

# INCIDENCE DE PARAMETRES REACTIONNELS SUR L'OXYDATION DES SUBSTANCES HUMIQUES PAR LE CHLORE ET LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

ACHOUR, S., AFOUFOU F., GUERGAZI, S

## I. INTRODUCTION

L'oxydation chimique joue un rôle fondamental aussi bien dans le traitement des eaux de consommation que dans l'épuration de certains types d'eaux résiduaires. La dégradation de micropolluants et minéraux, la destruction de composés toxiques ou la transformation de produits peu biodégradables sont, avec la désinfection, des opérations de base pour lesquelles l'oxydation chimique peut apporter une contribution importante (*Doré, 1989*).

La mise en œuvre d'un agent oxydant peut se faire en une seule étape de désinfection, dans le cas d'une eau souterraine de bonne qualité ou en trois étapes, dans les cas les plus difficiles de traitement d'eaux de surface de qualité médiocre.

Les oxydants chimiques les plus couramment utilisés sont le chlore, le bioxyde de chlore, l'ozone et un peu moins le permanganate de potassium. Parmi ces oxydants, le chlore a constitué pendant très longtemps l'oxydant universel. Il a une action germicide remarquable, un pouvoir d'oxydation très puissant et permet l'élimination de certains composés réducteurs tels que l'ammoniac (*Ellis, 1991*).

Cependant, lors de la mise en évidence de trihalométhanes (THM) dans les eaux potables de plusieurs villes américaines (*Bellar et Lichtenberg, 1974*), la chloration connut une ombre. Des travaux (*Meier, 1988; Morris et al., 1992*) ont ensuite montré que les sous – produits de la chloration pouvaient présenter une activité mutagène et/ou cancérogène.

Afin de diminuer la formation de ces substances, le remplacement du chlore par d'autres oxydants, dans l'étape de préoxydation, est réalisée ou envisagée dans un certain nombre de cas.

Ainsi, le permanganate de potassium constitue un réactif intéressant du fait de son pouvoir d'oxydation de la matière organique tels que les phénols et les substances humiques (SH). Par ailleurs, son action vis-à-vis du fer et du manganèse est plus efficace que celle du chlore (*Masschelein, 1997*). De ce fait, sans condamner le chlore qui conserve des propriétés désinfectantes à cause de son pouvoir rémanent, il est certain que les autres oxydants connaissent un regain d'intérêt depuis quelques années.

L'objectif de cette présente étude est donc d'observer l'influence de quelques paramètres réactionnels sur l'oxydation des SH par le chlore ainsi que par le permanganate de potassium. Nous étudierons plus particulièrement l'incidence de la teneur initiale des SH, du pH et du temps de contact et de la minéralisation du milieu de dilution des SH.

L'effet d'un couplage préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  et post – chloration sera observé sur la réactivité des SH.

## II. PROCEDURE EXPERIMENTALE

### II.1. Préparation des solutions

Nos essais ont porté sur des solutions de substances humiques (humate de sodium) préparées par dissolution dans différents milieux de dilution. Les eaux de dilution sont d'une part l'eau distillée (conductivité de 3 à 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH = 6,5 à 7) et d'autre part des eaux minéralisées provenant de sources ou commercialisées (Tableau 1).

*Tableau 1 : Caractéristiques physico – chimiques des eaux de dilution*

Paramètres	Eaux de dilution			
	Youkous	Lalla Khedija	Bouhmama	Biskra
pH	7,95	8,06	7,40	7,59
Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$	444	312	1099	4660
TH ( $^{\circ}\text{F}$ )	36	26,2	97,2	180
TAC ( $^{\circ}\text{F}$ )	13	11,2	24	3,5
$\text{Cl}^-$ (mg/l)	53	39	95	1267
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	24	14	266	800
$\text{NH}_4^+$ (mg/l)	0,16	0,17	0,11	0,16

La solution mère de permanganate de potassium est de 10 g/l. La solution de chlore est préparée à partir d'eau de Javel d'environ 49 degrés chlorométriques que l'on dilue dans l'eau distillée.

Le titre exact des solutions oxydantes est régulièrement vérifié par la méthode iodométrique (Rodier, 1984).

### II.2. Méthodes de dosage

Les paramètres physico-chimiques des eaux de dilution sont déterminés par les méthodes standard d'analyse (APHA, 1992).

L'évolution de l'aromaticité des structures chimiques des SH est suivie par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 254 nm sur un spectrophotomètre UV – Visible de type WPA Light Wave.

L'oxydant résiduel (chlore ou permanganate) est mesuré par la méthode iodométrique et s'exprime par :

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

$$\text{KMnO}_4 \text{ résiduel (mg/l)} = 158 \cdot 10^3 (N_1 V_1 / 5 V_2)$$

$N_1$  : normalité de thiosulfate de sodium

$V_1$  : Volume de thiosulfate de sodium versé

$V_2$  : Volume de la prise d'essai

### II.3. Description des essais d'oxydation

L'oxydation des substances humiques par le chlore ou le permanganate de potassium a été réalisée par ajout de microvolumes des solutions d'oxydants. Après agitation, les fioles contenant les échantillons sont maintenues à l'obscurité à température constante. Ce mode opératoire a été suivi lors de la détermination des consommations en oxydants par les SH. L'oxydant consommé est déduit de la différence entre l'oxydant introduit et l'oxydant résiduel.

Les taux d'oxydation massiques adoptés sont définis comme suit :

- $m$  = mg de  $\text{Cl}_2$  introduit/mg SH
- $k$  = mg de  $\text{KMnO}_4$  introduit/mg SH

Les essais ont eu pour but de déterminer la demande en oxydant, l'effet du pH et du temps de contact sur la réactivité des SH ainsi que la consommation en chlore après une préoxydation au  $\text{KMnO}_4$ .

L'oxydation des SH est réalisée pour :

- Un rapport massique  $m$  ou  $k$  variant de 0 à 2.
- Un temps de contact constant de 24 heures ou variable.
- Un pH constant ou variable de 4 à 9.
- Une concentration des SH variable de 2 à 10 mg/l.
- Des milieux de dilution de minéralisation variable.

## III. RESULTATS ET DISCUSSION

### III.1. Influence de la teneur initiale des SH sur les potentiels de consommation en oxydants

Les résultats apparaissant sur les figures 1 et 2 montrent respectivement l'évolution des potentiels de consommation en chlore et en permanganate de potassium pour des teneurs initiales en SH allant jusqu'à 10 mg/l.

Ces résultats montrent une consommation importante d'oxydants, les potentiels augmentant avec la teneur initiale de ces substances.

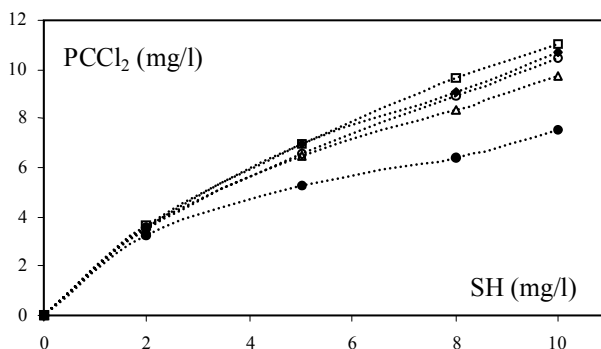


Figure 1 : Potentiels de consommation en chlore par les SH en fonction de la teneur initiale des SH en différents milieux de dilution,  $t = 24$  heures. (□) Eau Lalla Khedija, (◆) Eau Biskra, (△) Eau Youkous, (○) Eau Bouhmama, (●) Eau distillée.

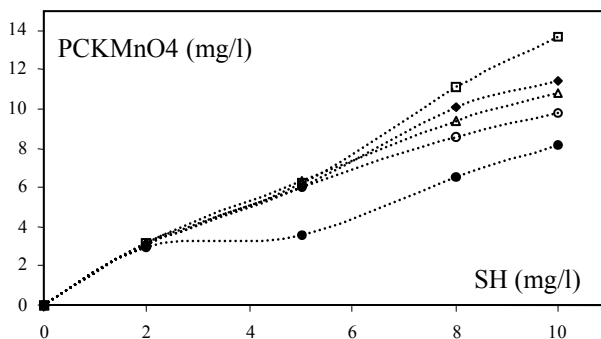


Figure 2 : Potentiels de consommation en  $KMnO_4$  par les SH en fonction de la teneur initiale des SH en différents milieux de dilution,  $t = 24$  heures. (□) Eau Lalla Khedija, (◆) Eau Biskra, (△) Eau Youkous, (○) Eau Bouhmama, (●) Eau distillée.

Cette réactivité est expliquée dans le cas du chlore par la présence d'un grand nombre de noyaux phénoliques dans la structure même de ces composés ainsi que par la présence de nombreux sites de réactivités différentes (De Laat et al., 1982; Doré, 1989). Ceux-ci sont, soit présents initialement dans la structure du matériel humique, soit formés au cours de la réaction de chloration.

De même, la réactivité des SH vis-à-vis du permanganate trouve son explication en se référant à la structure supposée des SH. La présence d'un grand nombre de fonctions hydroxyles, carboxyliques ou même de type cétone et aldéhyde induit une réactivité accrue des SH au cours de leur oxydation par un clivage de la liaison oxygène – manganèse et départ du proton. La présence d'acides aminés à la périphérie des noyaux des SH est toujours citée dans la bibliographie (Thurman, 1985) et permet de présager une réactivité de ces sites par coupure de la liaison carbone – azote.

Par ailleurs, la fragmentation des molécules mères complexes des SH en molécules plus simples mais plus réactives peut être envisagée également (Colthurst et Singer, 1982).

Notons que la grande réactivité des SH vis-à-vis du chlore ou du permanganate est observée aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées. En particulier, nous pouvons constater que la présence d'une matrice minérale de composition variable provoque une augmentation des consommations en oxydants. La présence d'éléments minéraux réducteurs et réactifs vis-à-vis du chlore et du permanganate expliquerait les résultats obtenus.

### III.2. Influence du pH et du temps sur les potentiels de consommation en oxydants

Au cours de cette étape, les solutions de SH (5 mg/l) sont oxydées par le chlore ou le  $\text{KMnO}_4$  à un taux massique  $m = 2$  ou  $k = 2$ . La gamme de pH étudiée varie de 4 à 9 afin de se rapprocher des conditions d'oxydation d'eaux naturelles. Les figures 3 et 4 récapitulent les résultats concernant les cinétiques d'oxydation des SH par le chlore ou le  $\text{KMnO}_4$  pour différents pH et en eau distillée. Ces résultats indiquent que la consommation en chlore ou en  $\text{KMnO}_4$  s'effectue toujours en deux étapes. Une étape de consommation rapide au cours des premières minutes de la réaction suivie d'une étape de consommation lente qui peut se prolonger jusqu'à plusieurs heures de réaction. Ceci peut être expliqué par le fait que l'introduction du chlore ou du  $\text{KMnO}_4$  dans l'eau engendre plusieurs réactions chimiques se déroulant simultanément. La vitesse de chacune de ces réactions dépend, entre autres paramètres, des concentrations et de la nature des espèces organiques et minérales présentes initialement ou après la phase de consommation rapide (Croué, 1987; Achour, 1992).

D'une manière générale, le pH neutre favorise la réactivité des SH vis-à-vis du chlore.

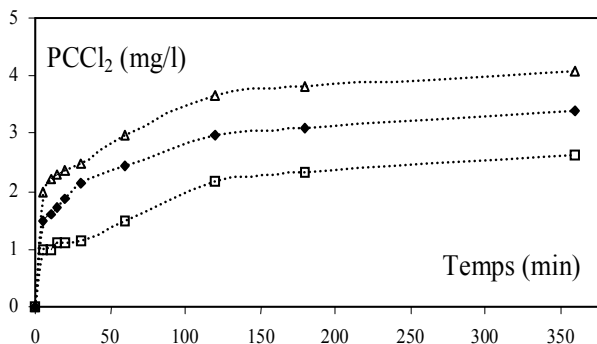


Figure 3 : Potentiels de consommation en chlore par les substances humiques en fonction du temps de contact pour des pH variables en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, m = 2. ( $\Delta$ ) pH = 7; ( $\blacklozenge$ ) pH = 4; ( $\square$ ) pH = 9.

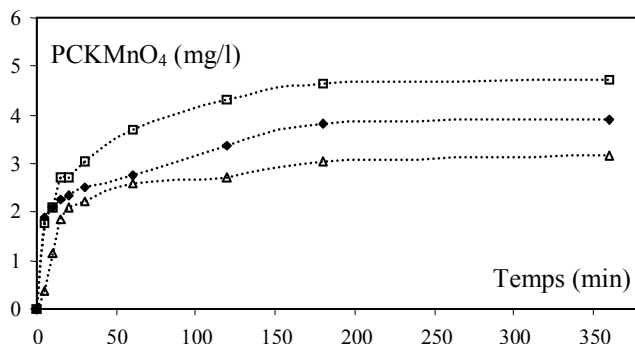


Figure 4 : Potentiels de consommation en  $KMnO_4$  par les substances humiques en fonction du temps de contact pour des pH variables en eau distillée,  $[SH] = 5 \text{ mg/l}$ ,  $k = 2$ .  
( $\Delta$ ) pH = 7 ; ( $\blacklozenge$ ) pH = 4 ; ( $\square$ ) pH = 9.

Nos résultats sont par ailleurs comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs. Ainsi, selon Noack et Doerr (1978), le potentiel de consommation en chlore pendant 7 heures augmente sensiblement entre les pH = 6 et 9,5.

Merlet (1986) a également montré que le potentiel de consommation est maximal à pH = 7. Ce phénomène est expliqué par l'effet antagoniste de la réactivité du chlore ( $HOCl/OCl^-$ ) et de celle des sites présents sur les SH en fonction des variations de pH. Rappelons que les pKa de l'humate de sodium étudié sont de 4,2 et 8,7 (Achour, 1992; Guergazi, 1998).

La chloration des SH entraîne dans tous les milieux de dilution (figure 5) une diminution de l'absorbance UV à 254 nm. Ce qui implique une dégradation probable de l'aromaticité des SH et l'apparition éventuelle de composés aliphatiques tels que les THM et les acides carboxyliques.

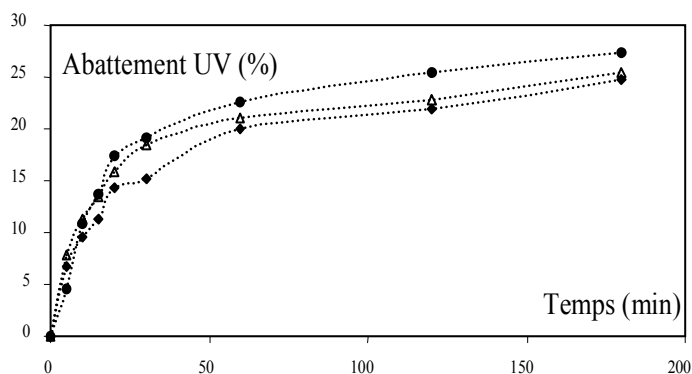


Figure 5 : Evolution de l'abattement de l'absorbance à 254 nm en fonction du temps de chloration. ( $\bullet$ ) Eau distillée, ( $\Delta$ ) Eau Youkous, ( $\blacklozenge$ ) Eau Biskra.

Dans le cas du  $\text{KMnO}_4$ , la variabilité des résultats observés peut globalement s'expliquer par la nature des couples redox qui varie avec le pH et le potentiel d'oxydo – réduction qui peut lui-même varier avec le pH (Doré, 1989).

En milieu acide, le couple redox en présence est  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  alors qu'en milieu neutre et basique c'est le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  qui réagira.

La réactivité des SH semble plus importante et plus rapide en milieu basique, à  $\text{pH} = 9$ .

Il est ainsi intéressant de constater que pour des eaux naturelles à pH voisin de la neutralité, les SH présenteront une réactivité moindre vis-à-vis du  $\text{KMnO}_4$  par rapport au chlore.

Par ailleurs, le suivi de la variation de la consommation du  $\text{KMnO}_4$  par les SH en fonction du taux massique  $k$  a été réalisé à pH voisin de la neutralité. La figure 6 fait apparaître deux zones distinctes :

Pour des taux d'oxydation inférieurs à 0,5, la consommation augmente fortement indiquant une forte réactivité.

Pour des taux d'oxydation plus élevés, la consommation subit des variations plus faibles et semble moins dépendante du taux de  $\text{KMnO}_4$  appliqué.

Les faibles taux en  $\text{KMnO}_4$  pourraient donc induire des mécanismes d'oxydation aboutissant à des produits intermédiaires plus réactifs que le composé organique initial. Par contre, de forts taux en  $\text{KMnO}_4$  impliquent une oxydation énergique aboutissant probablement à des composés organiques peu réactifs.

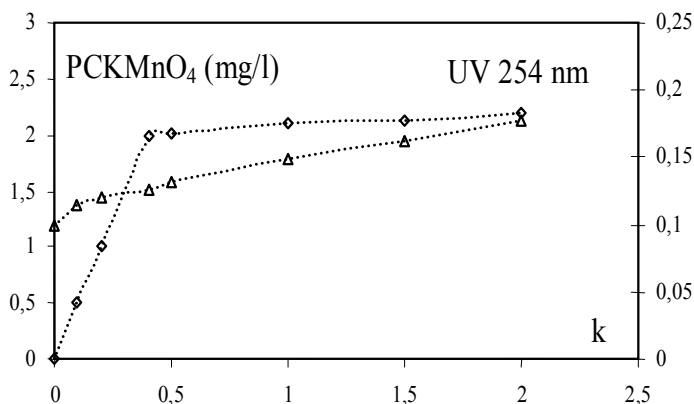


Figure 6 : Potentiels de consommation en  $\text{KMnO}_4$  et la variation de l'absorbance en UV à 254 nm en fonction du rapport massique  $k$  en eau distillée.  $[\text{SH}] = 5 \text{ mg/l}$ , temps de contact = 1 heure. ( $\diamond$ )  $\text{PCKMnO}_4$ , ( $\triangle$ ) Absorbance en UV.

### III.3. Couplage de la préoxydation au $\text{KMnO}_4$ à la post – chloration

#### III.3.1. Influence du taux de préoxydation au $\text{KMnO}_4$

Les SH sont dans un premier temps préoxydées à des taux variables de  $\text{KMnO}_4$  durant deux heures et dans différents milieux de dilution. La chloration de ces composés est ensuite effectuée à un taux  $m = 2$ . Au bout de 24 heures, la demande en chlore est évaluée.

Les résultats obtenus (figure 7) montrent que les potentiels de consommation en chlore diminuent au fur et à mesure que le taux de préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  augmente, quelle que soit la minéralisation du milieu de dilution.

Nous pouvons ainsi supposer qu'une oxydation massive des SH par le permanganate de potassium peut aboutir à la formation de composés de moins en moins réactifs vis-à-vis du chlore, en particulier des substances aromatiques à fonctions carboxyliques déjà mises en évidence par la bibliographie (Moyrs et Ju, 1985).

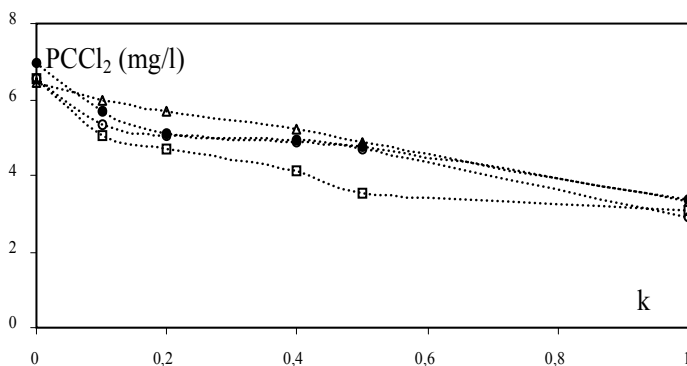


Figure 7 : Influence du taux de préoxydation sur les potentiels de consommation en chlore.  
(□)Eau Lalla Khedija, (△) Eau Youkous, (○) Eau Bouhmama,  
(●) Eau distillée.

#### III.3.2. Influence du taux de post – chloration

La consommation en chlore des SH est suivie pour des taux de chloration variables après une préoxydation d'une heure au  $\text{KMnO}_4$ .

Les résultats sont présentés dans le tableau 2 et montrent les potentiels de consommation en chlore des SH dans différents milieux de dilution.

Une augmentation progressive des consommations en chlore est observée au fur et à mesure de l'accroissement du taux de chlore introduit. Ceci montre qu'une préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  n'inhibe pas complètement la réactivité des SH vis-à-vis du chlore.



*Tableau 2 : Potentiels de consommation en chlore (mg/l) par les SH dans différents milieux de dilution après une préoxydation au  $KMnO_4$ .  $[SH] = 5$  mg/l,  $k = PCKMnO_4$ , temps de contact = 24 heures.*

Milieux de dilution					
m	Eau distillée	Eau Lalla Khedija	Eau Youkous	Eau Bouhmama	Eau Biskra
1	1,385	2,402	2,606	1,805	1,805
1,5	1,965	2,900	2,920	2,636	2,814
2	2,300	3,100	3,312	2,900	3,397

#### IV. CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude mettent en évidence que les substances humiques présentent une réactivité importante aussi bien vis-à-vis du chlore que du permanganate de potassium. Les potentiels de consommation en chlore ou en  $KMnO_4$  augmentent dans le sens de l'accroissement des teneurs en SH. De même, la minéralisation du milieu de dilution des SH a semblé accroître leur réactivité vis-à-vis des oxydants testés. Cependant, l'influence du pH du milieu s'est traduite différemment selon le type d'oxydant. Ainsi, les SH présentent une réactivité maximale avec le chlore à pH neutre du fait que le chlore est essentiellement sous forme d'acide hypochloreux. Par contre, en présence de  $KMnO_4$ , un pH basique favorise plus la réaction avec les SH. Mais, quelque soit le pH du milieu de dilution, la cinétique de la réaction d'oxydation présente deux étapes ① une étape rapide, ② une étape lente.

Cependant, les produits d'oxydation des SH par le chlore pourraient être sensiblement différents de ceux obtenus au cours de l'oxydation par le  $KMnO_4$ . La formation de substances aromatiques à fonctions carboxyliques peu réactives vis-à-vis du chlore pourraient expliquer la diminution des potentiels de consommation en chlore du couplage préoxydation au  $KMnO_4$  – post-chloration.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR, S. (1992), La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, thèse de Magister, ENP, Alger.
- APHA (1992), Standard methods for the examinations of water and wastewater, 18<sup>e</sup> Ed., Washington D.C., American Public Health Association.
- BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J.J. (1974), Determining volatile organics at microgram – per – litre levels by gas chromatography, *J. Am. Water. Works. Assoc.*, 66, 739 – 744.
- COLTHURST, J.M., SINGER, P.C. (1982), Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption, *J. Am. Water. Works. Assoc.*, 72, 2, 78 – 83.
- 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 Doctorat, Université de Poitiers, France.
- DE LAAT, J., MERLET, N., DORE, M; (1982), Chloration de composés organiques : Demandes en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de THM, *Wat. Res.*, 16, 1437 – 1450.
- DORE, M; (1989), Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris.
- ELLIS, K.V. (1991), Water disinfection : A review with some consideration of the requirements of the third World, *Crit. rev. Environ. Control*, 20, 5 – 6, 341 – 407.
- GUERGAZI, S. (1998), Chloration de la matière organique et incidence de la composante minérale des eaux de surface, Thèse de magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- MASSCHELEIN, W.J. (1997), Utilisation du permanganate de potassium dans le traitement des eaux, *Tribune de l'Eau*, 589, 5, 3 – 49.
- MEIER, J.R. (1988), Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, *Mutat. Res.*, 196, 211 – 245.
- MERLET, N; (1986), Contribution à l'étude du mécanisme de formation des THM et des TOX non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Thèse de Doctorat Es-Sciences Physiques, Université de Poitiers, France.
- MORRIS, R.D., AUDET, A.M., ITALO, F.A., MOSTELLE, F. (1992), Chlorination, Chlorination by-products and cancer : a meta-analysis : *Am. J. Public Health*, 82, 7, 955 – 963.
- MOYRS, B., WU, J. (1985), Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation, *Wat. Res.*, 19, 3, 309 – 314.
- NOACK, M.G., DOERR, R.L. (1978), Reaction of chlorine, chlorine dioxide and mixture with humic acid : An interim report in water chlorination, *Environ. Impact and Health effects*, R.C. Jolley Ed., Ann Arbor Science Publishers, 2, 49 – 58.
- RODIER, J. (1985), L'analyse de l'eau, 7<sup>e</sup> Ed., Ed. Dunod, Paris.
- THURMAN, E.H. (1985), Developments in biogeochemistry : organic geochemistry of natural waters, Ed. Nijhoff M., Dr. W. Junk Publishers.