



INCIDENCE DE LA CHLORATION SUR LA REACTIVITE DE SUBSTANCES HUMIQUES EN PRESENCE DE SELS METALLIQUES

GUERGAZI S., ACHOUR S.

*Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface – LARHYSS
Université de Biskra, B.P.145, R.P, 07000, Algérie
E-mail : Info@larhyss.org, Tel /Fax : (+213) 33 74 08 54*

I. INTRODUCTION

La qualité des eaux n'est pas toujours acceptable dès l'origine, ce qui implique l'obligation de les traiter afin d'obtenir des eaux propres à la consommation et conformes aux normes de potabilité. Ce traitement nécessite dans un premier temps d'analyser l'eau afin de déterminer ses caractéristiques et ensuite de diminuer sa pollution par les différents procédés de traitement, qui varient selon la destination des eaux traitées.

La désinfection est considérée comme l'étape finale dans le traitement des eaux de surface. Elle sert à détruire les germes pathogènes existants dans l'eau et qui peuvent provoquer des nuisances soit pour l'homme soit dans le réseau d'alimentation en eau potable. Parmi les agents désinfectants, on distingue le chlore qui a une action germicide remarquable, il a également un pouvoir d'oxydation très puissant. Il permet l'élimination de certains composés réducteurs tels que l'ammoniac, mais il a aussi la possibilité de réagir avec certains composés organiques de l'eau, il s'agit en particulier des substances humiques (DORE, 1989; CROUE, 1987).

Il est intéressant de signaler qu'en Algérie, les substances humiques peuvent représenter 60 à 90% du COT de certaines eaux de barrage (ACHOUR et MOUSSAOUI, 1993). Ceci peut mener à une forte consommation en chlore accompagnée de la formation de sous produits organohalogénés que nous ne pouvons pas éliminer par les procédés de traitement classique, ces composés présentant des risques de toxicité à long terme (effets mutagènes et/ou cancérogènes) (ACHOUR et GUERGAZI, 2002; CROUE, 1987; LE CURIEUX et al, 1996).

Lors de la chloration d'une eau de surface, on devra donc tenir compte de la présence de ce type de composés et connaître leur comportement vis-à-vis du chlore. De plus le schéma de réaction du chlore avec les constituants de l'eau peut encore se compliquer lorsque certains éléments métalliques tels que le fer, le manganèse et l'aluminium sont présents dans l'eau. Ces métaux sont soit en solution, soit combinés à d'autres substances chimiques (KNOCKE et al, 1990). Il est donc souvent difficile de connaître les effets et les produits de la réaction de chloration d'une eau naturelle de composition complexe.

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

La première étape de nos essais expérimentaux a eu pour but d'étudier la chloration de substances humiques en eau distillée, en présence des éléments métalliques précités.

La seconde étape des essais a porté sur des substances humiques dissoutes dans une eau de composition physico-chimique plus complexe. Il s'agit d'une eau de forage traitée par osmose inverse au niveau d'une usine d'industrie textile située à Biskra (Sud Est algérien).

II. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Au cours de nos essais, différents paramètres réactionnels sont variés (taux et temps de chloration, teneurs initiales en métaux et pH). Leur influence est observée au cours du suivi des consommations en chlore, de l'aromaticité des structures des substances humiques et des teneurs résiduelles en métaux.

II.1 Préparation des solutions

- Les solutions synthétiques de substances humiques de type humate de sodium, sont préparées en utilisant deux milieux de dilution de caractéristiques physico-chimiques différentes (eau distillée et eau souterraine osmosée).
- Eau distillée : pH = 6,8 à 6,9 ; conductivité = 3 à 6 μ s/cm.
- Eau souterraine osmosée dans les caractéristiques physico-chimique sont présentés dans le tableau 1.
- Les solutions mères de sels métalliques sont préparées dans l'eau distillée (1g de métal/litre). Le fer est utilisé sous forme de sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$). Le manganèse est utilisé sous forme de chlorure de manganèse ($\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$). L'aluminium est utilisé sous forme de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$)

- La solution de chlore est utilisée sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel). Son titre est régulièrement vérifié, par volumétrie, à l'aide de solutions de thiosulfate de sodium.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau osmosée de Biskra

Paramètres	
pH	6.35
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	633
TH ($^{\circ}\text{F}$)	41
TAC ($^{\circ}\text{F}$)	0,4
Fe^{2+} (mg/l)	0,43
Ca^{2+} (mg/l)	77
Mn^{2+} (mg/l)	2,8
Al^{3+} (mg/l)	0,21
SO_4^{2-} (mg/l)	178

II.2 Méthodes de dosage

- Le chlore résiduel est déterminé par iodométrie (Rodier, 1984).
- Le suivi de l'aromaticité des structures organiques est effectué par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 254 nm.
- Les concentrations en métaux (Fe, Mn et Al) sont déterminées par colorimétrie sur un photomètre Multiparamètres (Hanna C1000).
- Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau minéralisée sont déterminées par les méthodes d'analyse standard.

II.3 Description des essais de chloration

La chloration des substances humiques aussi bien en eau distillée qu'en eau minéralisée (eau de forage osmosée) se fait par ajout de micro quantités de chlore dans 100 ml de solution et à des taux de chloration massique m . Celui-ci est défini par $m = \text{masse de chlore introduit} / \text{masse de substances humiques}$.

Le chlore consommé est déduit par la différence entre le chlore introduit (mg/l) et le chlore résiduel (mg/l).

Le tableau 2 permet de récapituler les conditions expérimentales de chloration des substances humiques.

Tableau 2 : Récapitulation des conditions de chloration des substances humiques

Substances humiques (Humate de sodium)	10 mg/l
Temps de contact	0 à 24 heures
m	0 à 10
pH	4 ; 7 ; 9
Fe ²⁺	0,1 à 2 mg/l
Mn ²⁺	0,1 à 4 mg/l
Al ³⁺	0,1 à 2 mg/l

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Chloration de solutions de substances humiques dopées en métaux (eau distillée)

III.1.1 Influence du taux de chloration des substances humiques

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

L'effet de la variation du taux de chloration massique est observé par le suivi des potentiels de consommation en chlore (mgCl₂/mgSH), la dégradation des cycles aromatiques des substances humiques (absorbance à 254 nm) et la teneur résiduelle du métal en solution. La figure 1 et le tableau 3 présentent les résultats obtenus pour chaque métal testé.

Tableau 3 : Influence du taux de chloration (m) sur les teneurs résiduelles en métal testé [SH] = 10mg/l, pH = 7, Temps = 24 heures

m	0	1	2	3	4	5	8	10
Fe ²⁺ résiduel (mg/l)	2	0,44	0,36	0,34	0,19	0,15	0,13	0,06
Mn ²⁺ résiduel (mg/l)	4	1,90	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Al ³⁺ résiduel (mg/l)	1	0,17	0,14	0,09	0,02	0,0	0,0	0,0

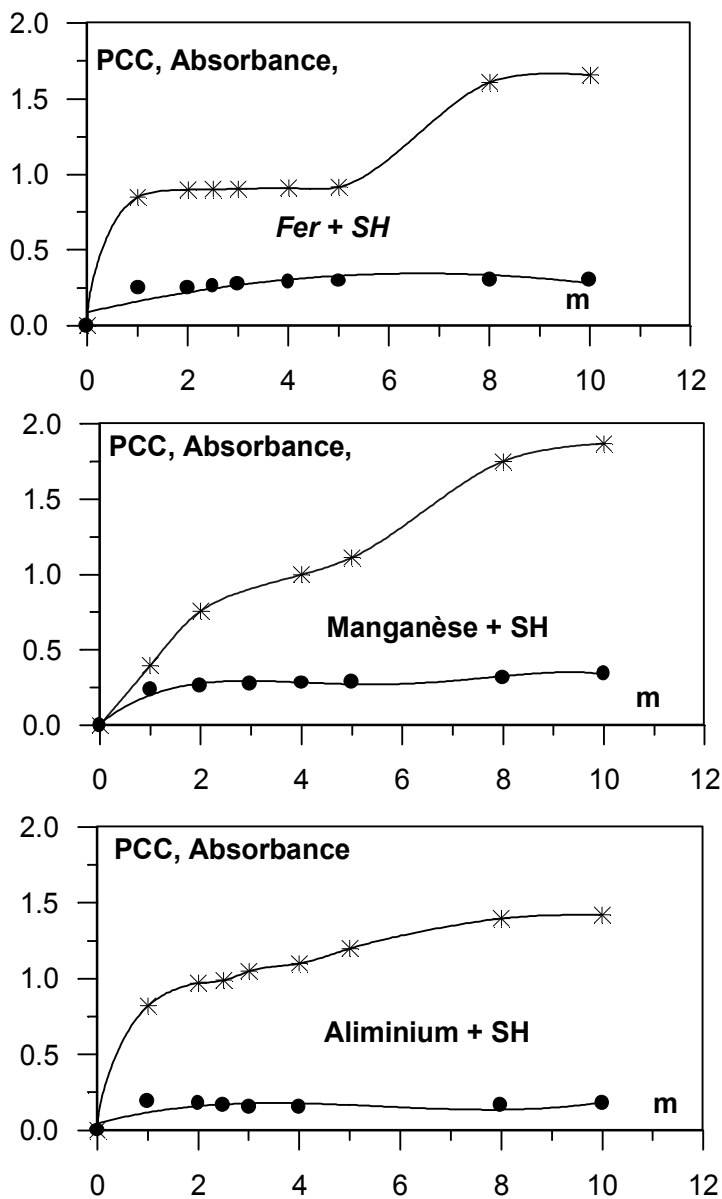


Fig. 1 : Influence du taux de chloration (m) sur la réactivité des substances humiques en présence de fer, manganèse et aluminium
 (*) PCC mg Cl₂/mgSH, (●) Absorbance (λ = 254 nm) [SH] = 10 mg/l, pH = 7, t = 24 heures

A travers ces résultats, nous pouvons constater que les consommations en chlore sont très élevées lorsque les substances humiques sont chlorées en présence de fer, du manganèse ou d'aluminium. Au-delà de $m=5$, les potentiels accusent une brusque augmentation (1,6 à 1,8 $\text{mgCl}_2/\text{mgSH}$). Cette consommation s'explique d'une part par la structure des substances humiques qui induit une réactivité importante vis-à-vis du chlore du fait de la présence de nombreux noyaux phénoliques ou certains sites également réactifs en présence des sels métalliques testés (fer, manganèse et aluminium). Ces métaux pourraient être soit à l'état libre soit complexés aux substances humiques. En parallèle, les absorbances en U.V augmentent en présence des métaux alors qu'elles présentent habituellement une dégradation pour les forts taux de chlore lorsque les substances humiques ne sont pas combinées à d'autres éléments. Ceci peut être interprété avant tout comme une absence de dégradation des cycles aromatiques des substances humiques. Cette augmentation de l'U.V pourrait également être due à la formation de complexes *substances humiques – métal* ou à une oxydation partielle des cycles aromatiques jusqu'au stade de quinones. De même, les substitutions électrophiles par le chlore aboutiraient à des structures fortement chlorées qui absorberaient plus en U.V.

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

Rappelons qu'en eau distillée et même en absence de tout autre composé réducteur, les substances humiques présentent déjà des consommations en chlore suffisamment importantes de l'ordre de 0,6 à 0,8 $\text{mgCl}_2/\text{mgSH}$ (ACHOUR et GUERGAZI, 2002).

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

Ces réactions nécessitent de fortes doses de chlore, largement supérieures aux doses stoechiométriques. Nos résultats confirment cet aspect et montrent une réactivité appréciable des métaux seuls vis-à-vis du chlore en eau distillée (tableau 4).

Tableau 4 : Chloration des métaux seuls en eau distillée pH= 7, Cl_2 introduit = 20 mg/l

Métal	Chlore consommé (mg/l)	Métal résiduel (mg/l)
Fe^{2+} (mg/l)	5,09	1,98
Mn^{2+} (mg/l)	3,315	2,30
Al^{3+} (mg/l)	3,67	0,21

III.1.2 Influence de la concentration initiale du métal

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

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

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

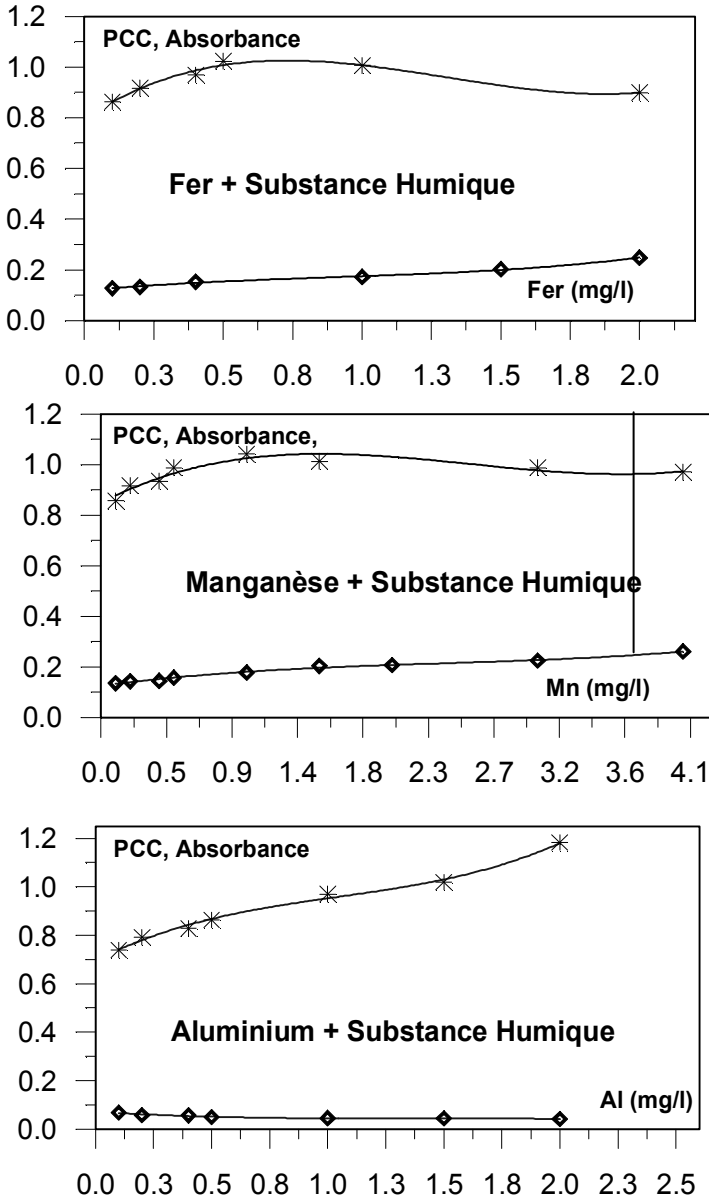


Fig.2 : Influence de la teneur initiale de métaux sur la chloration des substances humiques.

(*) PCC mg Cl₂/mgSH, (◇) Absorbance (λ = 254 nm)
 [SH] = 10 mg/l, pH = 7, t = 24 heures

III.1.3 Influence du pH et du temps de contact

Les essais de chloration des substances humiques sont réalisés pour trois pH différents (pH = 4, 7 et 9). Les consommations en chlore sont suivies au cours d'un temps de contact allant de 0 à quatre heures (fig.3).

Les résultats obtenus montrent que quelque soit le métal considéré et le pH des solutions des substances humiques, les cinétiques se présentent en deux étapes distinctes. La première est rapide et se prolonge jusqu'à un temps de contact de 2 à 4 heures selon le pH du milieu. La seconde étape est plus lente et au cours de laquelle la consommation en chlore augmente progressivement jusqu'au temps de 24 heures.

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

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

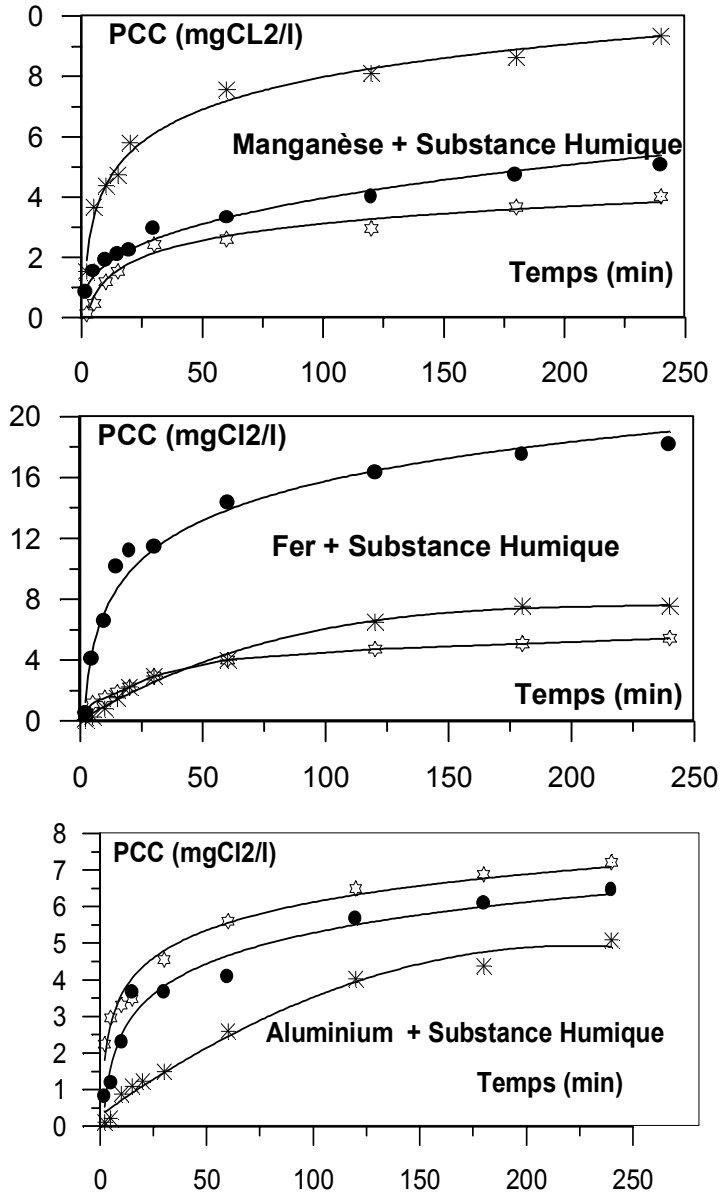


Fig.3 : Influence du pH et du temps de contact sur la chloration des substances humiques en présence de fer, manganèse et aluminium

(*) pH =7, (●) pH =4, (⊛) pH =9
 [SH] = 10 mg/l, pH = 7, t = 24 heures.

III.2 Chloration des substances humiques en eau minéralisée

Les essais de chloration ont été portés sur des solutions de substances humiques (10mg/l) dissoutes dans une eau de forage osmosée de Biskra contenant naturellement des teneurs en fer, manganèse et aluminium respectivement 0,43mg/l, 2,8mg/l et 0,21mg/l.

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

III.2.1 Effet du taux de chloration des substances humiques

Les résultats présentés dans le tableau 5 et la figure 5 montrent que les potentiels de consommation en chlore restent importants et augmentent au fur et à mesure que le taux de chloration croît, de même qu'en eau distillée. Ceci pourrait s'expliquer par une complexation des métaux présents naturellement dans l'eau de forage de Biskra, avec les substances humiques avant chloration. Cette forme complexée serait probablement moins réactive que les substances humiques seules.

L'augmentation de ces potentiels n'est pas aussi nette qu'en eau distillée.

**Tableau 5 : Influence du taux de chloration (m) sur la chloration des substances humiques dans une eau osmosée (eau de forage de Biskra)
[SH] = 10mg/l, t = 24 heures**

m	0	2	4	5	8	10
P.C.C mg Cl ₂ / mgSH	0	0,810	0,935	0,960	1,060	1,480
Absorbance $\lambda = 254 \text{ nm}$	0,176	0,163	0,207	0,144	0,138	0,120
Fe ²⁺ résiduel mg/l	0,43	0	0	0,02	0,04	0,06
Mn ²⁺ résiduel mg/l	2,8	0,5	0,2	0,17	0,2	0,1
Al ³⁺ résiduel mg/l	0,21	0	0	0,01	0,01	0,01

L'évolution des différents métaux en solution indique bien que ces éléments ne sont relargués par les substances humiques que pour des taux de chloration importants, supérieurs à m=5. En parallèle, la variation de l'absorbance en U.V

indique également que des mécanismes de chloration différents se produisent selon que l'eau soit dopée ou non en métaux. Contrairement à l'eau distillée, la dégradation des structures aromatiques est observée à partir de $m=5$. Enfin nous pouvons dire que les sous produits de la chloration des substances humiques pourraient donc varier selon la teneur et l'origine, la nature des éléments métalliques en présence.

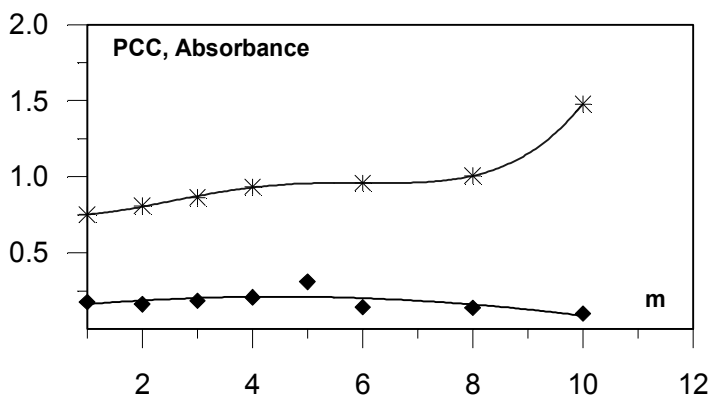


Figure 4 : Influence du taux de chloration (m) sur la réactivité des substances humiques dissoutes dans une eau osmosée (eau forage de Biskra)
 (*) PCC mg Cl₂/mgSH, (◆) Absorbance (λ = 254 nm)
 [SH] = 10 mg/l, t = 24 heures

III.2.2 Effet du pH et du temps de contact

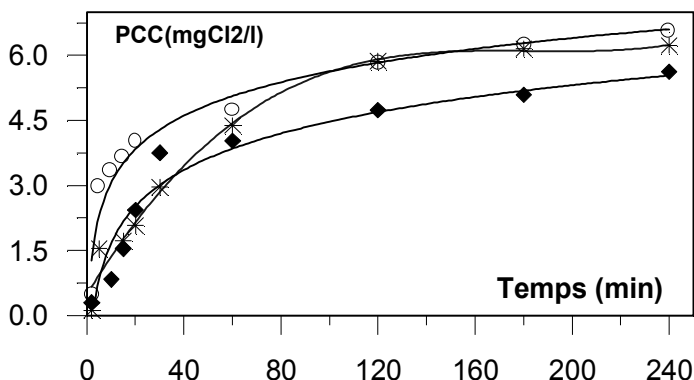
Au cours de cette étape, nous avons suivi les cinétiques de chloration des substances humiques en eau osmosée (eau de forage de Biskra) pour trois pH différents (pH = 4, 7, 9). De même que pour les cinétiques en eau distillée, deux étapes apparaissent au cours de la réaction, une étape rapide puis une étape plus lente où le potentiel augmente progressivement. Tous les résultats apparaissent sur la figure 5.

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

$$P.C.C (pH = 4) > P.C.C (pH = 7) > P.C.C (pH = 9)$$

Ceci s'explique d'une part par la présence prépondérante d'acide hypochloreux HOCl à ce pH. D'autre part, il y'a lieu de remarquer que cet ordre de réactivité est semblable à celui apparu au cours de la réaction de chloration de substances humiques en eau distillée et en présence de fer. Au taux de chlore introduit (m),

tout se passe donc comme s'il n'y avait que les substances humiques et le fer qui réagit avec le chlore, et imposent les vitesses de la réaction de chloration. Les sous produits de la chloration de cette eau minéralisée dopée par les substances humiques pourraient sensiblement différer de ceux obtenus en eau distillée.



**Fig.5 : Influence du pH et du temps de contact sur la chloration des substances humiques dissoutes dans une eau osmosée (eau de forage de Biskra)
[SH] = 10 mg/l, m = 2, (*) pH =7, (o) pH =4, (◆) pH =9**

IV. CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont pu montrer que la réactivité *chlore / Substances humiques* restait importante en présence des différents métaux testés. Toutefois, cette réactivité peut varier en fonction de la nature du métal et des différents paramètres réactionnels appliqués au cours de la chloration.

Les proportions en matériel humique et en métaux, le pH et la dose de chlore introduit pourront influencer sur la quantité de chlore consommé et les voies chimiques de cette réactivité.

Du fait de la présence de nombreux minéraux ajoutés à celle d'éléments métalliques en solution ou complexés aux substances humiques, une eau naturelle pourra être le siège de nombreuses réactions (complexation, hydrolyse, précipitation,...). Ceci permet de supposer que les caractéristiques globales d'une eau donnée induira des variations tant dans les demandes en chlore que dans les mécanismes réactionnels et donc dans les sous produits de la chloration de cette eau. Ces réactions peuvent modifier les mécanismes de chloration ainsi que les sous produits de la réaction.

Les propriétés particulières de complexation de ces métaux et la variation des potentiels des différents couples Redox en présence en fonction des différents paramètres testés peuvent ainsi mener à des schémas réactionnels très complexes au cours de l'étape de chloration d'une eau naturelle et en particulier d'une eau de surface.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR S., MOUSSAOUI K.(1993). La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés, *Environ. Technol.*, 14, 885-890.
- ACHOUR S., GUERGAZI S. (2002). Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, *Rev. Sci. Eau*, 15, 3, 649-668.
- CROUE J.P. (1987). Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Docteur d'Université, Poitiers, France.
- DORE M. (1989). Chimie des oxydants – Traitement des eaux, E d. Lavoisier, Paris.
- GUERGAZI S. (1998). Chloration de composés organiques et incidence de la composante minérale des eaux de surface, Thèse de Magister en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.
- KNOCKE W.R., VAN BENSCHOTEN J.E., KEARNEY M., RECKHOW D.A.(1990). Alternative oxidants for the removal of soluble iron and manganese, Ed. AWWA Research Foundation, 132-142, USA.
- LE CURIEUX F., MARZIN D., ERB F. (1996). Utilisation de trois tests de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxique de composés organohalogénés, d'acides fulviques chlorés et d'échantillons d'eaux en cours de traitement de potabilisation, *Rev. Sci Eau*, 9, 1, 75-95.
- LEGUBE B. (1996). Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide Technique, Agence de l'eau Loire – Bretagne, France.
- RODIER J. (1984). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed. Dunod, 7^{ème} Edition, Paris.