, ce qui remet en cause l'étape de préchloration pour les eaux fortement chargées en matières organiques. Par ailleurs, la formation des dérivés bromés (CHCl_2Br , CHClBr_2) est mise en évidence lors de la chloration de l'eau de Keddara, leurs teneurs augmentent avec le taux de chloration.

Il semble donc intéressant d'étudier l'incidence de la compétition entre la réaction de bromation et celle de formation des T.H.M. .

III-5. INFLUENCE DES BROMURES SUR LA FORMATION DES T.H.M. .

III-5-1. INTRODUCTION.

Les ions bromures sont fréquemment rencontrés dans les eaux de nappe ou de rivière à des concentrations

comprises entre 50 et 150 $\mu\text{g/l}$ et excèdent rarement 1 mg/l [64 , 69]. Leur présence dans les eaux de nappe résulte d'infiltrations d'eau de mer dans les régions côtières ou de la nature géologique des terrains traversés.

L'évaporation au-dessus des mers constitue une source importante en bromures pour les eaux de précipitation et peut augmenter ainsi la concentration en bromures dans les eaux de ruissellement et de surface.

Des pollutions engendrées par l'activité humaine peuvent contribuer localement à augmenter la concentration en Br^- (rejets industriels, sels d'épandage, additifs de l'essence, insecticides,...) [69].

Ainsi nous proposons-nous d'étudier l'influence de concentrations croissantes en ions bromures sur le potentiel de formation des T.H.M. .

III-5-2. RESULTATS - DISCUSSION.

Les productions de T.H.M. bromés (CHCl_2Br , CHClBr_2) qui ont été observées lors de la chloration de diverses eaux de surface (cf. tableau 29) suggèrent la présence de bromures dans toutes ces eaux.

Pour mieux quantifier ce phénomène, nous avons réalisé l'étude de l'incidence des ions bromures en suivant l'évolution des T.H.M. formés en fonction des doses croissantes de bromures introduits sous forme de bromure de potassium KBr (0-1 mg/l). Les analyses ont été effectuées pour une dose de chlore de 20 mg/l et un temps de contact de 72 heures. Les résultats sont présentés sur la figure 20 et concernent l'eau de barrage de Souk El-Djemâa.

Nous pouvons alors constater que l'addition d'ions bromures conduit, pour un taux de chloration donné, à :

- une diminution importante de la production de CHCl_3 .
- une augmentation de la production des dérivés bromés (qui passe par un maximum pour une concentration de l'ordre de 250 $\mu\text{g/l}$ de Br^- dans le cas de CHCl_2Br).

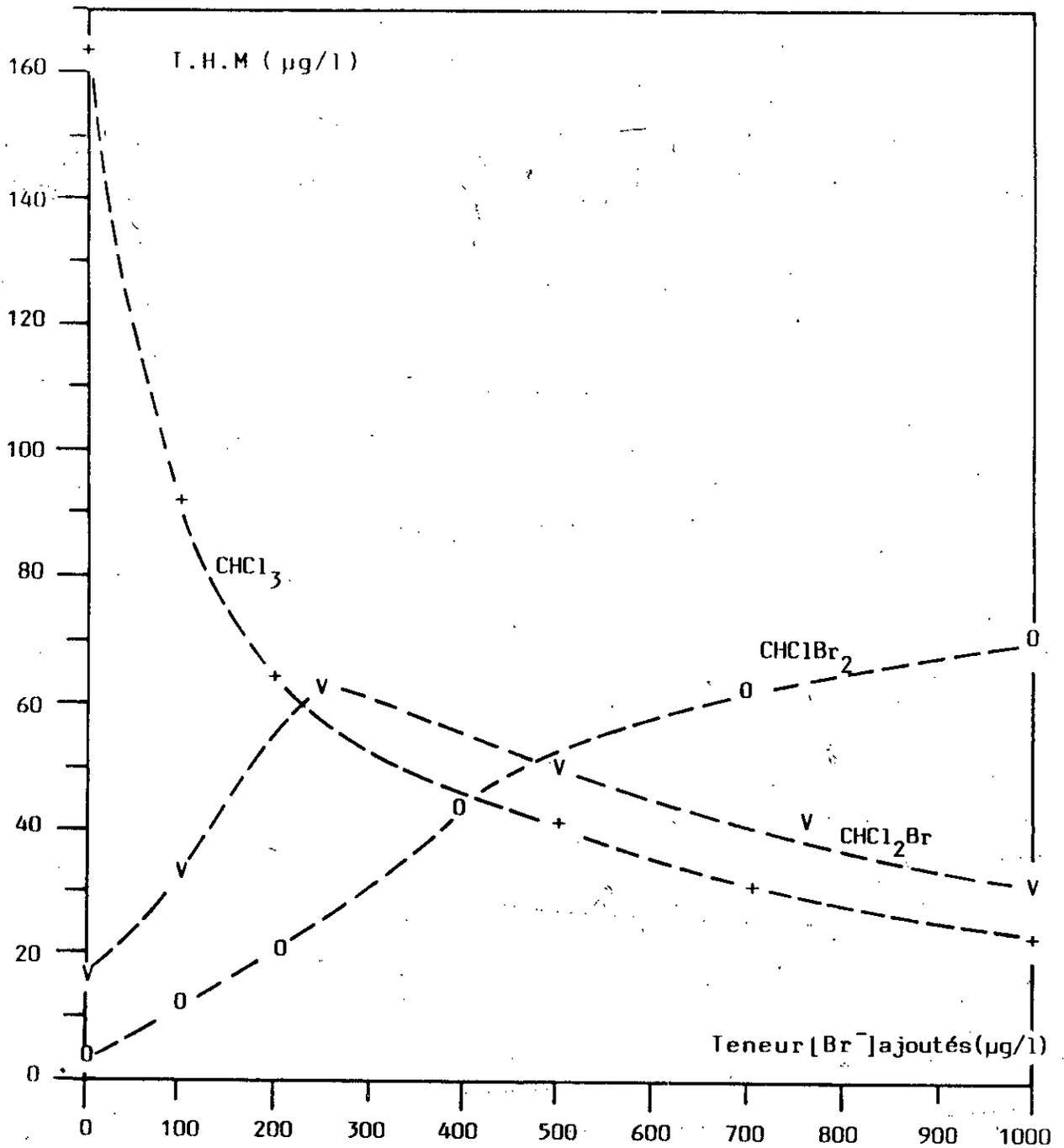
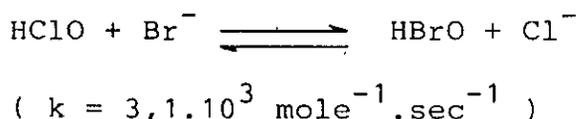


Figure 20 : Influence des bromures sur la formation des T.H.M (eau de Souk El-Djemâa).
 Temps = 72 heures ; pH = 7,4 ; C.O.T = 5,578 mgC/l
 Cl₂ = 20 mg/l .

Comme nous l'avons signalé au cours de notre étude bibliographique [13 , 64.] la distribution entre les différents T.H.M. résulte en fait d'une halogénéation compétitive par le chlore et le brome libéré dans le milieu par oxydation des ions bromures selon l'équation :



Le brome libéré (HBrO - BrO⁻) peut ensuite réagir parallèlement au chlore libre résiduel sur la micropollution organique et minérale pour donner naissance à la formation de composés chlorés et bromés (haloamines, composés organohalogénés).

L'augmentation de la concentration en bromures conduit à une augmentation du degré de bromation des molécules organohalogénées formées au cours de la chloration d'une eau.

Nos résultats nous permettent ainsi d'observer que la présence de faibles concentrations en bromures (100 à 250 µg/l) comparables à celles rencontrées dans certains types d'eau de surface est suffisante pour entraîner une diminution significative du potentiel de formation du chloroforme.

Par ailleurs, plusieurs travaux [33 , 52 , 69] indiquent qu'une évolution similaire des T.H.M. est observée lors de la chloration de solutions d'acides fulviques et de résorcinol.

Nous pouvons donc penser que la chloration de certaines eaux de surface chargées en substances humiques et en bromures pourrait conduire à des quantités notables en T.H.M. bromés parallèlement à la formation de CHCl₃. D'où la nécessité d'analyser d'une manière systématique aussi bien CHCl₃ que les T.H.M. bromés.

III-6. INFLUENCE DES ETAPES DE TRAITEMENT PRECEDANT LA POST-CHLORATION.

III-6-1. INTRODUCTION.

Après avoir examiné l'impact de la micropollution minérale (NH_4^+ , Br^-) sur l'évolution de la formation d'organohalogénés et plus particulièrement sur les T.H.M. nous nous intéressons à l'évolution de ces mêmes composés tout au long d'une filière de potabilisation.

Lors de notre étude bibliographique (cf. chapitre I) nous ayons mentionné que les traitements physico-chimiques tels que la coagulation-floculation, la décantation et la filtration pouvaient influencer d'une manière appréciable sur les teneurs en matières organiques, à condition que ces étapes soient optimisées. Ceci est particulièrement valable pour les composés à haut poids moléculaire tels que les substances humiques, les algues, ... génératrices d'organohalogénés lors de la chloration d'une eau de surface.

Nous allons donc mettre en évidence l'importance de ces étapes sur l'abattement de la matière organique, et de ce fait sur l'évolution des composés organohalogénés, suivis par les T.H.M. et les T.O.X. .

Nous examinerons pour cela deux eaux de surface différentes (Keddara et Souk El-Djemâa) dont les caractéristiques présentées dans les tableaux 26 et 29 mettent en évidence une charge organique assez importante et des potentiels de formation d'organohalogénés considérables.

Ces eaux de barrage, destinées toutes deux à la consommation subissent le même traitement de potabilisation mise à part l'étape de préchloration qui n'est pas effectuée sur l'eau de Souk El-Djemâa.

Le traitement de clarification est identique :

- coagulation-floculation (sulfate d'alumine), décantation.
- filtration sur sable.

Les prélèvements ont été effectués avant traitement (E_B),

après la préchloration pour l'eau de Keddara seulement (E_pC), après l'étape de filtration (EF). Les eaux traitées jusqu'à la filtration ont été ensuite chlorées en laboratoire au Break-point (EC₁) et en surchloration (EC₂) à 10 mg/l de chlore. Le temps de contact est égal à 1 heure.

III-6-2. RESULTATS - DISCUSSION.

Les résultats concernant les teneurs en T.H.M. et en T.O.X. pour chaque échantillon sont regroupés dans le tableau 31. L'évolution de la matière organique est également mise en évidence par les valeurs du C.O.T.. Les résultats présentés constituent la moyenne de 3 mesures pour chaque paramètre analysé.

La chloration des eaux traitées (EF) est réalisée au Break-point :

- 1,8 mg/l de chlore pour Keddara.
- 1,7 mg/l de chlore pour Souk El-Djemâa.

Ces valeurs ont été déterminées en introduisant du chlore en excès (10 mg/l) et en mesurant le chlore résiduel au bout d'une heure.

C'est la méthode rapide de détermination du Break-point obtenu par la différence, après une heure :

[chlore introduit - chlore consommé]

Les résultats du tableau 31 montrent que les eaux brutes n'ayant subi aucun traitement ne contiennent aucune trace de T.H.M.. Par contre, nous décelons de faibles quantités en T.O.X. qui pourraient être attribuées à une pollution par des rejets industriels ou de pesticides organochlorés. L'étape de préchloration de l'eau brute de Keddara qui est riche en matières organiques induit la formation de T.H.M. en quantité importante et une augmentation considérable de la teneur en T.O.X.. Cet aspect avait d'ailleurs été partiellement mis en évidence lors de notre étude sur l'influence du taux de chloration sur une eau de surface (cf. III-4).

	E B		E _p C	E F		EC ₁		EC ₂	
	K	S	K	K	S	K	S	K	S
C.O.I (mg C/l)	5,128	5,573	4,621	3,176	3,442	2,928	3,012	2,863	2,889
CHCl ₃ (µg/l)	0	0	63,3	58,4	0	93	62,3	108	71,5
CHCl ₂ Br (µg/l)	0	0	12,6	10,2	0	24,5	8	35,1	17,2
CHClBr ₂ (µg/l)	0	0	5,1	5	0	12,1	3,8	14	5
T.O.X (µg Cl ⁻ /l)	56	67	532	304	44	738	465	814	512

Tableau 31 : Influence des étapes de traitement sur l'évolution des composés organohalogénés.

K : Eau de Keddara ; S : Eau de Souk El-Djemâa .

EB Eau brute

E_pC Eau préchlorée

EF Eau traitée jusqu'à la filtration

EC₁ Eau filtrée EF + chloration au Break-point

EC₂ EF + chloration à 10 mg/l

Les mesures effectuées sur les eaux filtrées avant chloration montrent que les traitements de clarification (floculo-décantation, filtration) n'ont que peu d'effet sur les teneurs en T.H.M. mais provoquent néanmoins une diminution des organohalogénés totaux. Ce type de traitement peu donc aboutir à l'abattement et l'élimination d'une fraction des organohalogénés non volatils.

Nous pouvons également constater à travers l'évolution du C.O.T. des eaux que ce traitement contribue à abattre la matière organique globale (abattement du C.O.T. de l'ordre de 38%) mais cet abattement semble encore insuffisant car la chloration des eaux filtrées (EF) aboutit à une augmentation considérable des T.H.M. et des T.O.X.. Cette chloration au Break-point, réalisée en laboratoire conduit à la combinaison du chlore avec la matière organique encore présente en quantité importante, ce qui laisse supposer que les étapes précédentes n'ont pas été optimisées.

Ce fait est confirmé lors de l'utilisation d'une dose de chlore largement supérieure à celle du Break-point, donc en surchloration. Le danger d'augmentation de la teneur en T.H.M. et T.O.X. est réel lorsque l'eau contient encore des composés organiques. Ces composés organohalogénés sont donc susceptibles d'augmenter non seulement avec la dose de chlore mais aussi avec le temps de contact (cf. tableau 29).

Cette évolution peut se poursuivre dans le réseau de distribution lorsque le chlore résiduel libre est présent en quantité importante.

Mais il faut noter que la qualité d'eau distribuée est susceptible de subir de grandes variations en fonction de la qualité de l'eau brute et de l'efficacité du traitement qui lui est appliqué.

III-7. CONCLUSION.

Il ressort de l'étude réalisée au cours de ce chapitre que les eaux de surface algériennes étudiées présentent des potentiels de réactivité considérables vis à vis du chlore eu égard à l'importance et à la nature de la charge organique en présence.

Les substances humiques qui constituent la matrice organique principale de ces eaux peuvent être considérées comme les principaux précurseurs des composés organohalogénés volatils et non volatils, notamment dans les eaux de barrage bien moins polluées que l'eau de l'Oued analysée. Par contre, la présence d'organohalogénés dans l'eau de nappe étudiée suggère une contamination organique par infiltration d'effluents pollués.

Par ailleurs, l'étude de l'influence du taux de chloration sur l'évolution des T.H.M. nous a permis de conclure que l'étape de la préchloration sur une eau brute chargée en matières organiques contribuait à former des quantités notables de T.H.M. même pour des taux de chloration inférieurs au Break-point.

Ainsi, bien que le chlore injecté rentre rapidement en réaction avec l'ammoniaque, la présence de précurseurs réactifs tels que les substances humiques rend possible la formation parallèle de T.H.M.. De plus, cette chloration induit un abattement limité du C.O.T. et pourrait plutôt conduire à une modification de la structure des composés soumis à la chloration.

En outre, notre étude sur l'influence des bromures nous a permis de souligner le rôle que peuvent jouer les très faibles taux de bromures présents dans certaines eaux de surface dans la formation et la répartition des T.H.M. chlorés et/ou bromés. Ainsi l'augmentation des bromures peut entraîner par chloration la formation de T.H.M. bromés aux dépens de la formation du chloroforme justifiant ainsi une analyse complète des T.H.M. totaux.

Enfin, l'évolution des composés organohalogénés le long

d'une filière de potabilisation nous a permis de constater que les étapes de préchloration et de post-chloration étaient déterminantes dans la production des T.H.M. et des organohalogénés en général.

Quant aux étapes de clarification (floculo-décantation, filtration), elles ne semblent pas avoir d'influence significative sur les teneurs en T.H.M. mais elles peuvent contribuer à la diminution des organohalogénés non volatils. L'importance de ces étapes réside cependant dans l'abatement du C.O.T. qu'elles peuvent induire, limitant ainsi le taux en précurseurs avant la chloration finale.

Mais dans le cas des eaux étudiées, les matières organiques ne semblent pas suffisamment éliminées et conduisent, lors de la chloration finale, à un accroissement des teneurs en organohalogénés volatils et non volatils qui est d'autant plus importante lorsque la chloration est pratiquée à un taux dépassant largement le Break-point. Il s'ensuit que les eaux distribuées sont susceptibles de contenir des quantités non négligeables de composés organohalogénés dont l'impact sur la santé du consommateur devra être pris en considération.

DISCUSSION DE LA TROISIEME PARTIE - CONCLUSION.

A la suite de cette dernière partie de notre travail, il nous est possible d'apporter une certaine évaluation de la qualité des eaux de consommation avant et après leur traitement lors de l'étape de chloration.

En effet, l'analyse des données collectées ainsi que notre étude expérimentale de quelques eaux naturelles, principalement de surface nous permet de conclure qu'il est encore possible de remédier à la dégradation de la qualité de ces eaux si des mesures rigoureuses et immédiates sont prises, en particulier l'application des textes législatifs relatifs à leur protection tels la loi portant code des eaux (loi 83-17, 16 Juillet 1983).

Il faut souligner que leurs caractéristiques physico-chimiques globales en font des eaux de qualité moyenne, voire médiocre, mais il semble que la dégradation de leur qualité n'a pas atteint des proportions alarmantes.

Ainsi, nous avons pu observer que la charge organique des eaux que nous avons étudiées était constituée essentiellement par des substances naturelles telles les substances humiques que nous avons évaluées par le paramètre Tannins-lignines ou l'absorbance en U.V..

Cependant, les potentiels de réactivité vis à vis du chlore déterminés sur ces mêmes eaux suggèrent, par comparaison avec les résultats obtenus sur solutions synthétiques de substances humiques, que ces macromolécules naturelles constituent les principaux précurseurs des composés organo-halogénés formés lors de la chloration et induisent une forte demande en chlore.

La formation importante de T.H.M. lors de la chloration des eaux est vraisemblablement imputable à la présence dans ces macromolécules de structures polyhydroxybenzéniques et principalement de dérivés métadihydroxylés tels que le résorcinol qui constituent comme nous l'avons vu les structures les plus réactives pour la formation du chloroforme en milieu neutre.

Par contre, les structures méthylcétoniques pourraient expliquer les réactions lentes de formation de T.H.M. qui pourraient être observées sur certains types d'eaux. Mais en général, si nous exprimons les potentiels de formation du chloroforme par milligramme de C.O.T. de l'eau (cf. tableau 29), nous constatons que la formation du chloroforme est de l'ordre de 30 à 40 µg/mg de C.O.T. pour les eaux de barrages et environ 10 µg/mg de C.O.T. pour l'eau de l'Oued. Ces valeurs rejoignent les observations de différents auteurs [14, 21, 54] sur des eaux de surface conduisant à des productions de T.H.M. comparables.

Ce calcul nous permet aussi de déduire que 3 à 4% du carbone initial se retrouve dans le chloroforme pour les eaux de barrage et environ 1% pour l'eau de l'Oued.

Signalons que les résultats d'analyses élémentaires sur de nombreuses substances humiques ont montré que le carbone représentait environ 50% de la masse totale de la matière humique [3, 52, 54].

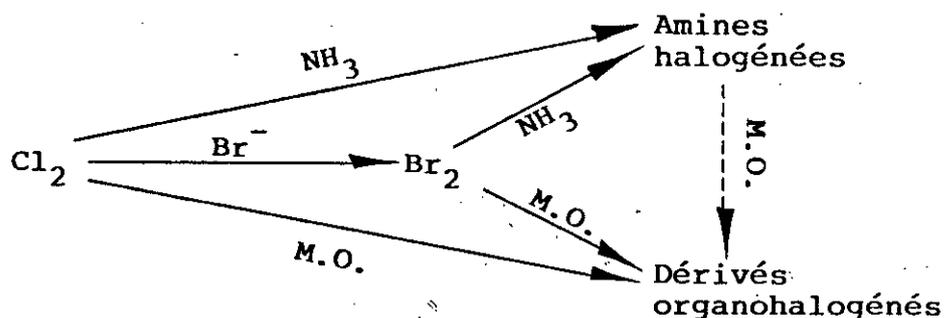
Corroborés par nos valeurs du pourcentage de chlore dans le chloroforme (X%), l'ensemble de ces résultats, indiquent que le chloroforme et les T.H.M. ne sont pas majoritaires par rapport aux autres produits formés lors de la chloration des eaux étudiées.

Quant à la formation d'organohalogénés non volatils, elle est nettement mise en évidence par la mesure du T.O.X. ou encore par la fraction de chloroforme se retrouvant dans les T.O.X..

Toutefois, il n'en reste pas moins vrai que dans de nombreux cas une fraction du chlore est utilisée dans des réactions d'oxydation qui peuvent aboutir à des produits non chlorés comme nous avons pu le remarquer lors de la présentation de nos résultats sur la chloration des acides aminés [40].

Aussi, bien que les acides humiques et fulviques soient certainement des précurseurs importants, il ne faut pas occulter l'influence des différentes entités en présence qui conduisent à des réactions très complexes.

En effet, le problème se complique encore par l'intervention de la composition minérale des eaux à traiter et notamment l'azote ammoniacal et les ions bromures qui semblent conditionner la formation des composés organohalogénés tant sur le plan quantitatif que qualitatif. Ainsi, en raison de la consommation par les ions bromures d'une partie du chlore disponible, il s'ensuit que les très faibles concentrations en bromures décelées dans les eaux superficielles vont présenter un impact important lors de la chloration et conduire à des dérivés organohalogénés à composantes majoritaires chlorées ou bromées suivant les réactivités des composés en présence. De même, la présence d'azote ammoniacal n'empêche pas la formation parallèle de T.H.M.. Nos résultats sur une eau de barrage nous ont montré que le chloroforme était détecté en-dessous du Break-point, indiquant de ce fait que la vitesse de formation du chloroforme à partir de la chloration de la matrice organique de cette eau était relativement rapide par rapport aux réactions de formation et de destruction des chloramines. En conséquence, la chloration d'une eau de surface peut être représentée par le schéma réactionnel suivant :



M.O. = matière organique

Mais en raison de la multiplicité des entités susceptibles d'influer sur le cours de ce schéma, il apparaît très délicat d'effectuer des prévisions dans le cas d'eaux contenant à la fois des bromures, des ions ammonium et dont la source en matières organiques est mal connue ou complexe.

Toutefois, il semble évident que la chloration d'eaux de surface présentant des teneurs élevées en substances humiques peut conduire à une formation importante de dérivés organohalogénés, notamment en préchloration. Aussi, si l'on se réfère à nos résultats sur les substances humiques, cette formation sera fonction du temps de chloration, de la dose de chlore, et parfois du pH.

Par contre, toute action visant à une diminution de la matière organique initiale induira généralement un abatement du taux en composés organohalogénés formés en postchloration.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

L'étude quantitative des ressources hydriques destinées à l'alimentation en eau potable nous a montré d'une part l'insuffisance des ressources mobilisées face au besoin des populations et d'autre part la nécessité de s'orienter vers une meilleure gestion et une protection de ces ressources.

Par ailleurs, les données recueillies et nos propres essais sur les eaux de surface nous ont permis de conclure que ces eaux étaient généralement de qualité médiocre et que les gestionnaires étaient condamnés à optimiser les différents traitements correctifs en vue de leur potabilisation.

Afin d'étudier les effets de la chloration des eaux, sur la formation de composés organohalogénés, nos expérimentations, conduites en laboratoire, ont été réalisées dans un premier temps sur des solutions synthétiques de composés organiques modèles en milieu aqueux dilué. Nos essais ont porté d'une part sur des molécules simples, principalement aromatiques et d'autre part sur des substances humiques (acide fulvique naturel et acide humique commercial).

Dans un second temps, nous avons effectué une étude sur diverses eaux naturelles, essentiellement des eaux de surface, sur lesquelles les chlорations ont été effectuées dans des conditions assez voisines afin de mieux comprendre les phénomènes observés dans la pratique, au niveau des installations industrielles de production d'eau potable.

i. Pour ce qui est de l'action du chlore sur les composés organiques simples, nos expérimentations ont permis de dégager les résultats principaux suivants :

- la consommation en chlore dépend de la nature du composé. En particulier, les composés aromatiques substitués par des groupements donneurs d'électrons (phénols, aniline, tyrosine) présentent de fortes demandes en chlore (de l'ordre de 7 à 11 moles de chlore par mole de produit).

Tandis que les autres composés aromatiques tels que l'acétophénone et les composés aliphatiques sont très peu réac-

tifs vis à vis du chlore (exceptés les acides aminés).

- la chloration entraîne une modification de la structure des molécules organiques par des réactions de substitution et/ou d'oxydation entraînant dans certains cas la dégradation des cycles aromatiques et la formation de chloroforme. Sur ce point particulier, nous avons pu mettre en évidence que les molécules les plus réactives sont essentiellement les dérivés benzéniques polyhydroxylés tels que le résorcinol et le phloroglucinol.

Quant à la formation des dérivés organochlorés non volatils, nous avons pu mettre en évidence, grâce à la détermination de la fraction de chlore consommé se retrouvant dans le chloroforme qu'elle était plus importante à pH neutre, pour des composés tels que le phénol, l'aniline ou la tyrosine.

Des produits d'oxydation non chlorés (acétaldéhyde, acétonitrile) peuvent également se former lors de la chloration d'acides aminés comme nous l'avons observé pour l'alanine.

- les paramètres réactionnels tels que le temps de contact, le taux de chloration et le pH présentent un impact important sur la consommation en chlore et le rendement en chloroforme de ces composés.

C'est ainsi que la réactivité des différents composés augmente avec le temps et le taux de chloration et varie avec le pH du milieu.

Les pH étudiés étant dans la gamme pour lesquels le chlore est sous forme d'acide hypochloreux HClO , le résorcinol présente une réactivité maximale à pH neutre, le phloroglucinol et le phénol à pH plus acides et l'acétophénone à pH basique.

ii. En ce qui concerne la chloration des substances humiques, nous avons établi qu'il pouvait exister une corrélation entre la réactivité de ces substances vis à vis du chlore et leur structure, notamment la présence de sites phénoliques et leur polymérisation.

L'acide humique commercial est ainsi apparu comme étant peu approprié pour prévoir la réactivité des substances

humiques aquatiques.

Par contre, les résultats obtenus sur l'acide fulvique naturel ont confirmé une certaine analogie avec ceux que nous avons relevé dans la littérature.

- les potentiels de consommation en chlore, de formation de chloroforme et de T.O.X. sont respectivement de l'ordre de :

. 0,6 à 0,8 mgCl₂

. 20 à 25 µgCHCl₃

. 68 à 79 µgCl par mg de substance humique.

- le chloroforme est apparu majoritaire parmi les T.H.M. formés mais ne représente qu'une faible proportion des organohalogénés formés et du chlore total consommé.

- les différentes formes du chlore consommé sont aussi fonction des différents paramètres opératoires (temps de chloration, taux massique de chloration, pH) :

* la consommation en chlore, la production de CHCl₃ et des T.O.X. importantes pendant les premières minutes de la réaction peuvent se poursuivre pendant plusieurs heures, mais plus lentement, rappelant les cinétiques relatives aux composés aromatiques hydroxylés.

* les différentes formes du chlore consommé augmentent significativement avec le taux de chloration pour des rapports massiques inférieurs à 4 mg de Cl₂/mg de substance humique.

- * . la production de CHCl₃ augmente entre pH 2 et pH 11.
- . celle des T.O.X. est peu influencée par la variation du pH entre 4 et 9.
- . l'évolution de l'aromaticité en fonction du taux de chlore et du temps de contact a montré qu'il y'avait formation très rapide de produits aromatiques absorbant à 254 nm puis dégradation de ces sites notamment pour les forts taux de chlore.

Ces différents résultats nous ont permis de déduire que les substances humiques et particulièrement l'acide fulvique étudié possèdent dans leur structure des sites consommateurs de chlore et précurseurs de composés organohalogénés et que ces sites peuvent être apparentés à des

aromatiques substitués par des groupements activants dont les polyhydroxybenzènes.

iii. Enfin, l'étude de la chloration des eaux naturelles algériennes, et plus particulièrement les eaux de surface destinées à la consommation, nous a amené aux conclusions suivantes :

- les pratiques de la désinfection par le chlore, bien que de mise en oeuvre simple, sont encore mal maîtrisées en Algérie et présentent de grandes insuffisances aussi bien en zone rurale qu'en zone urbaine.
- malgré le grand danger potentiel de transmission de maladies infectieuses par les eaux, la chloration des eaux est généralement pratiquée de façon irrégulière et sans règles précises.

Les deux cas de figure les plus souvent rencontrés sont :

- * l'absence de désinfection due à des négligences ou des ennuis techniques.

- * une chloration abusive dans le but de pallier aux variations de la qualité des eaux aussi bien sur le plan chimique que bactériologique.

Il est vrai que grâce au pouvoir rémanent du chlore, ce dernier cas permet d'obtenir une activité biocide certaine mais il entraînera une production importante de composés organohalogénés par réaction du chlore avec la matière organique présente.

De même, lorsque la dose de chlore introduite est inférieure à la demande en chlore de l'eau considérée, le pouvoir oxydant du désinfectant, s'exercera au dépens de son pouvoir biocide et entraînera également la formation de composés organohalogénés. La santé du consommateur sera ainsi doublement exposée car l'eau insuffisamment traitée présentera d'une part un risque de propagation de maladies à transmission hydrique et d'autre part un risque de toxicité chronique (mutagénicité, cancérogénicité) dû aux composés organohalogénés.

- lors de la chloration de quelques eaux naturelles algériennes, nous avons pu établir que les potentiels de réactivité de ces eaux vis à vis du chlore pouvaient être corrélés à la quantité et à la nature des matières organiques en présence.

En particulier, nous avons noté que les potentiels de consommation en chlore, de formation du chloroforme et des T.O.X. donnaient respectivement des valeurs de :

- . 7,1 à 9,3 mgCl₂/l
- . 135 à 191 µg de CHCl₃/l
- . 963 à 1135 µgCl/l

dans le cas des eaux de barrage destinées à la consommation et caractérisées par un C.O.T. voisin de 5 mgC/l et une D.C.O. comprise entre 13,5 et 20,5 mgO₂/l.

Ces résultats se rapprochent suffisamment de ceux relevés dans la littérature et qui concernent la chloration d'eaux de surface riches en substances humiques.

- par comparaison avec nos résultats obtenus sur solutions synthétiques de substances humiques, nous avons pu conclure que la réactivité des eaux de surface vis à vis du chlore était vraisemblablement due à la présence des substances humiques que nous avons estimées globalement par le paramètre Tannins-lignines et l'absorbance en U.V..

- Afin de mieux comprendre les phénomènes aboutissant à la formation des composés organohalogénés et les conditions de leur formation lors de la chloration des eaux de surface, nous avons dû prendre en compte non seulement la micropollution organique susceptible d'être présente mais encore les composantes minérales. Il s'agit principalement des ions ammonium et bromures dont l'impact dans le domaine de la chloration est de première importance.

* Ainsi, l'étude des réactions compétitives chlore/ammoniac et chlore/précurseurs nous a permis de constater la formation de T.H.M. compétitivement aux réactions de formation et de destruction des amines halogénées.

* En ce qui concerne l'incidence des ions bromures, il résulte de notre étude qu'en présence de teneurs croissan-

tes en bromures, le chloroforme subit une diminution en faveur des dérivés bromés également dangereux.

- l'étude de l'évolution des T.H.M. et T.O.X. formés au cours d'une filière classique de potabilisation d'eaux de surface, nous a montré que les étapes de clarification avaient peu de chances d'influer sur les teneurs en composés organohalogénés et qu'il était nécessaire d'agir plutôt en amont de la formation de ces composés afin de réduire leur production.

Au vu de tous ces résultats, on peut affirmer que la chloration d'eaux de surface en Algérie peut donner lieu à la production de quantités notables d'organohalogénés dont la présence constitue à long terme un risque pour la santé des consommateurs.

En conséquence, et compte tenu de la toxicité de ces composés, il est nécessaire d'envisager des procédés limitant la formation de ces produits de réaction indésirables. Pour atteindre ce but, il existe plusieurs alternatives déjà utilisées dans le monde [61,77] :

- l'élimination des T.H.M. et dérivés non volatils après leur formation (aération, adsorption sur charbon actif).
- substitution du chlore par un autre désinfectant (ozone, bioxyde de chlore, ...).
- élimination des précurseurs d'organohalogénés avant chloration.

En Algérie, il est peu probable que les deux premières alternatives puissent être appliquées car elles présentent le sérieux inconvénient de nécessiter des frais d'investissements et de fonctionnement considérables et une mise en oeuvre délicate qui ne présente pas une efficacité certaine.

Par ailleurs, il convient d'être circonspect vis à vis des sous-produits d'un traitement à l'ozone ou au bioxyde de chlore.

La dernière solution et assurément la moins onéreuse et la plus facile à mettre en oeuvre consiste à intervenir

sur le rapport chlore/précurseur.

Il convient donc d'optimiser les étapes précédant la désinfection finale :

- limitation du taux de chlore introduit en préchloration.
- ajustement du taux de coagulant pour éliminer le plus possible les précurseurs et surtout les substances humiques.
- utilisation d'un charbon actif en poudre ou d'un adjuvant argileux comme la bentonite qui permet également de limiter le taux en chlore résiduel et adsorbe une partie des organohalogénés.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] DOSSIER EAU, ALGERIE ACTUALITE, n°1291, Juillet 1990
- [2] ACHOUR S., La qualité des eaux du Sahara septentrional en Algérie : Etude de l'excès en fluor, Tribune de l'eau, 1990, 42, 53-57.
- [3] THURMAN E.H., Developments in Biogeochemistry: Organic Geochemistry of Natural Waters.
M. NIJHOFF, Dr W. JUNK Publishers, 1985.
- [4] CHRISTMAN F.R., GHASSIMI M.J., Chemical nature of organic color in water J. Am. Water Works Ass., 1976, 58, 773.
- [5] MALLEVIALE J., SCHMITT E., BRUCHET A., Composés organiques azotés dans les eaux : Inventaire et évolution dans différentes filières industrielles de production d'eau potable, Journées Information Eaux, Tome 1, 1982, Poitiers.
- [6] SOURCE ANRH, 1989.
- [7] RICHARD Y., Les traitements d'oxydation et d'adsorption pour la production d'eau.
Conférence, Limoges, 1980.
- [8] LAMROUS R., L'eau d'alimentation en Algérie. Problèmes actuels, OPU, ALGER, 1980.
- [9] A.G.E.P., Désinfection des ouvrages de stockage et des réseaux de distribution d'eaux potables, Séminaire sur la désinfection, ALGER, 1989.
- [10] Les cahiers de l'AG.H.T.M., Points de repère sur la désinfection des eaux, AGHTM, 1981.
- [11] BLOCK J.C., Mécanismes d'inactivation des microorganismes par les oxydants, T.S.M L'EAU, 1982, 11, 521-524.
- [12] MARTIN G., Le problème de l'azote dans les eaux, librairie Lavoisier, PARIS, 1979.
- [13] MERLET N., DELAAT J., DORE M., Oxydation des bromures au cours de la chloration des eaux de surface. Incidence sur la production de composés organohalogénés, Rev. Sci. Eau, 1982, 1, 215-231.
- [14] NORWOOD D.L., THOMPSON G.P., By-products of chlorination Specific Compounds and their relationship to total organic halogen. Michigan, Lewis Publ., INC/Drinking Water Res. Found., 1985, 109-121.
- [15] ROOK J.J., Formation of haloforms during chlorination of natural waters. J. Water Treat. Exam., 1974, 23, 234-243.

- [16] BELLAR T.A., LICHTENBERG J.J. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. J. Am. Water Works Assoc., 1974, 66, 703-706.
- [17] SYMONS J.M., BELLAR T.A., STEVENS A.A., National organics reconnaissance survey for halogenated organics. J. Am. Water Works Ass., 1975, 67, 634-647.
- [18] National Cancer Institute Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform. Carcinogenesis Program, Division of Cancer Cause and Abuse, 1976.
- [19] PEREIRA M., Carcinogenicity of chlorination By-products trihalomethanes in "Water chlorination environmental impact and health effects", R.L. JOLLEY Ed., (Ann Arbor Science Publishers), vol 4, 1981.
- [20] MEMENTO TECHNIQUE DE L'EAU, Tome 1, 9^{eme} Edition, Edition DEGREMONT, PARIS, 1990.
- [21] REKHOW D.A., organic halide formation and the use of pre-azonation and alun coagulation to control organic halide precursors. Ph.D. Thesis, Departement of Environmental Sciences and Engineering, CHAPEL Hill (N.C), 1984.
- [22] MEIER JR., LINGG R.D., BULL R.J., Formation of mutagens following of humic acid : a model for mutagen formation during drinking water treatment, Mutat. Res., 1983, 118, 25-41.
- [23] COLEMAN W.E., MUNCH J.W., KAYLOR W.H., STREICHER R.P., RINGHAND H.P., MEIR J.R., Gas chromatography/mass spectroscopy analysis of mutagenic extracts of aqueous chlorinated humic acid, A comparison of the By-products to drinking water contaminants, Environ. Sci. Technol., 1984, 18, 674-681.
- [24] BRUCHET A., GADEL F., Application of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry to the characterization of humic substances resulting from decay of aquatic plants in sediments and waters, Wat. Res., 1987, 21, 1195-1203.
- [25] CASTANY G., Principes et méthodes de l'hydrogéologie, Ed. DUNOD, PARIS, 1982.
- [26] GOMELLA C., GUERREE H., Le traitement des eaux publiques industrielles et privées, Ed. EYROLLES, PARIS, 1978.
- [27] DIVET L., SCHULHOF P., Le traitement des eaux, " Que sais-je ? ", n° 1874, Ed. Presses universitaires de France, PARIS, 1980.
- [28] WEGMAN R.C.C., DEKORTE G.A.L., Aromatic amines in surface waters of the Netherlands, Wat. Res., 1981, 15, 391-394.
- [29] O.M.S., Critères d'hygiène de l'environnement 2: Polychlorobiphényles et polychloroterphényles, Genève, 1978.
- [30] LECLOIREC C., LECLOIREC P., MORVAN J., MARTIN G., Formes de l'azote organique dans les eaux de surface brutes et en cours de potabilisation, Rev. Sci. Eau, 1983, 2, 25-39.

- [31] LECLOIREC C., EL-MGHARI-TABIB M., MORVAN J., MARTIN G., Suivi de la qualité des eaux de dix unités de potabilisation. Evolution des composés azotés. Ministère de la santé. DRASS. Bretagne, 1982.
- [32] BRUN G.L, MAC DONALD R.M, Potentially hazardous substances in surface waters, Bull. Env. Contam. Toxicol., 1980, 24, 886-893.
- [33] THIBAUD H., Contribution à l'étude du mécanisme de formation de la chloropicrine au cours de traitements oxydants : application aux eaux à potabiliser, Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers, 1987.
- [34] LECLOIREC P., Elimination de polluants organiques de l'eau au moyen de filtres biologiques, Thèse de Docteur Ingénieur, Rennes, 1983.
- [35] PONCIN J., PLUSQUELLEC D., Martin G., Oxydation de carbamates en milieu aqueux. Exemple de la chloration du carbaryl, J. Fr. Hydrol., 1980, 11, n°32, 101-122.
- [36] KATZ B.M, COHEN G.M, Toxicities of "excessively" chlorinated organic compounds, Bull. Env. Contam. Toxicol., 1976, 15, 644-650.
- [37] LECLOIREC C., Analyse et évolution de la micropollution organique azotée dans les stations d'eau potable. Effet de la chloration sur les acides aminés, Thèse de Docteur Ingénieur, Rennes, 1984.
- [38] HUTCHINSON G.E, A treatise of limnology, 1957, 1, 891-899.
- [39] TREHY M.L, BIEBER T.I, Detection, Identification and Quantificative 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, 1981, 433-452.
- [40] MEZGHRANI S., Evolution d'acides aminés en station de potabilisation. Incidence sur la chloration, D.E.A. "Sciences de l'eau", POITIERS, 1983.
- [41] ALOUINI Z., SEUX R., Cinétique et mécanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides α -aminés lors de la désinfection des eaux, Wat. Res., 1987, 21, 335-343.
- [42] KOPFLER F.C, RINGHAND H.P, COLEMAN W.E, MEIER J.R, Reactions of chlorine in drinking water, with humic acids and in vivo, In "water chlorination Environmental Impact and health effects", R.L JOLLEY Ed. (Lewis Publishers, INC), 1984, vol.5, 161-173.
- [43] LECLOIREC P., Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques, Doctorat ès-Sciences Physiques, Rennes, 1985.
- [44] THURMAN E.M, WERSHAW R.L, MALCOLM R.L, DINCKNEY D.J, Molecular size of aquatic humic substances, Org. Geochem., 1982, 4, 27-35.
- [45] SONTHEIMER M., Proceeding on 11th International Water supply association, congress Amsterdam, 1976.

- [46] ZUMSTEIN J., BUFFLE J., Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an entrophic lake, *Wat. Res.*, 1989, 23, 229-239.
- [47] BROWN M., High molecular weight material in Baltic seawater, *Marine chem.*, 1975, 3, 253-258.
- [48] RODIER J., *l'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduelles, eau de mer*, 7^e édition, Ed. DUNOD, 1984.
- [49] BONTOUX J., Introduction à l'étude des eaux douces, partie III, *Tribune du Cebedeau*, 1983, 36, 241-257.
- [50] THURMAN E.M., MALCOLM R.L., Preparative Isolation of Aquatic Humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 1981, 15, 463-466.
- [51] OLIVER B.G., VISSER S.A., chloroform production from the chlorination of aquatic humic material: the effect of molecular weight, environment and Season, *Wat. Res.*, 1980, 14, 1137-1141.
- [52] CROUE J.P., Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers, 1987.
- [53] LEMARCHAND D., Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes, 1981.
- [54] LEFEBVRE E., XIONG F., PAILLARD H., Etude sur les substances humiques aquatiques extraites d'eaux françaises. Extraction, caractérisation et coagulation par Fe(III). Colloque International, Rennes, 1988.
- [55] OLIVER B.G., The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, 47, 2031-2035.
- [56] NORWOOD D.L., CHRISTMAN R.F., Structural characterization of aquatic humic Material phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21, 791-798.
- [57] LIAO W., CHRISTMAN R.F., JOHNSON J.D., MILLINGTON D.S., HASS J.R., Structural characterization of aquatic humic material, *Environ. Sci. Technol.*, 1982, 16, 403-410.
- [58] MACCARTHY P., DELUCA S.J., VOORHEES K.J., Pyrolysis-mass spectrometry/Pattern recognition on a well-characterized suite of humic samples, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, 49, 2091-2096.
- [59] JEKEL M.R., Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process, *Wat. Res.*, 1986, 20, 1535-1542.

- [60] MEIER J.R, RINGHAND H.P, COLEMAN W.E, MUNCH J.W, STREICHER R.P, KAYLOR W.H, SCHENCK K.M, Identification of mutagenic compounds formed during chlorination of humic acid, *Mutat. Res.*, 1985, 157, 111-122.
- [61] DELAAT J., MERLET N., DORE M., chloration de composés organiques : demande en chlore et réactivité vis à vis de la formation de trihalométhanes, *Wat. Res.*, 1982, 16, 1437-1450.
- [62] TARDAT-HENRY M., BEAUDRY J.P, chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'Argile INC, Canada, 1984.
- [63] WHITE J.C, Disinfection-committee report, *J. Am. Water Works Ass.*, 1978, 70, 219-224.
- [64] MERLET N., Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles.
Doctorat ès-Sciences Physiques, Poitiers, 1986.
- [65] STRUPLER N., HUSSON G.P, Etude sur la chloration des eaux. Chlore résiduel et formation des chloramines, *J. Fr. Hydrol.*, 1974, 15, 31-46.
- [66] GRANT AND KACKH'S Chemical dictionary, Fifth Edition R. Grant, C. Grant, Mc Graw-Hill Book Company, 1987.
- [67] SLETTEN O., Halogens and their role in disinfection, *J. Am. Water Works Ass.*, 1974, 66, 690-692.
- [68] MORROW C.M, MINEAR R.A, Use of regression models to link raw water characteristics to trihalomethane concentration in drinking water, *Wat. Res.*, 1987, 21, 41-48.
- [69] MASSCHELEIN W.J, DENIS M., Sur la signification des bromures dans l'eau, *Rev. Sci. Eau*, 1982, 1, 215-231.
- [70] MURPHY K.L, ZALOUM R., Effect on chlorination practice on soluble organics, *Wat. Res.*, 1975, 9, 389-396.
- [71] GOULD J.P, HAY T.R, The nature of the reaction between chlorine and purine and pyrimidine bases : products and Kinetics, *Wat. Sci. Technol.*, 1982, 14, 629-640.
- [72] REYNOLDS G.L, FILADERLI H.A, MACINTYRE A., GRAHAM J.D, PERRY R., Isolation and Identification of reaction products arising from the chlorination of cytosine in aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22, 1425-1429.
- [73] HOUEL N., SAUNIER B.M, Toxicité de la chloration des eaux douces utilisées pour le refroidissement des centrales thermiques et nucléaires, *T.S.M L'eau*, 1982, 11, 511-520.
- [74] RUMEAU M., Action des oxydants sur la micropollution organique. Dans " Point sur l'épuration et le traitement des effluents : Air-Eau ", Ed. MARTIN G., Publication Lavoisier, vol. 1, 1982.

- [75] HASS C.N, ENGELBRECHT R.S, Physiological alterations of vegetative microorganisms resulting from aqueous chlorination, *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 1980, 52, 1976-1979.
- [76] BELLAR T.A, LICHTENBERG J.J, Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography, *J. Am. Water Works Ass.*, 1974, 66, 739-744.
- [77] VOSS K., VOTAPKA T., BRICKER C., Prechlorination treatment of water to reduce chloroform levels, *wat. Res.*, 1980, 14, 921-926.
- [78] OTSON R., POLLEY G.L, ROBERTSON J.L, chlorinated organics from chlorine used in water treatment, *Wat. Res.*, 1986, 20, 775-779.
- [79] AGGAZZOTTI G., PREDIERI G., Survey of volatile halogenated organics (VHO) in Italy, *Wat. Res.*, 1986, 20, 959-963.
- [80] NORME AFNOR, Dosage des composés organohalogénés volatils. Méthode d'espace de tête statique, NFI90-125, Septembre 1987.
- [81] MONTIEL A., Les halométhanes dans l'eau. Formation et élimination, Ed. CIFEC, PARIS, 1980.
- [82] GRULOIS P., MATEJKA G., PARINET B., Les précurseurs de T.H.M dans les eaux de surface du TOGO. Cas des substances humiques extraites des eaux de retenue de NOTSE, *Env. Tech. Letters*, 1989, 10, 221-230.
- [83] SONNEBORN M., BOHN B., Formation and occurrence of haloforms in drinking waters in the Federal Republic of Germany. In "Water chlorination Environmental Impact and health effects, R.L JOLLEY Ed. (Ann Arbor Science Publishers), vol. 2, 1978, 537-542.
- [84] URANO K., TAKEMASA T., Formation equation of halogenated compounds when water is chlorinated, *Wat. Res.*, 1986, 20, 1555-1560.
- [85] HOCENSKI V., PICER M., PICER N., Production of lipophilic volatile organohalogen materials during laboratory chlorination of some waste water and polluted river water samples from Yugoslavia, *Wat. Res.*, 1988, 22, 543-552.
- [86] ROOK J.J, Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, *Env. Sci. Technol.*, 1977, 11, 478-482.
- [87] ROOK J.J, Possible pathways for the formation of chlorinated degradation products during chlorination of humic acids and resorcinol. In "Water chlorination Environmental Impact and health effects" R.L JOLLEY Ed. (Ann Arbor Science Publishers), vol. 3, 1980, 85-90.
- [88] MORRIS J.C, BAUM B., Precursors and mechanisms of haloforms formation in the chlorination of water supplies. In "Environmental Impact and health effects" R.L JOLLEY Ed. (Ann Arbor Science Publishers), vol. 2, 1978, 29-48.
- [89] BARTLETT P.D, VINCENT J.R, The rate of the alkaline chlorination of ketones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1596-1600.

- [90] BOYCE S.D., HORNIG J.F., Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17, 202-221.
- [91] JACKSON D.F., LARSON R.A., SNOEYINK V.L., Reactions of chlorine and chlorine dioxide with resorcinol in aqueous solution and adsorbed on granular activated carbon, *Wat. Res.*, 1987, 21, 849-857.
- [92] MEIER J.R., RINGHAND H.P., COLEMAN W.E., SCHENK K.M., Mutagenic By-products from chlorination of humic acid, *Environ. Health. Perspect.*, 1986, 69, 101-107.
- [93] COLEMAN W.E., MELTON R.E., KOPFLER F.C., BARONE K.A., Identification of organic compounds in a mutagenic extract of a surface drinking water by a computerized gas chromatography/mass spectrometry system, *Environ. Sci. Technol.*, 1980, 14, 576-588.
- [94] JENKINS R.L., HASKINS J.E., CARMONA L.G., BAIRD R.B., Chlorination of benzidine and other aromatic amines in aqueous environments, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1978, 7, 301-305.
- [95] KEITH L.H., Determination of chlorination effects on organic constituents in natural waters and Process waters using high pressure liquid chromatography. In "Identification and analysis of organic pollutants in water" L.H. KEITH Ed. (Ann Arbor Science Publishers), chap. 15, 1976, 233-246.
- [96] GIGER W., REINHARD M., SCHAFFNER C., ZURCHER F., The occurrence of α -chloroketones in chlorinated natural waters. In "Identification and analysis of organic pollutants in water" L.H. KEITH Ed. (Ann Arbor Science Publishers), chap. 26, 1976, 433-452.
- [97] OLIVER B.G., Dihalocetonitriles in drinking water : Algae and fulvic acid as precursors, *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17, 80-83.
- [98] NORWOOD D.L., JOHNSON J.D., CHRISTMAN R.F., MILLINGTON D.S., Chlorination products from aquatic humic material at neutral pH. In "Water chlorination Environmental Impact and health effects", R.L. JOLLEY Ed. (Ann Arbor Science Publishers), vol. 4, 1983, 191-200.
- [99] DUGUÉT J.P., TSUTSUMI Y., BRUCHET A., MALLEVIALLE J., chloropicrin in potable water : conditions of formation and production during treatment processes. In "Water chlorination : chemistry, Environmental Impact and health effects", R.L. JOLLEY Ed. (Lewis Publishers, INC), vol. 5, 1984, 1201-1213.
- [100] MEIER J.R., KNOHL R.B., COLEMAN W.E., Studies on the potent bacterial mutagen, 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone : aqueous stability, XAD recovery and analytical determination in drinking water and in chlorinated humic acid solutions, *Mutat. Res.*, 1987, 189, 363-373.

- [101] KRONBERG L., Identification and quantification of the Ames mutagenic compound 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone and of its geometric isomer (E) in chlorine treated humic water and drinking water extracts, *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22, 1097-1103.
- [102] MEIER D.R., BLAZAK W.F., KNOHL R.B., Mutagenic and Clastogenic properties of 3-chloro-4-(dichloromethyl)-4-hydroxy-2(5H)-furanone : A potent Bacterial mutagen in drinking water, *Environ. and molecular mutagenesis*, 1987, 10, 411-424.
- [103] JOHNSON J.D., CHRISTMAN R.F., NORWOOD D.L., Reaction products of aquatic humic substances with chlorine, *Environ. health. perspect.*, 1982, 46, 63-71.
- [104] LARSON R.A., ROCKWELL A.L., Gas chromatography identification of some chlorinated aromatic acids, chlorophenols and their aromatic acid precursors, *J. chromatogr.*, 1977, 139, 186-190.
- [105] SMITH J.G., LEE S.F., NETZER A., Model studies in aqueous chlorination : the chlorination of phenols in dilute aqueous solution, *Wat. Res.*, 1976, 10, 985-990.
- [106] ELIASEK J., JUNGWIRT A., The mechanism of phenol chlorination in aqueous solutions, *collection Czech. chem. commun.*, 1963, 28, 2163-2170.
- [107] STREICHER R.P., ZIMMER H., The interactions of aqueous solutions of chlorine with citric acid. A source of mutagens, *Analytical Letters*, 1986, 19, 681-696.
- [108] LANGHELD K., *Ber Deutch chem. Ges.*, 42, 392, 2360-2374, 1909.
- [109] DAKIN H.D., The oxydation of amino-acids to cyanides, *Biochem. J.*, 1916, 10, 319-333.
- [110] KANTOUCH A., ABDEL-FATTAH S.H., Action of sodium hypochlorite on x-amino-acides, *chem. Zvesti.*, 1971, 25, 222-230.
- [111] BURLESON J.L., PEYTON G.R., GLAZE W.H., chlorinated tyrosine in municipal waste treatment plant products after superchlorination, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1978, 19, 724-728.
- [112] ERB F., Mécanismes biochimiques de toxicité et évaluation de la toxicité en milieu aquatique, *cours D.E.A Sciences de l'eau*, Poitiers, 1983.
- [113] MILLER E.C., Some current perspectives on chemical carcinogenesis in humans and experimental animals, *presidential address cancer. Res.*, 1978, 38, 1479-1496.
- [114] SCULLY F.E., BEMPONG A. and Jr, Organic N-chloramines : chemistry and toxicology, *Environ. health. perspect.*, 1982, 46, 111-116.
- [115] BULL R.J., ROBINSON M., The use of biological assay systems to assess the relative carcinogenic hazard of disinfection by products, *Environ. health. perspect.*, 1982, 46, 215-227.

- [116] LOPTER J.C, Mutagenic effects of organic compounds in drinking water, Mutat. Res., 1980, 76, 241-268.
- [117] RINGHAND H.P, MEIER J.R, KOPFLER F.C, Importance of sample pH on recovery of mutagenicity from drinking water by XAD resins, Environ. Sci. Technol., 1987, 21, 382-387.
- [118] CANTOR K.P, Epidemiological evidence of carcinogenicity of chlorinated organics in drinking water, Environ. health. perspect., 1982, 46, 187-195.
- [119] HOUEL N., DEGUIN A., RICHARD Y., Elimination des formes azotées dans les eaux alimentaires, T.S.M. L'eau, 1982, 6, 292-300.
- [120] BERNARD M., BUSNOT F., Chimie générale et minérale, Tome 1, collection "aide-mémoire", Ed. DUNOD, PARIS, 1978.
- [121] LABROUSSE C., Statistique. Exercices corrigés avec rappels de cours, Ed. DUNOD, PARIS, 1978.
- [122] BEROUAKEN A., L'inventaire des ressources en eaux, Revue "construire", 1985, 16, 15-17.
- [123] ALGERIE ACTUALITE, Dossier Eau, n° 1191, Août 1988.
- [124] BOUBAKEUR A., Hygiène du milieu, O.P.U, ALGER, 1988.
- [125] AISSAT M., AZZOUQ O., Contribution à l'étude des maladies à transmission hydrique dans la Wilaya de Tizi-Ouzou, Thèse D.E.S, Tizi-Ouzou, 1988.
- [126] YESSAD A., Surveillance de la qualité des eaux dans les réseaux d'A.E.P, Seminaire national sur la désinfection, ALGER, 1989.
- [127] U.NES.CO (rapport)-Etude des ressources en eau du Sahara septentrional, 1972.
- [128] YEDDOU N., Etude de la conception d'une station de traitement d'eau potable à Mohammadia, Thèse Ingénieur, E.N.P, ALGER, 1985.
- [129] DJEMAI M., Hydrologie du bassin versant du haut Sebaou, Thèse Docteur-Ingénieur, Grenoble, 1985.
- [130] GAGNEUR J., Etude hydrobiologique dans l'Ouest de l'Algérie (bassin de la Tafna), T.S.M. L'eau, 1987, 5, 58-63.
- [131] CHABANE H., MELBOUCI H., Contribution à l'étude du contrôle de la qualité d'alimentation de la ville de Tizi-Ouzou, Thèse d'Ingénieur biologie, Tizi-Ouzou, 1989.

- [132] ENEDIM. Laboratoire central de contrôle de pollution, analyses des eaux du barrage de Sour El Ghozlane, Octobre 1990.
- [133] LAZERGUI A., BOUGHEDAQUI M.; Etude de la substitution de l'ASP 6 par la silice activée et la bentonite dans le traitement des eaux du barrage Ghrib, Thèse Ingénieur, E.N.P., ALGER, 1987.
- [134] ZEKKOUR H., Optimisation du traitement de coagulation-floculation des eaux du barrage de Keddara, Thèse d'Ingénieur, E.N.P.; ALGER, 1988.
- [135] BOUABDELLAH S., HAMAIDI S., Etude de la réactivité du chlore vis-à-vis des composés organiques des eaux, Thèse T.S. en chimie Industrielle, Tizi-Ouzou, 1991.
- [136] LAKBAL N., Contribution à l'étude de la pollution physico-chimique et bactériologique des eaux de l'oued Sebaou, Thèse D.E.S., Tizi-Ouzou, 1990.
- [137] REHI R., GAID A., Optimisation du traitement physico-chimique d'une eau de surface. Cas de l'oued Kessir alimentant la ville de Jijel, T.S.M. L'eau, 1987,4,169-171.
- [138] MALLEVIALLE J., ANSELME, Les problèmes de mauvais goûts de l'eau potable: construction d'un modèle prédictif, T.S.M. L'eau, 1987,6,103-109.
- [139] KETTAB A., Etude technico-économique du sulfate d'aluminium et des sels ferriques comme agents coagulants à la station de traitement des eaux potables d'Annaba, Thèse Ingénieur, I.N.A., ALGER, 1977.
- [140] ALGERIE ACTUALITE, n° 1295, Août 1990.
- [141] MERAKEB F., HADID M., Contribution à la recherche et régulation du taux de chlore résiduel chez l'abonné de Tizi-Ouzou, Thèse T.S. en chimie Industrielle, Tizi-Ouzou, 1991.