

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département :.....
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم:.....
المرجع:.....

Mémoire présenté en vue de l'obtention
Du diplôme de
Magister en hydraulique

Option : Hydraulique Urbaine et ouvrage hydraulique

**Chloration de l'Histidine et de la caféine dans
des milieux de minéralisation variable**

Présenté par :

Ghecham Fatima Zohra

Soutenu publiquement le

Devant le jury composé de :

| | | | | |
|------------------|----------------|--------------------------------|------------------|-----------------------------|
| Achour | Samia | Professeur | Président | Université de Biskra |
| Ben Temam | Hachemi | Maître de Conférences A | Examineur | Université de Biskra |
| Youcef | Leila | Maître de Conférences A | Examineur | Université de Biskra |
| Guergazi | saàdia | Maître de Conférences A | Examineur | Université de Biskra |

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche d'Hydraulique Souterraine et de Surface à l'Université de Biskra, sous la direction de Mademoiselle **GUERGAZI Saâdia**, Maître de Conférences A à l'Université de Biskra et membre permanent de l'équipe Qualité et Traitement des Eaux au laboratoire **LARHYSS**. Qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail et qu'elle a suivie tout le long de sa réalisation.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame **Achour Samia**, professeur à l'Université de Biskra pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de Soutenance ;*

*Je remercie Madame **Youcef Leila**, Maître de conférences A au département de Génie Civil et d'Hydraulique à l'Université de Biskra, d'avoir accepté de juger ces recherches*

*Que Monsieur **Ben Tamem Hachemi**, Maître de conférences A au département de Chimie Industrielle et vice doyen au Faculté des Sciences et de la Technologie à l'Université de Biskra, qui a accepté d'examiner ce travail en participant à ce jury, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie profondément Monsieur **Achour Bachir**, professeur à l'Université de Biskra et Directeur du laboratoire **LARHYSS**, pour l'intérêt constant qu'il a accordé à ce travail.*

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille, mes ami (es) et les autres sans le soutien et les encouragements desquels je n'aurai pu achever ce travail, A toutes et à tous je dis merci.

Résumé

L'objectif de notre étude est d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine dans des milieux de minéralisation variable et sous des conditions opératoires bien contrôlées (taux de chlore introduit, pH, temps de contact) ainsi que l'observation de l'effet de la présence des éléments minéraux spécifiques (bromures, manganèse et fer) au cours de la chloration de ces deux composés azotés en eau distillée.

Les résultats obtenus ont montré que ces composés sont très réactifs vis-à-vis du chlore aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées et que cette réactivité est accompagnée par la formation notable des chloramines qui sont apparues très stables. De même, le pH influe sur la forme prépondérante du chlore actif et sur les potentiels de consommation en chlore. L'effet du temps de contact sur les consommations en chlore montre qu'il existe deux étapes, une étape rapide succédant à une autre étape lente (plusieurs heures de réaction). L'étape rapide correspond à la formation et à la dégradation de chloramines (minérales et organiques). L'étape lente pourrait être liée à des réactions compétitives ou successives de formation de divers produits chlorés ou non chlorés.

Concernant l'incidence de la présence des éléments minéraux (bromures, manganèse et fer) au cours de la chloration de l'histidine et de la caféine en eau distillée, les résultats enregistrés ont pu montrer que ces composés organiques azotés amènent à une réactivité importante du chlore accompagné par une réduction appréciable de ces éléments minéraux.

ملخص:

الهدف من دراستنا هو المساهمة في معرفة مدى تفاعل الكلور مع الهستيدين و الكافيين في أوساط معدنية مختلفة وفي ظل ظروف معينة للأكسدة مثل معدل الكلور المضاف ودرجة الحموضة ومدة التفاعل مع مراقبة تأثير بعض المعادن (البروم، المانغنيز والحديد) خلال كلورة هذه المركبات النتروجينية في الماء المقطر. وقد أظهرت النتائج أن هذه المركبات شديدة التفاعل مع الكلور في كل من الماء المقطر والمياه المعدنية، هذا التفاعل يرافقه تشكل مركبات معتبرة من الكلورامين التي تبدو مستقرة تماما مع ملاحظة درجة تأثير حموضة الوسط في الشكل السائد للكلور وإمكانات استهلاكه، وفي السياق نفسه فإن تأثير زمن التفاعل في استهلاك الكلور يتضمن مرحلتين: المرحلة الأولى سريعة والثانية بطيئة تدوم عدة ساعات. المرحلة الأولى السريعة تكمن في تشكل وتدهور الكلورامينات (المعدنية والعضوية) تليها المرحلة البطيئة المتعلقة بتشكيل مركبات مكلورة وغير مكلورة. وحول تأثير العناصر المعدنية (البرومين، المانغنيز والحديد) خلال عملية كلورة المركبين الأزوتيين، الهستيدين والكافيين في الماء المقطر فإن هذه العملية تؤدي إلى إزالة جزء كبير منها.

Abstract

The objective of our study is to bring a contribution to the knowledge of the reactivity of chlorine with histidine and caffeine in variable mediums of mineralisation and under controlled operating conditions (the rate of introduced chlorine, pH, contact time) as well as the observation of the effect of the presence of some inorganic salts (bromide, manganese and iron) during the chlorination of these two nitrogenized composed in distilled water.

The results obtained show that compounds are very reactive with chlorine as well out of distilled water as out of mineral water and this reactivity is accompanied by the notable formation of chloramines which appeared very stable. In the same way, the pH influences on

the dominating form of active chlorine and the potentials of consumption in chlorine. The influence of the contact time on chlorine consumption shows that there are two stages, a fast stage succeeding another slow stage (several hours of reaction). The fast stage corresponds to the formation and the degradation of chloramines (mineral and organic). The slow stage could be related to competitive or successive reactions of formation of various products chlorinated or not chlorinated.

The incidence of the presence of the inorganic specific salts (bromide, manganese and iron) during the chlorination of histidine and caffeine in distilled water, the recorded results could show these nitrogenized organic compounds bring to a significant reactivity of the chlorine accompanied by an appreciable reduction of these inorganic salts.

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 1 |
| Partie I Revue Bibliographique | |
| Chapitre I La pollution azotée des eaux naturelles et son élimination | 4 |
| I.1 Introduction..... | 4 |
| I.2 Origine de la pollution azotée des eaux naturelles | 4 |
| I.3 Pollution organique azotée des eaux naturelles..... | 5 |
| I.3.1 Substances humiques..... | 5 |
| I.3.2 Acides aminés des eaux naturelles | 6 |
| I.3.3 Propriétés générales d'un acide aminé | 9 |
| I.3.4 Les bases puriques et pyrimidiques..... | 11 |
| I.3.5 Les pesticides..... | 13 |
| I.3.6 Autre polluants organique azotés | 15 |
| I.3.6.1 Le chlorophylle | 15 |
| I.3.6.2 L'urée | 16 |
| I.4 Pollution azotée minérales des eaux naturelles | 17 |
| I.4.1 Azote ammoniacal | 17 |
| I.4.2 Nitrates / Nitrites | 18 |
| I.4.3 méthodes d'analyse et techniques de traitement des nitrites et nitrates | 18 |
| I.5 Procédés physico-chimiques d'éliminations des composés organiques azotés | 19 |
| I.5.1 Coagulation -floculation | 20 |
| I.5.2 Décantation -filtration | 20 |
| I.5.3 Absorption | 21 |
| I.5.4 Oxydation et désinfection..... | 22 |
| I.6 Conclusion | 23 |
| Chapitre II Chloration des composés azotés des eaux naturelles | 24 |
| II.1 Introduction | 24 |
| II.2 Généralités sur le chlore..... | 24 |
| II.2.1 Propriétés physiques du chlore..... | 24 |

| | |
|--|----|
| II.2.2 Propriétés chimique du chlore..... | 24 |
| II.3 Action du chlore sur les composés azotés des eaux naturelles..... | 27 |
| II.3.1 Action du chlore sur les composés minéraux azotés..... | 27 |
| II.3.2 Action du chlore sur les composés organiques azotés | 30 |
| II.4 Utilisation du chlore dans le traitement de l'eau..... | 35 |
| II.4.1 Préoxydation (désinfection primaire)..... | 35 |
| II.4.2 Post Oxydation (désinfection secondaire)..... | 35 |
| II.5 Effet indésirable de la chloration..... | 37 |
| II.5.1 Goût et odeur..... | 37 |
| II.5.2 Formation de trihalométhanes..... | 38 |
| II.6 Conclusion..... | 39 |

Partie II Méthodes et résultats expérimentaux

| | |
|---|----|
| Chapitre I Procédures expérimentales | 40 |
| I.1 Introduction | 40 |
| I.2 Caractéristiques générales des composés organiques azotés..... | 40 |
| I.2.1 La caféine..... | 40 |
| I.2.1.1 Propriétés physico-chimiques de la caféine..... | 41 |
| I.2.2 L'histidine | 42 |
| I.2.2.1 Propriétés physico-chimiques de L'histidine | 42 |
| I.3. Préparation des solutions..... | 43 |
| I.3.1. Préparation des solutions de composés organiques azotés..... | 43 |
| I.3.2 Caractéristiques des milieux de dilutions..... | 43 |
| I.3.3 Solution du chlore actif | 45 |
| I.4 Méthodes de dosage | 46 |
| I.4.1 Dosage du chlore résiduel | 46 |
| I.4.2 Dosage des chloramines..... | 46 |
| I.4.3 Suivi de l'aromaticité | 47 |
| I.4.4. Analyses physico-chimique des eaux utilisées | 47 |
| I.4.5 Description des essais de chloration | 50 |
| I.5 Conclusion..... | 51 |

Chapitre II Chloration de l'histidine et de la caféine en eau distillée

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction..... | 52 |
| II.2. Résultats et discussions..... | 52 |
| II.2.1. Effet du taux de chloration sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eau distillée..... | 52 |
| II.2.1.1. Effet du taux fixe du chlore sur les potentiels de consommation en chlore de l'histidine et de la caféine..... | 52 |
| II.2.1.2. Effet de la variation du taux du chlore sur la chloration de l'histidine et de la caféine en eau distillée..... | 56 |
| II.2.2. Effet du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eau distillée..... | 59 |
| II.2.2.1. Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore de l'histidine et de la caféine en eau distillée..... | 60 |
| II.2.2.2. Effet du pH et du temps de contact sur l'évolution de la consommation en chlore de l'histidine et de la caféine en eau distillée..... | 61 |
| II.2.3 Effet des sels minéraux spécifiques sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eau distillée..... | 64 |
| II.3. Conclusion..... | 70 |

Chapitre III Chloration de l'histidine et de la caféine dans des eaux minéralisées

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction..... | 72 |
| III.2. Résultats et discussion..... | 72 |
| III.2.1. Effet du taux de chloration sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées..... | 72 |
| III.2.1.2. Effet de la variation du taux du chlore sur la chloration de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées..... | 77 |
| III.2.2. Effet du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées..... | 79 |
| III.2.2.1. Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées..... | 80 |

| | |
|--|----|
| III.2.2.2. Effet du pH et du temps de contact sur l'évolution de la consommation en chlore de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées..... | 83 |
| III.3 Conclusion..... | 89 |
| Conclusion générale | 90 |
| Références bibliographiques | 95 |

Introduction générale

L'être humain ne peut vivre que dans la mesure où l'eau mise à sa disposition ne nuit pas à sa santé.

Actuellement, les sources d'eau potable sont souvent contaminées par divers organismes pathogènes, notamment les virus entériques, les bactéries et les protozoaires, qui pourraient causer l'éclosion de maladies d'origine hydrique.

Les micro-organismes métabolisent l'azote organique et minéral et peuvent fournir des protéines et des acides nucléiques, une augmentation de la pollution azotée entraîne une croissance excessive des algues et des plantes dans le milieu récepteur.

La contamination des ressources en eau par les composés organiques azotés est souvent ponctuelles et correspond aux déversements proches d'effluents d'origine domestiques, agricoles, industrielles, de la dégradation d'algues et des bactéries (White, 1999).

Des études récentes (Cimentiere, 2006, Hellal et al, 2007) ont ainsi mis en évidence que certaines classes de composés (substances humiques, sucre, acides aminés) jouent un rôle non négligeable dans l'évolution de la qualité bactériologique de l'eau dans le réseau de distribution du fait de leur bonne aptitude à la biodégradation ou de leur forte demande en chlore.

Afin de potabiliser une eau, différentes étapes de traitement peuvent être nécessaires, notamment dans le cas des eaux naturelles. Parmi les procédés utilisés, la chloration et/ou la désinfection est universellement appliquée et empêche la propagation de maladies en inactivant des microorganismes pathogènes. Dans les pays en développement, les maladies à transmission hydrique tels que le choléra, la typhoïde ou la dysenterie constituent encore un problème majeur (Degremont, 1989).

La chloration apparaît alors comme un procédé de désinfection justifié par le fait que le chlore présente un bon pouvoir biocide et est un oxydant très énergiques, que sa mise en œuvre est relativement simple en particulier, si le chlore est utilisé sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel). Il possède aussi un effet rémanent qui permet au résiduel de chlore

de rester actif dans l'eau même dans les conduites du réseau de distribution d'eau (Doré, 1989).

Cependant, la composition physico-chimique de l'eau peut influencer la chloration et ou la désinfection, voire la perturber. En effet, le chlore est un oxydant puissant pouvant réagir avec de nombreux composés minéraux (ammoniac, bromures, fer, manganèse...) ou organiques (substances humiques, acides aminés, pesticides,...) présents dans l'eau.

Toutefois, les réactions entre le chlore et les matières organiques naturelles (MON) présentes dans les eaux conduisent à la formation de nombreux sous-produits de désinfection (SPD). Depuis la mise en évidence de trihalométhanes (THM) dans les eaux de distribution chlorées au début des années 1970, plus de 600 SPD ont été identifiés dans les eaux de distribution. Compte tenu des risques pour la santé humaine, les autorités sanitaires ont fixé des concentrations maximales à ne pas dépasser pour certains sous produits de chloration comme les trihalométhanes. L'évolution de cette réglementation a entraîné des modifications au niveau des filières de traitements comme l'optimisation de l'élimination des matières organiques précurseurs de trihalométhanes, par coagulation-floculation, le couplage ozonation et filtration sur charbon actif en grains, l'utilisation de procédés membranaires ou le remplacement du chlore par d'autres agents désinfectants et oxydants comme le dioxyde de chlore ou l'ozone (Cimentiere, 2006).

L'objectif global de notre étude est donc d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore sous forme d'hypochlorite de sodium vis-à-vis de deux composés azotés. Il s'agit de l'histidine et de la caféine dans des milieux de minéralisation variables et sous des conditions opératoires bien contrôlées.

Pour atteindre ces objectifs, une démarche a été réalisée dans la rédaction du présent mémoire. Il est divisé en deux parties:

La première partie est une revue bibliographique. Elle se subdivise en deux chapitres et elle sera consacrée d'une part à un état des connaissances sur les composés azotés organiques et minéraux susceptibles d'être présents dans les eaux naturelles. Tels que, les substances humiques, les acides aminés, les bases puriques et pyrimidiques en tant que composés organiques et sur l'azote ammoniacal, nitrate et nitrite en tant que composés

minéraux. D'autre part, sur les propriétés du chlore et leur réactivité vis-à-vis de ces composés azotés, dans ce chapitre nous nous sommes également intéressés à faire une synthèse des travaux qui ont été réalisés par différents chercheurs dans ce domaine.

La deuxième partie du mémoire présentera l'étude expérimentale dans le cadre de l'objectif du thème choisi. Elle regroupe également trois chapitres:

Le premier chapitre présentera la procédure expérimentale suivie, les principales caractéristiques physico-chimiques des solutions synthétiques d'eaux minéralisées testées, ainsi que les différentes propriétés particulières de l'histidine et de la caféine.

Le second et le troisième chapitre seront consacrés à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus en eau distillée et en eaux minéralisées concernant:

- ❖ La réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine pour lesquelles différents paramètres réactionnels seront contrôlés et observés sur des solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées (taux de chloration, pH, temps de contact, le suivi de l'aromaticité, l'évolution du chlore résiduel et des chloramines).
- ❖ L'influence de la chloration de l'histidine et de la caféine sera observée au cours du suivi de l'aromaticité en UV des structures de ces composés organiques azotés.

Il est important de signaler que, l'influence de quelques sels minéraux spécifiques tels que le fer, le manganèse et les bromures sur la réactivité du chlore vis à vis de l'histidine et de la caféine en eau distillée seront également observés, le résiduel de ces minéraux sera également enregistré.

Enfin nous ferons une comparaison des résultats obtenus en eaux minéralisées avec ceux obtenus en eau distillée.

Partie I

Revue Bibliographique

Chapitre I

La pollution azotée des eaux naturelles et son élimination

Chapitre I

La pollution azotée des eaux naturelles et son élimination

I.1 Introduction

Les eaux de surface contiennent une pollution assez complexe de composés organiques et minéraux. Cette pollution provient soit du milieu physique dans lequel l'eau a évolué, soit des rejets de certaines activités humaines dont l'eau est devenue le réceptacle. Parmi ces substances on trouvera la pollution azotée qui constitue à l'heure actuelle un intérêt primordial.

L'objectif de notre chapitre est de donner un état de connaissances sur la pollution azotée des eaux naturelles, que ce soit organique ou minérale. De même, nous nous attacherons à une description générale des procédés d'élimination de la pollution azotée, tout en donnant un aperçu sur quelques travaux qui ont été réalisés dans ce domaine.

I.2 Origine de la pollution azotée des eaux naturelles

Selon, Martin (1979) et Rodier (1996), la pollution organique azotée des eaux peut avoir différentes sources telles que :

- La décomposition des déchets organiques (protéines, polypeptides, acides aminés).
- Les rejets organiques d'origine humaine ou animale (urée).
- Les adjuvants de certains détergents.
- La fixation par les algues de l'azote atmosphérique.
- Les eaux de pluies.
- Déversement des eaux résiduelles industrielles.
- L'utilisation d'engrais chimiques, ou de résidus jouera un rôle d'engrais naturel.

Le devenir de l'azote dans le milieu naturel dépend de nombreux facteurs physico-chimiques, mécaniques et biologiques tels que (Benoufella, 1989).

- La nature du milieu (densité, porosité, propriétés adsorbantes, quantités d'échanges).
- Conditions climatiques.
- Qualité du rejet.

I.3 Pollution organique azotée des eaux naturelles

I.3.1 Substances humiques

Les substances humiques sont les constituants majeurs de la matière organique. Elles sont présentes dans les écosystèmes sous forme de macro molécules carbonées complexes provenant de la dégradation et de la transformation de la matière organique souvent considérées comme des polymères provenant de la condensation de la structure aromatique portant des groupements hydroxyles, carboxyles ou methoxy reliés par des chaînes aliphatiques contenant de multiples groupements fonctionnels organiques ou minéraux (alcool, phénol, acide aminés, protéine,) (Doré,1989; Legube, 1996). Elles ont la particularité de résister à la décomposition bactérienne. Elles peuvent présenter de nombreux problèmes dans les eaux naturelles du fait qu'elles sont responsables de la coloration intense des eaux, de la complexation de plusieurs substances toxiques de même à la formation des composés organohalogénés par chloration de ces substances (Croué 1987; Legube, 1996).

Les substances humiques peuvent être divisées par voie chimique sur la base de leur solubilité en acide humique et acide fulvique. Les modèles de la figure 1 représentent la structure de ces composés. Plusieurs chercheurs (Stevenson, 1982; Reckhow,1984 ; Croué, 1987) ont montré que l'azote constitue un élément important dans la composition chimique des substances humiques . Le tableau 1, représente la composition élémentaire moyenne des substances humiques.

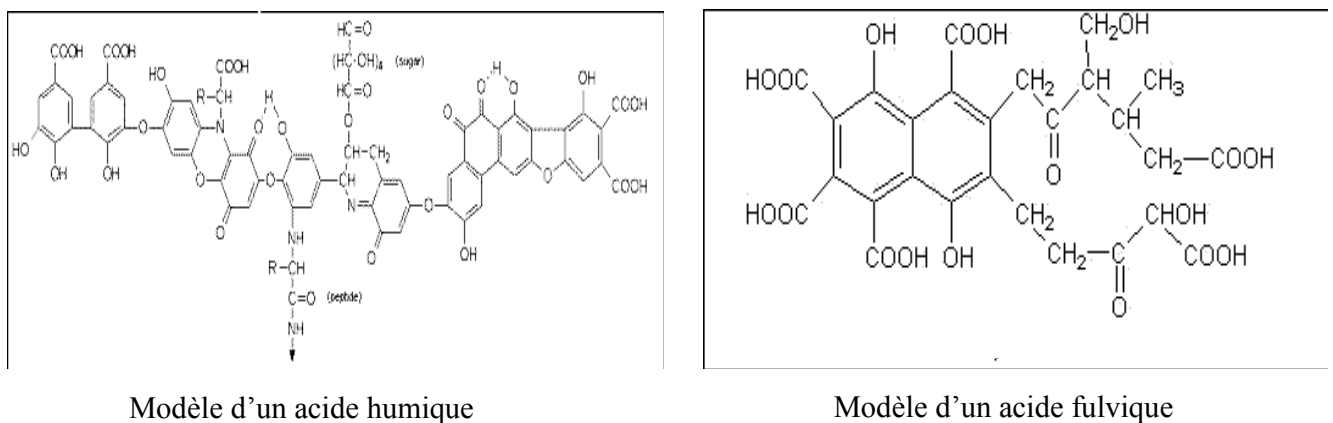


Figure 1: Structure des substances humiques (Stevenson, 1982)

Les substances humiques sont des composés absorbant à la fois dans l'ultra violet (UV) à 254 nm et dans le visible à 350 nm vers 354 nm. Sans présenter de bande caractéristique elles présentent également en spectre de fluorescence (Croué, 1987 ; Legube, 1996).

Tableau 1 : Composition élémentaire moyenne des substances humiques (Croué,1987)

| Composition chimique | %C | %O | %H | %N | %S | %P |
|----------------------|---------|---------|-------|---------|-----|-----|
| Substance humique | 40 à 60 | 30 à 50 | 4 à 7 | 0.5 à 2 | < 1 | < 1 |

Par ailleurs les propriétés chimiques de ces substances sont directement associées à leur forte teneur en groupements fonctionnels oxygénés notamment carboxyles (4 à 6,8 meq/g.SH). Ces substances interviennent dans l'équilibre ionique des eaux naturelles et déterminent leur pH. Elles ont également la propriété de fixer par un mécanisme d'adsorption des composés organiques tels que les protéines, les pesticides et les plastifiants et présentent des propriétés complexantes à l'égard des métaux (Stevenson, 1982 ; Croué,1987).

Dans les eaux naturelles, ces composés représentent la fraction la plus importante du COD soit 40% à 60% parfois même 90% dans certaines eaux colorées (Croué, 1987).

Des travaux antérieurs et indiqués dans le tableau 2 ont montré que les eaux de surface algériennes contiennent des quantités non négligeables en matières organiques en grande partie non biodégradable avec une proportion importante en matériel humique.

Tableau 2 : Charges organiques de quelques types d'eaux de surface algériennes

| Eaux de surface | COT (mgC/l) | Oxy.KMnO ₄ (mgO ₂ /l) | UV à 254 | SH (mgSH/l) | Références |
|-------------------------------|----------------|--|----------|----------------|-----------------------------|
| Oued Sebaou | 18,2 | 8,40 | 0,432 | 11,60 | Achour et Moussaoui, (1993) |
| Barrage de Keddara | 5,10 | 5,3 | 0,190 | 6,30 | Achour et Moussaoui, (1993) |
| Barrage de Zardezas | 5,27 | 7,53 | 0,283 | 7,32 | Achour, (2005) |
| Barrage Ain-Zada | 6,42 | 9,10 | 0,255 | 7,88 | Achour, (2005) |
| Barrage Hammam Ghrouz | 8,92 | 12,60 | 0,308 | 9,85 | Achour, (2005) |
| Barrage Foum el Gherza | 3,01 | 4,25 | 0,149 | 4,05 | Achour, (2005) |
| Barrage Fontaine des gazelles | 2,65 | 3,79 | 0,127 | 3,33 | Achour, (2005) |
| Barrage Cheffia | - | 9,4 | 0,208 | 11,25 | Guergazi et al, (2006) |
| Barrage Mexa | - | 15,88 | 0,410 | 27,41 | Guergazi et al, (2006) |
| Barrage Béni Zid | - | 4,95 | 0,082 | 3,94 | Guergazi et al, (2006) |

I.3.2 Acides aminés des eaux naturelles

Dans les eaux naturelles et les eaux potables, les acides aminés sont essentiels dans le déroulement de nombreux phénomènes biologiques. Ils sont présents sous forme libre ou combinée à de très faibles concentrations (quelques nano moles à quelques dizaines de nano moles par litre) (Kasiske et al, 1978).

Une synthèse bibliographique réalisée par Thurman en 1985 a permis d'établir que dans la majorité des eaux naturelles, les acides aminés représentent 1% à 3% du carbone organiques dissous (COD) avec la répartition suivante : environ 0.5% du COD pour les acides aminés libre environ 2 à 3 % du COD pour les acides aminés combinés dont 0.8% du COD pour les acides aminés combinés en substances humiques . Les concentrations moyennes rencontrées sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{g/l}$. Les acides aminés majoritaires mis en évidence sont rapportés dans le tableau 3.

Les concentrations en acides aminés libres déterminées sur plusieurs usines d'eau potable de l'ouest de la France seraient de l'ordre de 0 à $30\mu\text{g/l}$, sachant que les plus fréquemment présents sont l'asparagine, l'histidine, la tyrosine, la phénylalanine, le tryptophane, la glycine, l'alanine et l'isoleucine (Le Cloirec,1984).

De même, les travaux réalisés par Jadas-Hecart (1989), Yvines (1991) et Jadas-Hecart et al (1992) ont mis en évidence que les eaux de la Seine en cours de potabilisation de l'usine de Choisy le Roi présentent des teneurs en acides aminés, que ce soit libres ou combinés, le même ordre de grandeurs de quelques nano moles à quelques centaines de nano moles par litre et que la présence de la sérine, l'isoleucine, la glycine et l'alanine est majoritaire.

En Algérie, les travaux de Benoufella (1989) ont indiqué que les teneurs en acides aminés dans les eaux de l'oued de Mazafran sont de l'ordre de $100\mu\text{g/l}$.

Les travaux cités par Hellal (2008) ont souligné la prédominance dans les eaux de rivières de la glycine, de l'alanine de l'acide aspartique et les acides aminés totaux (libres et combinés aux substances humiques ou aux protéines). Leurs concentrations varient de 50 à $1000\mu\text{g/l}$ de carbone, et deviennent plus importantes durant les périodes d'hivers et de printemps dans les rivières et les lacs. Selon Dossier-Berne et al, (1996), les concentrations s'échelonnent entre 100 et $260\mu\text{g/l}$ dans les eaux brutes de l'usine de Méry-sur-oise en France.

Tableau 3 : Liste des principaux acides aminés

| Nom | Code à 3 lettres | Masse molaire g.mol ⁻¹ | pHi | pK1 | pK2 | pK3 |
|----------------|---------------------|--------------------------------------|-------|------|-------|-------|
| Alanine | Ala | 89,09 | 6,11 | 2,35 | 9,87 | |
| Arginine | Arg | 174,20 | 10,76 | 1,82 | 8,99 | 12,48 |
| Asparagine | Asn | 132,12 | 5,41 | 2,14 | 8,72 | |
| Aspartate | Asp | 133,10 | 2,85 | 1,99 | 9,90 | 3,90 |
| Cystéine | Cys | 121,16 | 5,05 | 1,92 | 10,70 | 8,18 |
| Glutamate | Glu | 147,13 | 3,15 | 2,10 | 9,47 | 4,07 |
| Glutamine | Gln | 146,15 | 5,65 | 2,17 | 9,13 | |
| Glycine | Gly | 75,07 | 6,06 | 2,35 | 9,78 | |
| Histidine | His | 155,16 | 7,60 | 1,8 | 9,33 | 6,04 |
| Isoleucine | Ile | 131,17 | 6,05 | 2,32 | 9,76 | |
| Leucine | Leu | 131,17 | 6,01 | 2,33 | 9,74 | |
| Lysine | Lys | 146,19 | 9,60 | 2,16 | 9,06 | 10,54 |
| Méthionine | Met | 149,21 | 5,74 | 2,13 | 9,28 | |
| Phénylalanine | Phe | 165,19 | 5,49 | 2,20 | 9,31 | |
| Proline | Pro | 115,13 | 6,30 | 1,95 | 10,64 | |
| Pyrrolysine | Pyl | 255,3134 | | | | |
| Sélénocystéine | Sec | 168,053 | | | | 5,2 |
| Serine | Ser | 105,09 | 2,19 | 2,19 | 9,21 | |
| Thréonine | Thr | 119,12 | 2,09 | 2,09 | 9,10 | |
| Tryptophane | Trp | 204,23 | 2,46 | 2,46 | 9,41 | |
| Tyrosine | Tyr | 181,19 | 2,20 | 2,20 | 9,21 | 10,46 |
| Valine | Val | 117,15 | 2,39 | 2,39 | 9,74 | |

I.3.3 Propriétés générales d'un acide aminé (Radnima et al, 2007 ; UWE, 2008)

- Un acide aminé est une molécule organique possédant un squelette carboné et deux fonctions: Une amine (NH₂) et un acide carboxylique (COOH). Les acides aminés sont les unités structurales de base des protéines.
- Il existe plus de 100 acides α- aminés présents dans la nature, certains ont été découverts sur des météorites, notamment les chondrites carbonés, 22 acides aminés sont représentés dans le code génétique animal (tableau 3).
- Dans la cellule, les acides aminés peuvent exister à l'état libre ou de bio polymères (peptides ou protéine). On peut ainsi distinguer différentes catégories d'acides aminés
- Certains acides aminés sont retrouvés dans les protéines, et sont capables de participer in vivo à la synthèse de ces protéines. Ce sont donc à la fois des constituants et des précurseurs des protéines.
- Certains acides aminés sont retrouvés dans les protéines uniquement après leur biosynthèse (car ils ne se forment qu'après incorporation d'un autre acide aminé dans la molécule protéique).
- Certains acides aminés n'existent qu'à l'état libre. Bien qu'il existe de nombreux acides aminés dans la nature, l'hydrolyse des protéines aux peptides naturels conduit à 20 acides aminés.

a) Structure générale

- La structure générale d'un acide aminé est présentée dans la figure 2. Cette structure est commune à tous les acides aminés (dans la proline, le radical R se branche sur l'amine et forme un cycle).

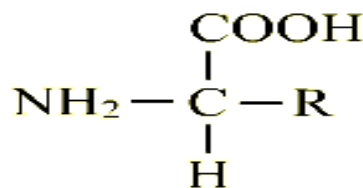


Figure 2 : Structure générale d'un acide aminé

- Les acides aminés naturels sont essentiellement des acides α aminés répondant à la structure générale.

R: est appelé radical à chaîne principale, il représente une chaîne latérale spécifique à chaque acide aminé.

Il est important de signaler que les acides aminés sont classés d'après les propriétés de la chaîne latérale en cinq groupes : acide basique, neutre, hydrophile ou hydrophobe.

b) Solubilité

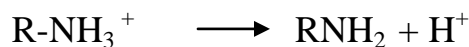
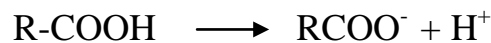
La plupart des acides aminés sont solubles dans l'eau.

Cette solubilité est largement dépendante des propriétés de la chaîne latérale. La solubilité diminue avec le nombre d'atomes de carbone du radical, mais inversement augmente si le radical R est porteur de fonction polaire (NH₂, COOH) ou hydrophile (OH). La tyrosine par son noyau aromatique est peu soluble dans l'eau, de même que la cystéine et la leucine.

c) Propriétés ioniques

Les acides aminés contiennent un groupement carboxyle COOH acide et un groupement amino-NH₂ basique.

En solution, ces groupements existent sous deux formes, l'une chargée l'autre neutre.



Les acides aminés sont appelés pour cette structure di-ioniques amphotères. L'ionisation varie avec le pH.

Les acides aminés existent en solution aqueuse sous trois formes possibles:

- En milieu acide (pH < p*H*_i) : la fonction amine s'ionise en captant un proton et la dissociation du carboxyle est inhibée. L'acide aminé se trouve sous forme de cation.
- En milieu basique (pH > p*H*_i) : la fonction acide s'ionise en libérant un proton, la base du milieu bloque l'ionisation du groupement amino. L'acide carboxylique se trouve sous forme d'anion.
- Le pH pour lequel les deux dissociations s'effectuent est appelé point isoélectrique au p*H*_i. A ce pH on a un ion dipolaire au Zwitterion la charge nette nulle, donc ne migrant pas dans un champ électrique.

Il est important de noter que sur la base des acides aminés il y'a formation des protéines et des lipides.

La protéine est un composé biologique formé par une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidique. Cette formation C-O-N-H constitue le groupement peptidique d'enchaînement.

Le processus de fabrication des protéines est appelé traduction et se fait par l'ajout successif d'acide aminés à une protéine au cours de construction par une chaîne ribosome, la figure 3 représente la structure de la protéine (cité dans les travaux de **Rodmina** et al, 2007).

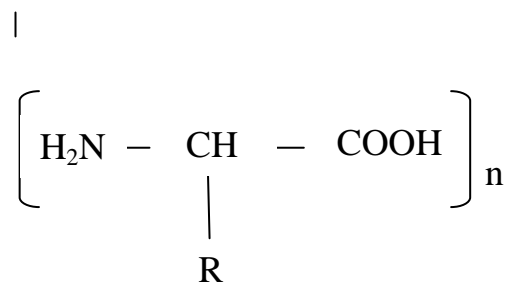


Figure 3 : Structure générale du protéine (Rodmina** et al 2007)**

Les protéines sont les principaux composants des cellules. Elles représentent plus de 50% de leur poids sec et jouent un rôle fondamental dans les réactions biochimiques (Weil 2001).

I.3.4 Les bases puriques et pyrimidiques

Selon les travaux cités par Bacha et al (2006) et Guergazi (2006), les bases puriques et pyrimidiques (bases azotées) sont deux systèmes hétérocycliques ayant une importance fondamentale en biologie. Dans les eaux naturelles ces bases font partie de la matière organique volatile qu'on peut trouver à faibles concentration. Les bases puriques et pyrimidiques sont des bases qui constituent les barreaux de la molécule d'ADN (vecteur de l'hérédité). Ces bases sont aussi des dérivés oxy ou / et amino de la pyrimidine et purine formant les deux familles de base des nucléotides naturels. Les nucléotides de l'ADN comme ceux de l'ARN ne comportent que quatre de ces bases azotées : deux puriques communes aux deux types d'acides nucléiques.

Les acides nucléiques sont des enchaînements de nucléosides 5'-Phosphates dont l'assemblage est réalisé par une liaison phosphorique. Les deux types d'acides nucléiques sont (Louisot, 1983):

-**ADN** (acide désoxyribonucléique) composé de :

- Un ose qui est le 2'-désoxyribose.
- La base est soit l'adénine ou la guanine (bases puriques), soit la cytosine ou la thymine (bases pyrimidiques).

-**ARN** (acide ribonucléique) composé de :

- Un ose qui est le ribose
- La base est soit l'adénine ou la guanine (bases puriques), soit la cytosine ou l'uracile (bases pyrimidiques).

Il existe cinq principales bases azotées présentes dans l'ADN et l'ARN : adénine, cytosine, guanine, thymine et uracile. L'adénine, la thymine, la cytosine et la guanine sont présentes sur les nucléotides de l'ADN, l'uracile remplace la thymine sur les nucléotides de l'ARN. Leurs abréviations respectives sont A, C, G, T et U. Généralement on identifie le nom de la nucléobase au nom du nucléotide correspondant (figure 4) (Louisot, 1983).

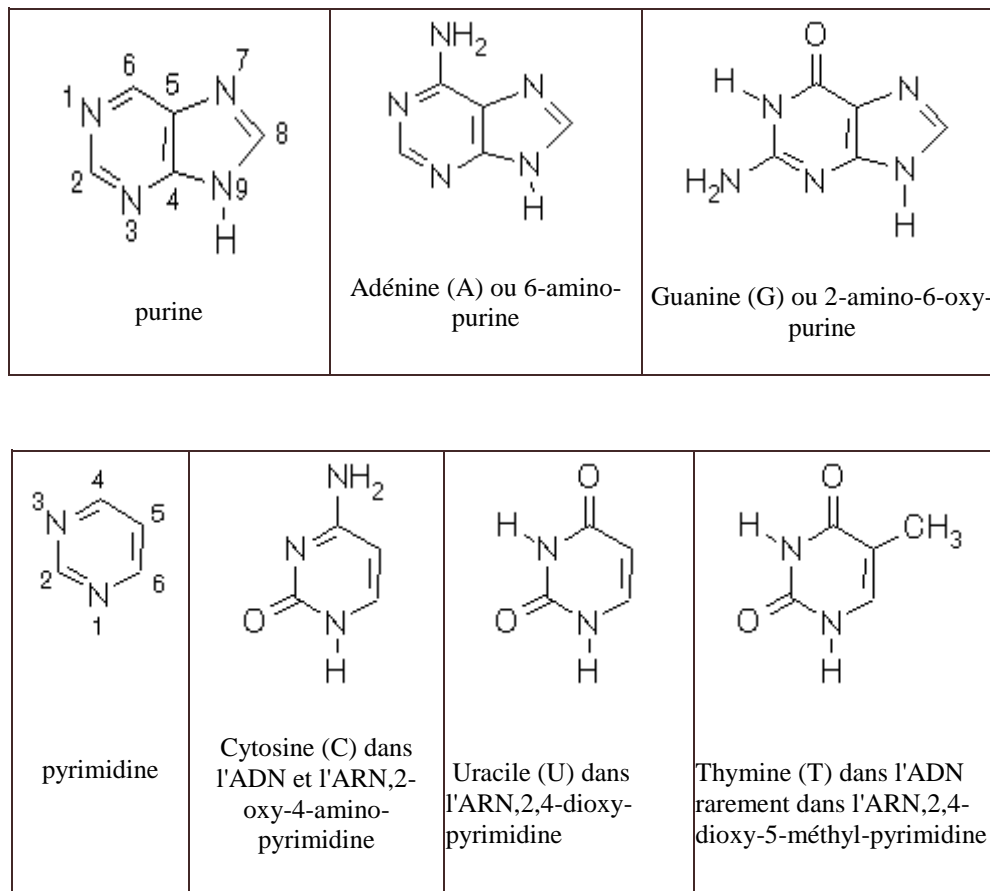


Figure 4 : les bases puriques et pyrimidiques (Louisot, 1983).

Les bases puriques et pyrimidiques sont des bases faibles qui ne portent pas de charge à $\text{pH} = 7$, elles sont relativement hydrophobes, donc peu solubles dans l'eau. Les groupes polaires carboxyles et amines et les atomes d'azote des cycles sont aptes à établir des liaisons hydrogène (Kessous, 2002).

Du fait de la présence de doubles liaisons conjuguées, les bases puriques et pyrimidiques absorbent dans l'ultraviolet. Cette absorption varie selon le pH du milieu, les spectres ultraviolets de quelques bases puriques et pyrimidiques cités dans la littérature de Ouakouak (2010) apparaissent sur la figure 5.

**Figure 5 : Courbes d'absorption dans l'UV des bases puriques et pyrimidiques à $\text{pH} = 7$
(Louisot, 1983)**

I.3.5 Les pesticides

Le pesticide vient du mot anglais Pest qui signifie animal ou plante nuisible à la culture. Les pesticides ou produits phytosanitaires sont l'ensemble de substances chimiques, qui par leur effet peuvent détruire de façon totale ou partielle des espèces du milieu naturel.

Ils regroupent des substances d'origines très diverses, minérales, organiques, naturelles ou de synthèse et voient leur usage se développer de plus en plus, non seulement pour l'agriculture mais aussi dans l'industrie pour la protection des matériaux (Jawich, 2006).

Selon la bibliographie de Kankou, (2004), ces substances chimiques sont diverses et peuvent être :

- Minérales comme le soufre, le sulfate de cuivre (bouillie bordelaise).
- Organiques naturelles comme la pyrèthrine.
- Organiques de synthèse comme les organochlorés, les organophosphorés, les organométalliques, les triazines, les dérivées de l'urée, les carbamates, etc....

Actuellement le nombre de ces composés est considérable pour cela les producteurs et utilisateurs les classent à partir de leur cible biologique :

- Les insecticides contre les insectes.
- Les herbicides contre les mauvaises herbes.
- Les fongicides contre les champignons.
- Les acaricides contre les acariens.
- Les nématodes contre nématodes, vers, etc.
- Les rodenticides contre les rongeurs.
- Les molluscides contre les mollusques.
- Les bactéricides contre les bactéries.

Selon Gupta, (2004), l'utilisation des pesticides et la contamination qu'ils peuvent engendrer ne sont pas sans conséquence. En effet l'exposition aux produits phytosanitaires peut occasionner deux types de dangers sur la santé de la victime, effets aigus à court terme ou des effets chroniques.

Les effets aigus sont connus sous le nom d'intoxication et leurs conséquences sont le plus souvent immédiates alors que les effets chroniques se développent sur une période plus longue et peuvent persister longtemps après le fait. Ces effets peuvent résulter soit d'une exposition à long terme ou répétée à un pesticide à faible dose, soit une dose plus conséquente pendant un court laps de temps.

Dans les deux cas les conséquences sont malheureuses ou même désastreuses pour la victime. Les conséquences les plus redoutables pour les produits phytosanitaires sont leurs potentialités cancérogènes à long terme en grande partie.

Les métabolites des pesticides peuvent être plus dangereux que la matière active elle-même et peut avoir des effets néfastes sur la vie humaine et l'environnement, c'est pourquoi une réglementation française tenant compte de la durée de séjour du pesticide dans le milieu naturel.

La circulaire n° 27/99 du ministère de la santé Française sur avis du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France impose un suivi renforcé de la qualité des eaux distribuées après un dépassement des 0,1 µg/l pour chaque pesticide et ses métabolites et 0,5 µg/l pour l'ensemble de pesticides et dérivés.

Si l'évaluation de la qualité des eaux doit prendre en compte la teneur globale en micropolluants (hydrocarbures, biphényles, polychlorés ...), la concentration en pesticides demeure l'un

des facteurs principaux de cette qualité et leur élimination doit être la plus totale possible dans l'eau de consommation. Ainsi lors du traitement de l'eau naturelle pour la production d'eau potable, l'élimination des micropolluants organiques tels que les pesticides se réalise par les traitements classiques habituels (floculation, adsorption et oxydation).

I.3.6 Autre polluants organique azotés

I.3.6.1 La chlorophylle

La chlorophylle est un pigment présent dans toutes les plantes vertes. On estime que près d'un milliard de tonne de chlorophylle sont synthétisés par les plantes chaque année sur toutes les surfaces de la terre (Brown et al 1991). C'est grâce à cette molécule que la plante est capable de réaliser la photosynthèse.

Les chlorophylles sont des molécules dont les squelettes de base est celui d'un noyau de chlorine, un dérivé de la famille des porphyrines au centre du quel est fixé un ion magnésium Mg^{+2} grâce au doublet non liant des atomes d'azote à la périphérie du noyau se trouve une chaîne carbonée (Brown et al 1991 ; Raven et al,2007) .

Les concentrations en chlorophylle dans les eaux superficielles présentent une variabilité saisonnière, le développement phytoplanctonique est en effet tributaire de l'énergie lumineuse de la concentration en sels nutritifs de la stabilité des masses d'eaux et de l'intensité de la concentration par le zooplancton.

La chlorophylle, faiblement soluble dans l'eau, l'est en revanche beaucoup plus dans l'alcool éthylique. Le spectre visible varie entre 380 à 780 nm bien qu'une gamme de 400 nm à 700 nm soit plus commune (Raven et al, 2007).

Le chlorophylle se trouve a l'état de trace dans les eaux de surfaces $< \mu g/l$ (Brown et al 1991). La figure 6 présente la chlorophylle a et b.

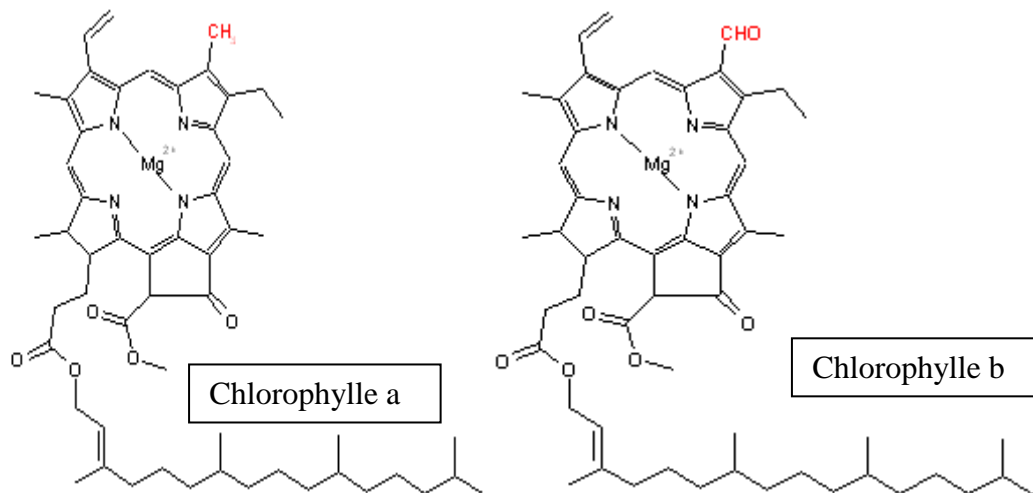


Figure 6 : Structure de la chlorophylle a et b (Brown et al 1991).

La chlorophylle a et b sont les plus abondants chez les plantes supérieures et les algues verts. Ils existent aussi les chlorophylles c et d qui se présentent chez les algues brunes.

I.3.6.2 L'urée

L'urée naturelle est découverte en 1773 par Hilaire Rouelle formée dans le foie. Lors du cycle de l'urée, à partir de l'ammoniac qui provient de la dégradation de trois acides aminés : l'arginine, la citrulline et l'orhithine (P.I.S.S.C,2009).

L'urée appelée aussi diamide de l'acide carbonique, il est synthétisé à partir de l'ammoniac et du dioxyde de carbone.

En 1828 après avoir maîtrisé la synthèse de l'acide cyanique, Wohler réalise celle de l'urée en traitant l'acide cyanique par l'ammoniaque, il obtient du cyanale d'ammonium qui s'isomerise en urée (figure 7).



Figure 7: Synthèse de **Wöhler** (P.I.S.S.C, 2009)

Le cycle de l'urée est la voie métabolique qui permet d'éliminer de l'organisme les excès d'azote organique d'origine endogène ou exogène par détoxication de l'ammoniac en urée

(P.I.S.S.C,2009). Selon Tachikawa et al., (2002), l'urée (NH_2CONH_2) représente environ 80 à 85 % de l'azote, elle peut aussi être formée lors de la chloration d'autres composés présents dans l'urine comme la créatinine.

I.4 Pollution azotée minérale des eaux naturelles

Les eaux naturelles présentent la particularité d'avoir des compositions physico-chimiques variées. La présence des composés minéraux azotés peut varier de quelques milligrammes par litre à quelques dizaines de centaines de gramme par litre.

Parmi, les composés azotés minéraux les plus répandus, on peut citer : l'azote ammoniacal, les nitrates et les nitrites.

La présence de ces composés dans les eaux naturelles est principalement attribuable aux activités humaines (Santé de Canada,1992). L'utilisation de fertilisants synthétiques et de fumiers, associée aux cultures et à l'élevage intensifs (favorisés l'apparition de nitrates dans l'eau).

Les installations septiques déficientes, de même que la décomposition la matière végétale et animale peuvent aussi être source des composés azotés minéraux (Levellois et Phoneuf, 1994),Groupe scientifique sur l'eau,2003).

I.4.1 Azote ammoniacal

L'azote ammoniacal provient de l'échange gazeux avec l'atmosphère ou bien transformation chimique et biochimique des substances azotées organiques.

L'azote ammoniacal peut aussi provenir de l'excrétion d'ammoniaque par le biote (déchet de végétaux des cultures et les effluents domestiques (urées) (Doré, 1989 ; Degrémont, 2005).

Selon les conditions du pH, il se trouve dans les eaux sous forme ionisée (NH_4^+), peu néfaste vis-à-vis de la faune aquatique, ou sous forme hydratée (NH_3) qui en revanche, peut entraîner de graves conséquences sur les milieux récepteurs du fait de sa toxicité. L'ammoniaque provoque, même à de faibles concentrations des lésions branchiales chez les poissons, qui limitent les échanges entre le sang et le milieu extérieur. Dans la plupart des eaux superficielles, dont le pH est compris entre 6,5 et 8,5, la plus grande partie de l'azote ammoniacal se trouve sous forme ionisée, donc peu toxique (Rodier, 1996 ; Degrémont, 2005). Si la concentration est supérieure à 0,5 mg/l il faut suspecter une pollution récente d'origine industrielle ou humaine (Doré, 1989; Rodier, 1996).

I.4.2 Nitrates / Nitrites

Parallèlement à l'azote ammoniacal, les nitrates (NO_3) et les nitrites (NO_2) sont des ions présents de façon naturelle dans l'environnement. Ils sont le résultat d'une nitrification de l'ion ammonium NH_4^+ présent dans l'eau et le sol, qui est oxydé en nitrites par les bactéries de genre nitrosomas, puis en nitrates par des bactéries de genre nitrobacter (santé de canada, 1992).

Les nitrates sont très solubles dans l'eau, ils migrent aisément dans la nappe phréatique lorsque sa quantité dépasse ce que les plantes peuvent utiliser. La toxicité des nitrates résulte de leur réduction en nitrites et de la formation de méthémoglobine d'une part et de leur contribution possible à la synthèse endogène de composés N- nitrates d'autre part (Groupe scientifique de l'eau, 2003).

La concentration de nitrates dans l'eau peut être exprimée sous forme de nitrates ou (nitrites) ou sous forme d'azote. Un milligramme de nitrates par litre (mg/l de NO_3) équivaut à 0.304 mg-N/l (NRC, 1995).

Il est important de signaler que Madison et Brunett, (1985) ont pu classer la concentration nitrates dans l'eau potable en quatre catégories (tableau 4)

Tableau 4 : Influence des activités humaines et impact sur la santé de différents niveau de nitrates dans l'eau (Madison et Brunett, 1985)

| Concentration de nitrates dans l'eau potable mg-N /l | < 0,2 | 0,21-3,0 | 3,10-10 | > 10 |
|--|-------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Influence des activités humaines | Non | Possible mais impact mineur | Certaine mais avec impact modéré | Certaine mais avec impact majeur |
| Impact sur la santé | Non | Non | Non démontré | Possible |

I.4.3 Méthodes d'analyse et techniques de traitement des nitrites et nitrates

Les ions nitrates et nitrites dans les échantillons d'eau peuvent être donnés par chromatographie ionique, méthode qui comporte la séparation des ions par échange ionique.

La limite de détection exprimée en azote est de 0,1mg/l. On peut aussi avoir recours à la réduction des nitrates en nitrites par le cadmium à l'hydrazine, si les concentrations ne dépassent pas 2,5mg/l. La limite de détection exprimée en azote est de 0,04mg/l (OMS, 1992) pour l'ion nitrate. Il existe une électrode sélective que l'ion peut employer dans une étendue considérable de concentrations allant de 0,5 à plusieurs milliers de milligrammes par litre.

La méthode de choix dépend de la concentration attendue et des perturbations possibles dues à la présence d'autres ions.

Pour éliminer les nitrates et les nitrites de l'eau potable, on peut utiliser l'échange d'ions ou l'osmose inverse (OMS) 1992, Lauch et Guter, 1986). D'autres méthodes comme la désinfection biologique et l'électrodialyse ont également été proposées normalement. En présence d'eau bien oxygénée, l'ion nitrite est rapidement oxydé en ion nitrates, ce qui fait qu'au besoin on peut éliminer les nitrites en ajoutant des agents oxydants (OMS, 1992).

1.5 Procédés physico-chimiques d'éliminations des composés organiques azotés

Le traitement d'une eau naturelle a pour but d'éliminer toutes les substances qui ont un effet sur la santé ou le réseau de distribution sous n'importe quelle forme (en suspension, colloïdale, dissoute) et de corriger certaines caractéristiques. Elle permet aussi d'éliminer des germes pathogènes générateurs de mauvais goûts. Pour aboutir à un bon traitement des eaux, les différentes opérations font appel à des opérations de bases définissant une chaîne classique de traitement d'eau potable. Cette dernière comprend trois phases principales.

- Prétraitement : C'est un traitement préparatoire qui vise à supprimer les matières volumineuses, il est de nature physique ou mécanique. Les opérations de prétraitement sont les suivantes :
 - Dégrillage – micro tamisage et aération
- La clarification : C'est la phase la plus importante dans les stations de traitement, elle permet d'éliminer des eaux naturelles la matière organique et particulièrement les matières humiques. Elle comprend les étapes suivantes :
 - Coagulation- floculation -Décantation filtration -Adsorption

I.5.1 Coagulation -floculation

C'est un procédé largement utilisé pour l'élimination des particules colloïdales et de la matière organique dissoute. Les substances portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les une aux autres pour former des particules plus volumineuses (floc) et faciliter leur enlèvement par sédimentation et filtration (Degrémont, 2005).

Le but de la coagulation est donc de neutraliser les charges de ces substances afin de favoriser la formation d'un agglomérat. Pour ce faire, on introduit habituellement dans l'eau un produit chimique chargé positivement nommé coagulant (sels d'aluminium ou de fer, polymères ou équivalent). L'injection d'un coagulant doit se faire d'un endroit où l'agitation est très forte afin qu'il se disperse rapidement dans l'eau brute (Legube, 1996).

Les particules colloïdales sont soumises à deux types de forces qui conditionnent la stabilité de la suspension. Les forces de répulsion liées aux charges superficielles des colloïdes et les forces d'attraction de type Van Der Waals liées à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu (Legube, 1996 ; Degrémont, 2005). Il est important de signaler, que cette phase de traitement (coagulation-floculation) a pour effet surtout l'élimination des macromolécules et des substances à l'état colloïdal ou semi colloïdal.

Par conséquent, les travaux cités par Benoufella (1989) ont montré que, les substances azotées solubles telles que les acides aminés sont les moins sensibles à l'effet de ce traitement.

La floculation est souvent précédée d'un prétraitement par des oxydants tels que l'ozone, le chlore qui agissent sur les macromolécules pour donner des molécules de taille moins importante et donc plus solubles celles-ci deviennent donc moins sensibles à la coagulation. De même, Le Cloirec (1984) a montré que les composés azotés et en particulier les acides aminés sont peu touchés par l'étape de coagulation-floculation, le seul effet peut être une légère adsorption sur les floes.

I.5.2 Décantation -filtration

La décantation a pour but d'éliminer les particules en suspension dont la densité est supérieure à celle de l'eau. Les particules sont en général des floes ou des résultants de la précipitation qui a lieu lors des traitements d'adoucissement ou d'élimination du fer et de manganèse.

Dans ce contexte, la filtration est un procédé destiné à clarifier l'eau qui contient des matières en suspension en la faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire. Celle-

ci permet aussi d'éliminer une grande partie des entrants dans la composition de l'eau sur la surface du filtre adsorbant.

En effet la décantation et la filtration ne contribuent pas à l'élimination des substances azotées. Au contraire dans la majorité des cas, une augmentation de plusieurs acides aminés est observée après filtration. Ce phénomène est expliqué par un réglage du filtre qui est susceptible de développer une activité bactérienne (que ce soit une filtration sur sable ou sur charbon actif) (Benoufella 1989).

I.5.3 Absorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules organiques ou minérales. Ce phénomène se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non mixibles (gaz/ liquide, liquide /liquide ; liquide/ solide, solide /solide et gaz/ solide) (Robert, 1989).

Nous pouvons dire que l'adsorption est un procédé de rétention et d'affinage. Il permet d'éliminer un grand nombre de pesticides, de carbone organique dissous biodégradable (CODB), et les mauvais goût et odeurs.

L'adsorption pourra être envisagée sur plusieurs matériaux dont les plus utilisés dans le domaine de traitement des eaux potables sont le charbon actif que ce soit en poudre ou en grains et les argiles.

Plusieurs auteurs ont mis en évidence la possibilité d'élimination de la matière organique azotée par différents adsorbants et ils ont montré que l'abattement de la matière organique azotée dépend de la nature de l'adsorbant (charbon actif par exemple, de sa concentration, du temps de contact et de la présence des matières organiques qui sont les concurrents naturels des composés azotés et en particulier les pesticides) (Boussahel et al, 2002; Achour et Bouchemal, (2007); Ouakouak,2010).

Il est important de signaler que les travaux qui ont été réalisés par Achour et Bouchemal (2007) sur la possibilité de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants ont montré qu'en eau distillée le charbon actif (en grain et en poudre) a constitué l'adsorbant le plus adéquat pour la rétention de la tyrosine en comparaison avec la goethite, le kaolin, l'alumine activée et la bentonite brute.

Par contre, en eaux minéralisées les résultats d'adsorption sont apparus nettement améliorés pour la plupart des adsorbants testés. Ils ont également suggéré que la présence en quantité notable

d'ions sulfatés ou chlorures pourrait notablement influencer la fixation de la tyrosine à la surface des matériaux adsorbants.

Des résultats semblables ont été également obtenus par Ouakouak (2010), il a montré que, la capacité de rétention de la cytosine et de la caféine a été importante sur charbon actif, mais restait faible dans les cas des autres adsorbants (bentonite kaolin et goethite).

Dans le même contexte, les travaux de Ouakouak (2010) sur l'adsorption des deux pesticides (diuron et atrazine) ont montré que le rendement d'élimination était important avec le charbon actif mais avec la bentonite, le kaolin et la goethite est pratiquement insuffisant.

De même, Al mardini, (2008) a confirmé que l'adsorption est très rapide pour des concentrations de pesticides habituellement trouvées dans les eaux, avec de faibles quantités de charbon. Bien que d'autres milieux adsorbants puissent être également utilisés pour cette élimination (sable, sédiments.....) le charbon actif reste le plus efficace et le plus utilisé.

I.5.4 Oxydation et désinfection

Le traitement de l'eau par les oxydants, permet de façon importante à supprimer les micro-organismes qu'on trouve régulièrement dans les eaux superficielles. En effet ce traitement élimine effectivement les protozoaires et d'autres organismes de même taille. A l'échelle industrielle la désinfection de l'eau peut être physique (Photolyse) ou par un procédé chimique (oxydation).

Photolyse: l'élimination des micro-organismes et /ou la dégradation des molécules organiques par une radiation lumineuse qui peut être un rayonnement solaire et /ou ultraviolet (UV), à la fin de la filière de traitement. Pour les polluants organiques, la destruction reste fonction de la molécule, de la radiation et la durée d'exposition (Kankou, 2004).

Procédé chimique : Elle demeure la méthode la plus utilisée et consiste à introduire des réactifs chimiques ayant un pouvoir d'oxydation élevé. C'est une méthode moins chère, est plus largement utilisée pour produire une eau de consommation.

L'oxydant le plus utilisé est le chlore ou plutôt son principe actif, l'acide hypochloreux (HOCl). Celui-ci est obtenu en dissolvant soit de l'eau de Javel (NaOCl), soit du gaz chlore (Cl₂) ou du bioxyde de chlore (ClO₂). Bien que plus facile à manipuler l'eau de Javel entraîne la formation de sous-produits

de réactions toxiques pour la santé, les trihalométhanes (TMT), dont la teneur seuil est fixée à 100 microgrammes par litre (Directive européenne 98/83/CE).

Parmi les réactifs utilisés on a le chlore et ses dérivés, l'ozone le permanganate de potassium et parfois le brome.

Il est important de signaler qu'il y'aura une description générale du procédé chimique d'oxydation par le chlore dans le chapitre II de la partie bibliographique.

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu donner un état de connaissances sur la pollution azotée des eaux naturelles que ce soit organique et/ou minérale. Cette pollution provient de la dégradation de la matière organique présente dans le milieu récepteur ou dans les sols lessivés par les pluies.

La pollution organique azotée des eaux naturelles constitue un milieu très hétérogène comprenant des molécules à structure très complexe tel que les substances humiques ainsi que les composés simples (acides aminés, bases puriques, protéine, l'urée).

L'activité humaine est une autre source dangereuse de pollution, elle est l'origine de composés toxiques, même s'ils y sont à l'état de trace d'où l'azote est un élément essentiel dans sa composition.

Dans les eaux naturelles, l'azote se trouve en solution sous forme combinée nitrates, nitrites et azote ammoniacal.

Des recherches ont été réalisées et consacrées pour l'élimination de cette pollution avec différentes étapes de traitement décrites en se basant sur la chaîne la plus complète constituée par des procédés de clarification tels que la coagulation- floculation, décantation -filtration, adsorption et en fin l'oxydation et la désinfection.

Chapitre II

Chloration des composés azotés des eaux naturelles

Chapitre II Chloration des composés azotés des eaux naturelles

II.1 Introduction

On entend par chloration l'emploi du chlore ou des hypochlorites de sodium à des fins de désinfection et/ou d'oxydation. Historiquement c'est l'un des premiers procédés aux quels on a fait appel au début de siècle lorsqu'il devint évident qu'il fallait insérer la désinfection dans la chaîne des traitements nécessaires à la préparation d'une eau salubre.

Actuellement la chloration demeure le procédé de désinfection et/ou d'oxydation le plus préféré en comparaison avec les autres oxydants à cause de sa relative simplicité, de son coût modique et son efficacité.

De ce fait, le présent chapitre a pour but de décrire les propriétés physico - chimiques du chlore, et de donner un état de connaissances sur les travaux qui ont été réalisés sur l'action du chlore vis-à-vis des composés organiques et minéraux azotés dans les eaux naturelles, ainsi que son utilisation dans la chaîne de traitement des eaux potable.

II.2 Généralités sur le chlore

II.2.1 Propriétés physiques du chlore

Sous la dénomination «chlore», on classe: le chlore gazeux, l'hypochlorite de sodium et le dioxyde de chlore.

a) **Le chlore gazeux** est produit par l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium (sel). Le produit obtenu est un gaz jaune vert, dense, commercialisé sous forme d'un gaz liquéfié. Le chlore gazeux est peu soluble dans l'eau. Il s'hydrolyse rapidement. C'est un oxydant puissant. Le chlore gazeux est utilisé dans le traitement des eaux en pré oxydation et en désinfection finale. Il agit sur les virus et sur les bactéries, certains produits de transformation, tels les trihalométhanés (THM) sont indésirables et leurs présences dans l'eau sont très réglementées (Rook, 1974 ; Connell, 1996; White, 1999).

b) **L'hypochlorite de sodium**, plus connu sous le nom d'eau de javel, est fabriqué par adsorption de chlore gazeux dans la soude. Il s'agit d'un liquide jaune disponible au grand public sous forme diluée. C'est également un oxydant puissant, il se dégrade lentement en chlorate.

L'hypochlorite de sodium ou eau de javel n'est utilisé qu'en désinfection finale de l'eau. Il a les mêmes effets que le chlore gazeux (effet oxydatif et Toxicité) (CIRC, 1991).

c) **Le dioxyde de chlore**, est un autre produit chloré utilisé dans la désinfection de l'eau : il s'agit d'un gaz jaune vert, détonant. Il possède les mêmes caractéristiques d'utilisation que les deux précédents produits. En revanche, le dioxyde de chlore a une efficacité analogue mais à des doses plus réduites. Il est plus efficace sur certains protozoaires et a une meilleure rémanence dans le réseau. Les produits de transformation sont les chlorites. Leur présence dans l'eau est également réglementée (Connell, 1996).

II.2.2 Propriétés Chimiques du chlore

Lorsqu'on l'ajoute à l'eau, le chlore gazeux (Cl_2) se dissout rapidement et un équilibre s'établit avec l'acide hypochloreux (HOCl), selon l'équation chimique suivante :

a) *Chlore gazeux*



D'après les réactions chimiques (2) et (3) ci-dessous (CIRC, 1991; Connell, 1996; White, 1999), donnent des réactions secondaires et des produits différents :

b) *Hypochlorite de sodium*



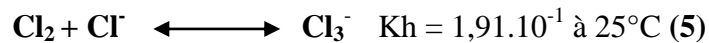
c) *Dioxyde de chlore*

Le HOCl se dissocie ensuite en anion hypochlorite (OCl^-), selon l'équation chimique (4)



Le chlore peut former l'ion trichlorure (Cl_3^-) par réaction avec les ions chlorure selon l'équilibre (5) (Zimmerman et Strong, 1957).

Formation de l'ion trichlorure :



L'ensemble de ces espèces (Cl_2 , Cl_3^- , HOCl, ClO^-) est communément appelé chlore libre par opposition au chlore combiné, le chlore total est la somme du chlore libre et du chlore combiné, ainsi que les entités électrophiles Cl^+ et H_2ClO^+ , intermédiaires réactionnels dans les réactions d'halogénations (Doré, 1989; Rejsek, 2002).

La figure 8 présente le diagramme de spéciation simplifié du chlore en milieu aqueux et résume les différentes réactions possibles dans l'eau pure.

Toutes ces réactions chimiques, et donc l'efficacité de la désinfection dépendent beaucoup du pH et de la température du milieu aqueux, conditions qui déterminent l'importance de la transformation en l'un ou l'autre des trois dérivés chlorés, Cl_2 , HOCl et OCl^- à un pH faible, le HOCl est prédominant et est plus efficace pour inactiver les germes pathogènes.

Pour obtenir une efficacité de désinfection maximale, il est recommandé d'effectuer la chloration lorsque le pH de l'eau potable est inférieur à 8 (White, 1999; PISC, 2000; OMS, 2004).

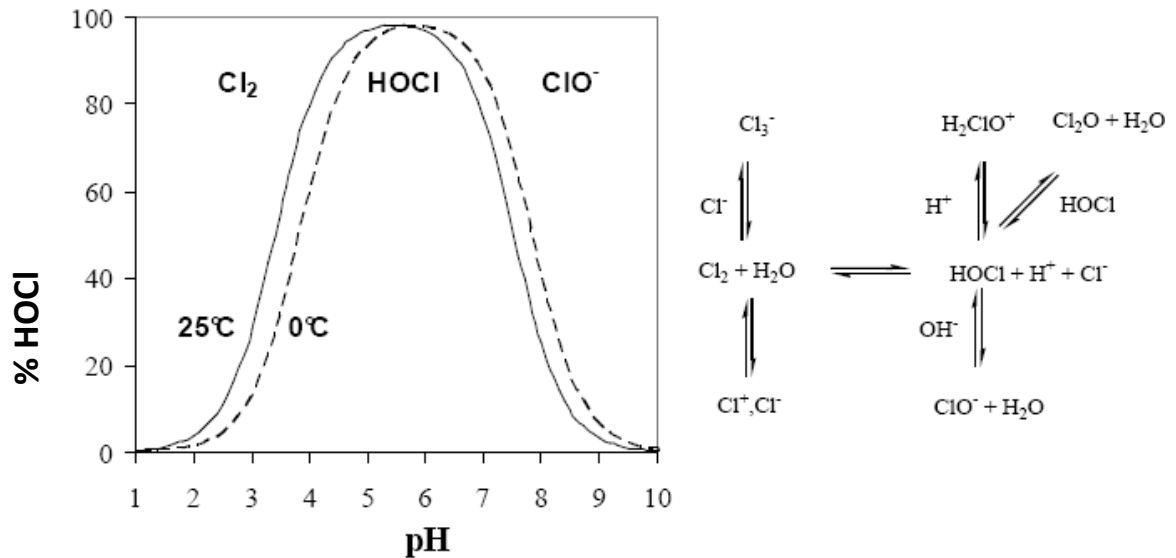


Figure 8 : Rôle du pH sur la nature et la concentration des espèces chimiques présentes dans une eau de Javel (Rejsek 2002).

II.3 Action du chlore sur les composés azotés des eaux naturelles

II.3.1 Action du chlore sur les composés minéraux azotés

Parallèlement à ses propriétés désinfectantes et algicides, le chlore conduit également à un nombre de réactions chimiques avec les matières minérales présentes dans les eaux à traiter.

Les travaux existant actuellement sur la chloration des composés minéraux azotés ont été consacrés à l'étude de l'action du chlore sur l'azote ammoniacal.

Signalons que l'ammoniaque est une base faible pouvant être retrouvée dans les eaux de surface, les eaux souterraines (Fenelon et Moore, 1998) ainsi que dans les eaux usées

(Doré, 1989). L'ammoniaque est en équilibre entre sa forme moléculaire (NH_3) et ionique (ion ammonium NH_4^+) selon l'équilibre (6).

Dissociation de l'ammoniaque :

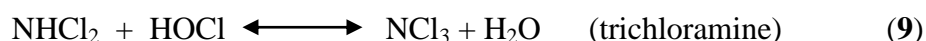
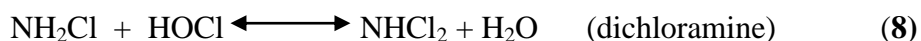
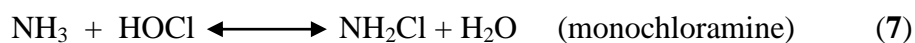


Les constantes de dissociation à différentes températures, citées par Cimetière (2009), déterminées par Bates et Pinching (1950) sont présentées dans le tableau 5. Des valeurs similaires sont observées par Thurston et al, (1981).

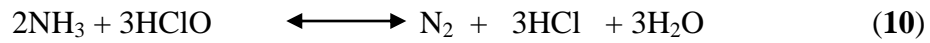
Tableau 5 : Constantes d'hydrolyse et de dissociation du chlore et de l'ammoniaque à différentes températures.

| Température (°C) | K1.1 (M2) ; [pKa1.1] (Connick et Chia, 1959) | K1.3 (M) ; [pKa1.3] (Morris, 1966) | K1.4 (M) ; [pKa1.4] (Bates et Pinching, 1950) |
|---------------------|---|---------------------------------------|--|
| 0 | 1,46.10 ⁻⁴ ; [3,84] | 1,50.10 ⁻⁸ ; [7,82] | 8,32.10 ⁻¹¹ ; [10,08] |
| 15 | 2,81.10 ⁻⁴ ; [3,55] | 2,33.10 ⁻⁸ ; [7,63] | 2,73.10 ⁻¹⁰ ; [9,56] |
| 20 | 3,37.10 ⁻⁴ ; [3,47] | 3,37.10 ⁻⁴ ; [3,47] | 3,92.10 ⁻¹⁰ ; [9,40] |
| 25 | 3,92.10 ⁻¹⁰ ; [9,40] | 3,92.10 ⁻¹⁰ ; [9,40] | 5,75.10 ⁻¹⁰ ; [9,24] |
| 35 | 5,10.10 ⁻⁴ ; [3,29] | 3,18.10 ⁻⁸ ; [7,50] | 1,12.10 ⁻⁹ ; [8,95] |

L'addition de chlore à ce composé conduit à la formation de monochloramine (NH_2Cl) selon les réactions suivantes (7, 8 et 9).



Pour des taux de chloration suffisamment élevés, la réaction globale qui conduit à la dégradation totale de l'azote ammoniacal peut s'écrire (10):



Cette réaction montre que l'oxydation complète de l'azote ammoniacal en azote gazeux nécessite un taux de chloration correspondant à un rapport molaire chlore/azote de 1,5 ou à un rapport massique de 7,6. Le point singulier correspondant à cette oxydation totale de l'azote ammoniacal est appelé point de rupture ou break-point (Doré, 1989). La figure 9 met en exergue la courbe de break-point d'une eau naturelle.

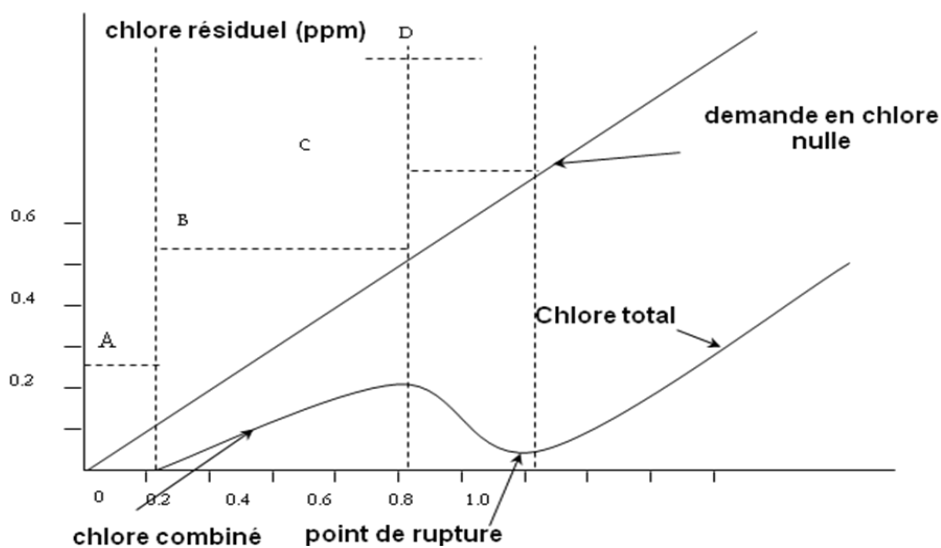


Figure 9: Courbe du break point ($\text{NH}_4^+ = 1 \text{ mg/l}$) (Doré, 1989).

Cette courbe peut être décomposée en quatre zones (Doré, 1989):

- Zone A : Consommation instantanée du chlore par les éléments très réducteurs.
- Zone B : Formation des chloramines
- Zone C : Destruction des chloramines
- Zone D : Apparition du chlore libre

La production de monochloramine, de la dichloramine et de la trichloramine dépend fortement du pH, de la ration du chlore à l'azote ammoniacal et dans une moindre mesure de la température et du temps de contact. Le pH optimal pour la formation de monochloramine est compris entre approximativement 7,5 et 9,0, le pH idéal étant de 8,3. Un pH qui varie entre 4 et 6 favorise la formation de dichloramine et les trichloramines à pH inférieur à 4,4.

Le ratio du chlore à l'azote ammoniacal est optimal à 3-5/1 pour la formation de monochloramine. Une ration comprise entre 5/1 et 7,6/1 favorise la production de dichloramine, les trichloramines sont produites à des rations plus élevées.

Il se peut qu'il faille augmenter le temps de contact entre le chlore et l'ammoniac durant le processus de chloramination si le pH est supérieur à la plage optimale et si la température est inférieure à 20°C (Withe, 1992; Kirmeyer et al, 1993; Vikesland *et al.*, 2000).

Il est important de noter, que la monochloramine peut être un sous produit de chloration de l'eau potable ou peut être ajoutée à la fin de maintenir une activité de désinfection résiduelle dans un système de distribution d'eau potable, car la persistance de la monochloramine dans le système de distribution est excellente (Kirmeyer et al, 1993; Vikesland *et al.*, 2001; Cimetière, 2009).

II.3.2 Action du chlore sur les composés organiques azotés

Cette partie présente les travaux qui ont été réalisés sur la chloration des composés organiques azotés que ce soit de type humique et/ou non humique.

En ce qui concerne les composés organiques azotés de type humiques et en particulier les substances humiques les travaux qui ont été réalisés et cités dans la bibliographie de Achour (2001) , Guergazi (2006) et recités par Yahiaoui en (2010) ont montré que la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques est souvent comparable à celle observée sur certaines eaux de surface riches en matières humiques, elle se traduit par un potentiel de consommation en chlore important, une diminution de la couleur des eaux et la formation des composés organohalogénés, en particulier les trihalométhanes ayant une toxicité chronique (effet mutagène et cancérigène).

Dans ces travaux (Achour, 2001 ; Guergazi, 2006), ils ont montré d'une part, que les substances humiques présentent des demandes en chlore très importantes variant entre 50 à 60 % du chlore introduit. Cette réactivité est due à la présence d'un grand nombre de noyaux phénoliques dans la structure même de ces composés ainsi que la présence de nombreux sites de réactivités différentes qui sont soit présents initialement dans la structure du matériel humique, soit formée au cours de la réaction de chloration.

D'autre part, ils ont donné une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques sous l'incidence de la minéralisation totale et ils ont mis en évidence que la minéralisation a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques soit globalement, soit par le biais des éléments minéraux spécifiques tel que l'azote ammoniacal et les bromures.

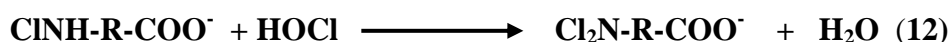
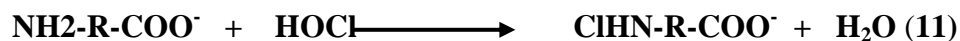
Plusieurs recherches (Reckhow, 1984 ; Croué, 1987 ; Jadas Hecart, 1989 ; Guergazi, 1998 ; Achour et Guergazi, 2002) ont suggéré que l'évolution de la consommation du chlore en fonction de la variation du temps de contact s'effectue grossièrement en deux étapes, une étape de consommation rapide au cours des premières minutes de réaction voire les premières heures suivie par une deuxième étape de consommation beaucoup plus lente qui peut se prolonger jusqu'à plusieurs centaines d'heures.

L'influence du pH sur la consommation en chlore est variable selon les auteurs. L'étude effectuée par Qualls et Johnson (1983) et citée par Guergazi et Achour (2006) indique que la demande en chlore au cours des premières minutes de réaction dépend peu du pH.

Ce phénomène est expliqué par l'effet antagoniste de la réactivité du chlore (HOCl/ClO^-) et celle des sites réactifs avec le chlore présents sur les substances humiques en fonction de la variation du pH. Noack et Doerr (1978), pour leur part montrent que la demande en chlore augmente sensiblement lorsque le pH varie de 6 à 9,5. Tandis que Reckhow (1984) a montré que pour 72 heures de réaction, la demande en chlore diminue nettement de pH égal 7 à pH égal 12.

Pour la réactivité du chlore vis-à-vis des composés organiques non humiques nous pouvons citer quelques travaux qui ont été réalisés sur les acides aminés et les bases puriques et pyrimidiques.

Compte tenu de leurs structures, les acides aminés, sont potentiellement très réactifs vis-à-vis des oxydants. Les premières étapes de la chloration consistent en la formation successive des intermédiaires N-monochlorés (réaction 11, comme dans le cas des chloramines minérales. La spéciation des acides N-chloro aminés dépend du pH et du rapport N/Cl et N,N-dichlorés (réaction 12)) (Langheld, 1909 cité par Stanbro et Smith, 1979; Conyers et Scully, 1997; Freuze et al, 2004).



Il est important de noter que la chloration des acides aminés conduit à la formation des chloroaminoacides, qui sont des composés relativement instables et qui mènent à la formation d'imines par décarboxylation puis d'aldéhydes ou de nitriles par hydrolyse. Mehrsheikh et al, (2006) ont montré par substitution isotopique que le carbone en C1 de la glycine est quantitativement converti en CO₂ alors que le carbone en C₂ conduit à un mélange de CO₂ et de méthanediol dont la proportion relative dépend du pH.

Stanbro et Smith (1979) observent par exemple la formation d'acétaldéhyde et d'acide pyruvique lors de la chloration de la lysine en milieu basique. Les travaux de Alouini (1987), sur l'oxydation de la valine par l'hypochlorite de sodium montre que la N-chlorovaline conduit à la formation d'isobutyraldéhyde alors que la N,N-dichlorovanille conduit à la formation d'isobutyronitrile.

Dans le même contexte, les chercheurs cités par Benoufella (1989) ont identifié par chloration de la phénylalanine le phénylacétaldéhyde et le phényl-acétonitrile comme produits majeurs d'oxydation. L'acide phénylacétique et le benzaldéhyde sont également obtenus. Tandis que Kanki (1974) a travaillé sur l'oxydation du tryptophane par le chlore. Il a constaté la formation de dérivés de l'indole pouvant aboutir à une polymérisation.

D'après Tréhy et al (1986), la chloration de la tyrosine peut aboutir à des chlorotyrosines qui pourraient ensuite, par clivage de cycle, aboutir à la formation de produits aliphatiques chlorés tels que le chloroforme.

Les travaux de Jadas- Hecart (1989) ont montré que les acides aminés peuvent alors englober au niveau des eaux traitées une part importante des sites consommateurs de chlore. Les résultats publiés par Dossier Berne et al (1994), ont montré que la consommation en chlore pour les acides aminés varie entre 2 à 16 mol Cl₂ consommé / mol acide aminé. Hureïki et Croué (1997) ont de plus mis en évidence la forte réactivité vis-à-vis du chlore de certains acides aminés libres, ils ont montré que leurs demandes en chlore variaient en moyenne de 5 à 7 mg Cl₂/mg C.

En effet, Madigan et al (1997) ont montré dans beaucoup d'applications de la chloration que l'azote est un réactif qui peut exister principalement sous forme N organique. Les composés N organiques peuvent exercer une demande élevée de chlore, diminuer le potentiel de désinfection, interférer dans l'analyse résiduel de chlore et agir comme des précurseurs dans la formation des sous produits de chloration et/ou désinfection.

Les résultats des travaux de Guergazi (2006), Hellal et Achour (2008) sur la chloration de l'aniline, phénylalanine et la tyrosine en eau distillée et dans des eaux minéralisées, ont révélé que les acides aminés restent réactifs vis-à-vis du chlore quelque soit la minéralisation du milieu de dilution et quelque soit la structure de l'acide aminé. Cependant, les potentiels de consommation accusent des variations non négligeables par rapport à ceux en eau distillée.

Les chloramines dérivant de ces acides aminés (alanine, phénylalanine) apparaissent donc comme instables et disparaissent avec un excès de chlore, ce qui rejoint les observations de Kantouch (1971) et Alouini et Seux (1987) qui ont découvert la formation des chloramines ainsi que l'acétaldéhyde dès les plus faibles taux de chloration. Au-delà d'un taux molaire de 2 voire égale 3, il y'a une nette décroissance des chloramines (surtout les monochloramines) qui se combinent avec l'acétaldéhyde pour former l'acétonitrile. Par contre, les chloramines dérivant de la tyrosine sont plus stables, leur dégradation nécessitant de forts taux de chlore.

En eaux minéralisées l'allure des courbes de break-point a été modifiée par rapport à celle observée en eau distillée (Guergazi, 2006). Ceci s'est expliqué par une compétition entre la dégradation des chloramines pour l'apparition du break-point et une substitution électrophile sur le cycle favorisée par la présence du groupement donneur OH⁻.

Lors de la chloration des bases azotées (puriques et pyrimidiques) l'ensemble des travaux qui ont été réalisés par Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) et cités dans leurs bibliographies ont montré la forte réactivité de ces composés organiques azotés vis-à-vis du chlore. Ces fortes réactivités ont été expliquées par la structure aromatique stable de ces composés, ce qui leur donne une grande aptitude aux réactions de substitution. Ils en suggèrent aussi, que les réactions de substitution électrophile sont les plus caractéristiques de la chloration en série aromatique.

En effet, la présence des électrons π délocalisés, fortement polarisables, confère au cycle une réactivité nucléophile, ce qui facilite l'attaque du noyau par le réactif électrophile. Ces travaux sont confirmés par des travaux qui sont essentiellement descriptifs (réactivité, analyses des produits formés) et ne font pratiquement pas l'objet de développement mécanistique. Ils ont montré que la chloration des bases puriques et pyrimidiques testées conduit à la formation de composés de substitution et/ou des quinones et à l'ouverture du cycle aromatique. Toutefois, la majeure fraction de ces produits demeure non identifiée.

En eau minéralisée, la cytosine, la guanine et l'uracile testées par Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) ont prouvé que ces bases azotées restent toujours réactives vis-à-vis du chlore quelle que soit la minéralisation totale et donc la force ionique du milieu de dilution. Cette réactivité est traduite par les fortes demandes en chlore mesurées et qui sont plus importantes que celles obtenus en eau distillée.

Quant au suivi de l'évolution du chlore résiduel, les résultats obtenus par Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) ont montré que la consommation en chlore est totale pour les faibles taux de chloration appliqués, puis elle augmente significativement avec des taux de chloration que ce soit en eaux minéralisées ou en eau distillée. Toutefois, ils ont enregistré l'absence totale du break-point, le chlore résiduel total mesuré dans ce cas est essentiellement sous forme de chloramines organiques stables.

II.4 Utilisation du chlore dans le traitement de l'eau

Le chlore est un produit chimique qui est employé pour désinfecter l'eau avant de la mettre dans le système de distribution. Il est employé pour s'assurer de la qualité de l'eau depuis la source d'eau jusqu'au point de consommation.

Dans les stations de traitement l'étape d'oxydation peut se situer à deux niveaux en préoxydation avant l'étape de clarification et en post oxydation avant distribution des eaux aux consommateurs.

II.4.1 Préoxydation (désinfection primaire)

La préoxydation a pour but :

- Destruction de l'azote ammoniacal
- Destruction des bactéries (action biocide)
- Protéger les stations de traitement contre la poussée des algues
- Le chlore, une fois introduit dans l'eau, neutralise le fer, le manganèse, ou le sulfure d'hydrogène qui peut être présent. S'il reste du chlore (résiduel), il réagira alors avec les matériaux organiques présents, y compris des bactéries (Baylac, 2002; CSNEJ, 2006).

II.4.2 Post Oxydation (désinfection secondaire)

L'eau traitée peut subir une désinfection secondaire au moment où elle quitte l'usine de traitement ou aux points de rechloration répartis sur l'ensemble du réseau de distribution. Cette désinfection sert à introduire et à maintenir une concentration résiduelle de chlore dans le réseau de distribution de l'eau potable. De manière générale, le maintien d'une concentration résiduelle de chlore présente trois grands avantages :

- Elle peut limiter la croissance des biofilms dans le réseau de distribution et les problèmes connexes de goût et d'odeur (White, 1999; Seux, 2002).

- Elle peut offrir une certaine protection en cas de contamination microbienne du réseau de distribution, selon l'ampleur de la contamination et la sensibilité au chlore des microorganismes à l'origine de la contamination.
- Plus important encore, une chute rapide de la concentration de chlore constitue une indication immédiate d'une défaillance du traitement ou d'une brèche dans l'intégrité du réseau de distribution (Seux, 2002 ; Santé Canada, 2002).

Afin de s'assurer que l'eau est suffisamment traitée dans le système de distribution entier, un excès de chlore est habituellement ajouté. Cette quantité est habituellement ajustée pour s'assurer qu'il y a assez de chlore disponible pour réagir complètement à la présence de tous les résidus organiques (CSNEJ, 2006).

La concentration de chlore diminuera avec la distance de la source, jusqu'au point où le niveau de chlore peut devenir inefficace comme désinfectant. La croissance de bactéries se produit dans des systèmes de distribution quand des niveaux de chlore sont très bas. Par conséquent, il est important de s'assurer qu'il y a assez de chlore pour désinfecter efficacement même aux extrémités du système de distribution.

La chloration peut tuer beaucoup de micro-organismes pathogènes (causant une maladie) tels que l'*Escherichia coli*, mais d'autres, comme le *Cryptosporidium* et le *Giardia*, sont très résistantes au chlore et exigent d'autres mesures afin de les enlever correctement (CSNEJ, 2006).

En général, il faut analyser l'eau tous les jours à la sortie de l'usine de traitement pour en déterminer la concentration résiduelle de chlore et la turbidité. Il faut également l'analyser au moins une fois par semaine pour dénombrer les coliformes totaux à des fins de surveillance de l'efficacité opérationnelle, et les bactéries *E. coli* afin de confirmer l'innocuité microbiologique de l'approvisionnement d'eau (Santé Canada, 2003). Aux fins de la numération des coliformes totaux et des bactéries *E. coli*, il faut mesurer les concentrations résiduelles de chlore dans le réseau de distribution au moment de l'échantillonnage pour confirmer qu'elles sont adéquates.

Étant donné les avantages opérationnels de la désinfection secondaire, les opérateurs devraient maintenir une concentration résiduelle de chlore dans l'ensemble du réseau pour obtenir une indication de son intégrité et empêcher la recroissance bactérienne.

II .5 Effets indésirables de la chloration

II.5.1 Goût et odeur

Bien que la chloration puisse aider à atténuer le goût et l'odeur grâce à la réaction du chlore avec les matières organiques et le fer (Connell, 1996), elle peut également produire des goûts et des odeurs de chlore dues à la présence du désinfectant en tant que tel ou d'autres sous-produits chlorés d'oxydation et ou de désinfection formés par la réaction du chlore avec d'autres composés dans l'eau. Ainsi, la réaction du chlore avec certains composés azotés (les acides aminés, l'ammonium, l'urée) présents dans l'eau peut mener à la formation de composés très odorants comme les aldéhydes, les nitriles et certaines chloramines, qui peuvent donner un goût et une odeur de chlore très prononcés, parfois même à de très faibles concentrations.

Les chlorophénols, issus de la réaction du chlore avec des composés phénoliques, peuvent se former dans l'usine de traitement ou le réseau de distribution et transmettre à l'eau leur goût et leur odeur.

Dans le cadre d'une étude du National Toxicology Program (1992) réalisée sur des rongeurs, l'aversion pour le goût du chlore s'est révélée être liée à la dose élevée du chlore introduit (EPA, 1994). L'OMS (2004) a signalé que cette aversion pourrait conduire les populations humaines à dédaigner une source d'eau qui est en fait salubre. Elle a également indiqué qu'une concentration résiduelle de chlore libre de 0,6 à 1,0 mg/l présentait un risque accru d'inacceptation.

Selon EPA (2004), le seuil d'acceptabilité de l'odeur du chlore dans l'eau potable serait de 0,6 mg/l, tandis que selon une étude réalisée par l'OMS, (2004) ce seuil ne serait que de 0,05 à 0,1 mg/l. À l'évidence, les seuils d'acceptabilité du goût et de l'odeur varient considérablement dans la population, selon la sensibilité individuelle.

En contre partie, Peter, (2008) a indiqué qu'il se peut que les problèmes d'odeur soient dus à d'autres composés et ne résultent pas de l'oxydation et ou de la désinfection par le chlore. Bien que les consommateurs puissent signaler un problème d'odeur ou de goût de chlore, ils peuvent avoir confondu le chlore avec les sous-produits chlorés de désinfection (OMS, 2004).

Par conséquent, dans bien des cas, il est difficile d'établir avec exactitude la cause des goûts et des odeurs relevés par les consommateurs à la seule description des propriétés organoleptiques qu'ils ont perçues.

II.5.2 Formation de trihalométhanes

Dans l'usine de traitement et le réseau de distribution de l'eau potable, certaines matières organiques naturelles présentes dans l'eau traitée peuvent réagir avec le chlore pour former des sous-produits chlorés.

Les types et structures de ces sous-produits sont complexes et varient en fonction de la qualité de l'eau et des conditions de traitement (PISC, 2000).

Les sous-produits qu'on trouve le plus souvent dans les eaux chlorées sont les trihalométhanes (THM) et les acides haloacétiques (AHA) ayant une toxicité chroniques tels que les effets mutagènes et cancérogènes (Rook, 1974 ; OMS, 1995, 1999; Santé Canada, 2002; PISC, 2000).

Il faut tout mettre en œuvre pour les maintenir au niveau le plus bas qu'il soit raisonnablement possible d'atteindre sans compromettre l'efficacité de la désinfection. On peut y parvenir à l'aide de stratégies telles que la limitation de la formation des précurseurs et leur élimination, ou l'utilisation de procédés de désinfection autres ou modifiés (PISC, 2000), comme l'optimisation du traitement (Santé Canada, 2002).

II.6 Conclusion

Ce chapitre a eu pour but de présenter les propriétés physico-chimiques du chlore ainsi que son action sur la pollution azotée des eaux naturelles que ce soit organiques ou minérales.

De même, il a eu pour objectif de présenter les avantages et les inconvénients du chlore tout en passant par son utilisation dans la chaîne du traitement des eaux potables, dans lequel nous avons également montré que:

- Le chlore est l'oxydant le plus employé dans le monde et en particulier en Algérie, il est caractérisé par un pouvoir désinfectant élevé et rémanent remarquable.
- L'étape de la chloration pourra se situer à deux niveaux en préoxydation avant l'étape de clarification et/ou en post oxydation avant distribution des eaux aux consommateurs en vue de les désinfecter.
- C'est un oxydant puissant qui réagit avec de nombreux composés organiques ou minéraux en présence des substances humiques, acides aminés et d'autres composés organiques azotés.

En présence d'azote ammoniacal que ce soit libre ou combiné à la matière organique, il conduit à la formation des chloramines minérales et /ou organiques qui sont plus au moins stables et qui se dégradent avec un excès du chlore.

- L'inconvénient majeur de l'utilisation du chlore est la formation de sous produits organohalogénés qui présentent des risques de toxicité à long terme (effet mutagènes et cancérogènes).

Chapitre I

Procédures expérimentales

Chapitre I

Procédures expérimentales

I.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est de présenter globalement les modes opératoires suivis lors de nos essais expérimentaux et au cours desquels il a été nécessaire de :

- Donner une description générale des caractéristiques des composés organiques azotés testés (l'histidine et la caféine).
- Déterminer les caractéristiques physiques et chimiques des milieux de dilutions utilisés.
- Préparer des solutions de composés organiques testés et les méthodes de dosage du chlore résiduel.
- Décrire les essais de chloration et les conditions expérimentales que nous allons adopter (pH, temps de contact, taux de chloration).
- Présenter les éléments minéraux spécifiques dont nous voudrions voir leurs effets vis-à-vis de la chloration de ces composés azotés.

I.2 Caractéristiques générales des composés organiques azotés testés

I.2.1 La caféine

La **caféine** est une méthylxanthine alcaloïde présente dans de nombreux aliments qui agit comme stimulant psychotrope et comme léger diurétique (Maughan et Griffin, 2003). La caféine a été découverte en 1819 par le chimiste allemand Friedrich Ferdinand Runge. Il la nomma « kaffein » en tant que composé chimique du café, qui en français devint caféine.

La caféine est aussi un composé des complexes chimiques insolubles que sont la **guaranine**, la **matéine** et la **théine**, découverts respectivement dans la graine de guarana, le maté et le thé. Toutes ces substances contiennent d'autres alcaloïdes tels que la théophylline et la théobromine, des stimulants cardiaques, et souvent d'autres composés comme des polyphénols qui peuvent former des complexes insolubles avec la caféine (Harbowy et Graham, 1998, Lovett, 2005).

La caféine se retrouve en quantités variables dans les graines, les feuilles et les fruits de différentes plantes où elle agit comme pesticide naturel, paralysant ou tuant les insectes qui s'en nourrissent. Elle est le plus couramment consommée dans des infusions extraites de la graine du caféier et des feuilles du théier, de même que dans plusieurs aliments et boissons contenant des produits dérivés de la noix de Kola. Parmi les autres sources, on trouve les feuilles de maté et les graines de guarana.

Chez l'homme, la caféine agit comme stimulant du système nerveux central et du système cardio-vasculaire, diminuant la somnolence et augmentant l'attention temporairement. Des boissons contenant de la caféine telles que le café, le thé, les sodas et les boissons énergisantes sont très populaires. De ce fait, la caféine est la substance psychoactive la plus consommée au monde, mais à la différence d'autres substances psychoactives, elle est légale.

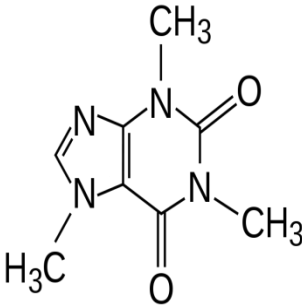
Du fait de sa large utilisation dans les denrées alimentaires, boissons et médicaments, la caféine a été détectée dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines, dans les effluents d'eaux usées domestiques à des concentrations plus aux moins importantes (Mohapatra et al, 2006).

I.2.1.1 Propriétés physico-chimiques de la caféine

La caféine — $C_8H_{10}N_4O_2$, ou 1,3,7-triméthylxanthine ou encore 1,3,7-triméthyl-1H-purine-2,6-dione, est une molécule de la famille des méthylxanthines, qui comprend également la théophylline et la théobromine. Sous sa forme pure, elle consiste en une poudre blanche d'un goût extrêmement amer. Elle est modérément soluble dans l'eau et les solvants organiques. A haute température, la solubilité de la caféine dans l'eau augmente.

La caféine, stable dans les milieux relativement acide et basique, est une base faible et peut réagir avec des acides pour donner des sels. Cependant dans une solution aqueuse normale, elle n'est pas ionisée. Dissoute, elle peut être présente sous forme de dimères ainsi que de polymères. La caféine est une substance absorbante dans l'UV avec un maximum à la longueur d'onde de 274 nm. Le tableau 6 regroupe quelques propriétés chimiques et physiques de la caféine (Brittain et Pranker, 2007).

Tableau 6 : Quelques propriétés chimiques et physiques de la caféine (Brittain et Pranker, 2007).

| Structure | Propriétés chimiques | Propriétés physiques |
|---|--|--|
|  | <p>Formule brute : $C_8H_{10}N_4O_2$</p> <p>Masse molaire : $194,1906 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$</p> <p>pKa : - 0,13 à 1,22</p> | <p>T° fusion 227 à 228 °C(anhydre) 234 à 236,5 °C (monohydratée)</p> <p>T° ébullition 178 °C</p> <p>Solubilité 21,7 g·l⁻¹ (eau, 25 °C) 180 g·l⁻¹ (eau,80 °C) 670 g·l⁻¹ (eau,100 °C)</p> <p>Masse volumique 1,23 à 18 °C</p> |

I.2.2 L'histidine

L'**histidine (His)** est un des 20 acides aminés remplis des fonctions importantes dans la structure et la fonction des protéines codées génétiquement dans l'ADN. D'un point de vue nutritionnel, l'histidine est considérée chez l'homme comme un acide aminé essentiel (pour les nourrissons). Sa chaîne latérale a un caractère basique et comporte un cycle imidazole.

On trouve par exemple une histidine comme ligand axial du fer dans la myoglobine et l'hémoglobine et deux histidines dans la complexation du Zinc présent dans la collagénase, une protéase qui dégrade le collagène.

I.2.2.1 Propriétés physico-chimiques de l'histidine

Le noyau imidazole de l'histidine dispose d'un atome d'azote pouvant capter un proton, avec un pKa proche de la neutralité (pKa~6,8) et donc des conditions physiologiques. Cette propriété est cruciale pour la fonction de certaines protéines:

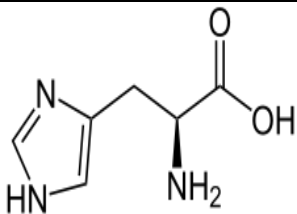
- Elle permet à certains résidus d'histidine présents dans les sites actifs d'enzymes d'intervenir dans des réactions de transfert de proton, dans les conditions physiologiques du cytoplasme (pH~7).

- Dans l'hémoglobine, les histidines présentes dans la protéine participent au maintien du pH sanguin, en agissant comme molécule tampon.

L'azote du cycle imidazole des histidines peut également former des liaisons de coordination avec des ions métalliques comme Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} ou Ni^{2+} . Ces liaisons sont importantes pour la fixation de ces ions dans des métalloprotéines, où la complexation du métal est requise pour l'activité de la protéine.

Parallèlement à la caféine, l'histidine est une substance absorbant dans l'UV avec un maximum à la longueur d'onde de 280 nm. Quelques propriétés chimiques et physiques de l'histidine sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Quelques propriétés chimiques et physiques de l'histidine

| Structure | Propriétés chimiques | Propriétés physiques |
|---|--|--|
|  | Formule brute : $C_6H_9N_3O_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ Masse molaire : $209.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pKa : 1,70 6,04 9,09 pH isoélectrique 7,59 | T° fusion : $287 \text{ }^\circ\text{C}$ |

I.3. Préparation des solutions

I.3.1. Préparation des solutions de composés organiques azotés

Les solutions synthétiques des composés organiques azotés testés sont préparées par dissolution de 100 mg/l de l'histidine et 10g/l de caféine dans l'eau distillée ou dans les eaux minéralisées. Cette solution mère correspond à une concentration molaire de $4,710^{-4}$ mole/l pour l'histidine et de 5.110^{-2} mol/l pour la caféine.

Nos expériences ont d'abord été conduites en eau distillée et en eaux minéralisées seules puis enrichies par les sels minéraux spécifiques.

I.3.2 Caractéristiques des milieux de dilutions

a) Eau distillée

Nos expériences ont d'abord été conduites en eau distillée qui est caractérisée par une conductivité allant de 5 et 6 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH variant entre 5,6 et 6,7.

En ce qui concerne l'incidence de la présence des éléments minéraux spécifiques au cours de la chloration de l'histidine et de la caféine en eau distillée, les éléments minéraux testés sont à base de manganèse, fer et bromures (tableau 8). La solution mère de chacun de ces éléments est préparée à une concentration de 20 mg/l.

Tableau 8: Les éléments minéraux utilisés

| Eléments minéraux | Teneur mg/l | Nature du sel | Structure du sel |
|-------------------|-------------|-----------------------|------------------|
| Manganèse | 0 à 2 | Chlorure de manganèse | MnCl_2 |
| Fer | 0 à 2 | Sulfate de fer | FeSO_4 |
| Brome | 0 à 2 | Bromure de potassium | KBr |

b) Eaux souterraines

Afin d'apprécier l'incidence de la minéralisation totale sur l'oxydation des composés organiques azotés étudiés par le chlore ainsi que l'évolution des chloramines et différents autres paramètres réactionnels dans les différents milieux de dilution choisis selon des conditions opératoires bien définies. Nous avons choisi de travailler sur quatre eaux de minéralisations différentes, toutes ces eaux sont destinées à la consommation. Elles sont exemptes initialement de toute trace de la matière organique et de chlore résiduel.

Les eaux minéralisées sont :

- Une eau commercialisée moyennement minéralisée provenant de la région de Ain souda de la wilaya de Guelma.
- Deux eaux de forage relativement minéralisées, une eau qui provient de la région de Drauh (sud Est de la ville de Biskra) et l'autre de la région El Kantara (Nort- Est de la ville de Biskra) .

- Une eau fortement minéralisée, c'est une eau de robinet de l'université de Biskra El alia.) Nort- Est de la ville de Biskra.

Les caractéristiques physico chimiques de ces eaux sont déterminées au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) selon les méthodes d'analyses standard cités par Rodier (1996) et qui sont résumées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées testées.

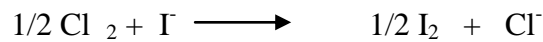
| Eau de dilution Paramètres | Eau d'Elkantara | Eau de biskra El-Alia | Eau Drouh | Ain souda |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------------|-----------|-----------|
| pH | 8.2 | 7 | 7.9 | 7,3 |
| Température(c°) | 19 | 20 | 19 | 21 |
| Conductivité (µs/cm) | 1076 | 2680 | 821 | 307 |
| TAC (F°) | 11.6 | 13.2 | 9.5 | 10.8 |
| TH (F°) | 105 | 95 | 65 | 30 |
| Cl ⁻ (mg/l) | 67,49 | 865,54 | 89,33 | 37,7 |
| SO ₄ ²⁻ (mg/l) | 8 30 | 520 | 87 | 30 |
| Ca ⁺² (mg/l) | 209.6 | 184 | 120 | 62.4 |
| Na ⁺ (mg/l) | 1.6 | 10.32 | 1.8 | 0.304 |
| K ⁺ (mg/l) | 3.4 | 10.32 | 3.4 | 0.59 |
| Fe (mg/l) | 0.1 | 0.06 | 0.09 | 0.06 |
| Mn ⁺² (mg/l) | 5.5 | 02 | 01 | 01 |
| Br(mg/l) | 0.13 | 0.01 | 0.01 | 0.00 |
| NH ₄ (mg/l) | 0.13 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |

I.3.3 Solution du chlore actif

Le chlore est utilisé sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO (eau de javel) de 30° à 45° degré chlorométriques dilué dans l'eau distillée. Avant utilisation, cette solution est ramenée a pH =7 à 8 par l'ajout d'acide chlorhydrique concentré. Le chlore actif est donc présent sous forme d'un mélange d'acide hypochloreux HClO est d'ion hypochlorites ClO⁻ . Son titre exact en g/l est régulièrement vérifié avant chaque série d'essais par la méthode iodométrique (Rodier,1996) à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ . 5H₂O à N/10. Il est important de signaler que la solution d'eau de javel est conservée à l'abri de la lumière pour éviter la décomposition du chlore.

I.4 Méthodes de dosage**I.4.1 Dosage du chlore résiduel**

Le chlore résiduel est déterminé par la méthode iodométrique, c'est une méthode de base pour la détermination des teneurs en chlore des eaux et des extraits de javel, elle est aussi convenable pour mesurer les concentrations en chlore total supérieures à 1 mg/l. Le chlore libre et le chlore combiné déplacent l'iode des iodures :



Cette méthode est basée sur l'oxydation non sélective des iodures en iode. L'iode ainsi formé est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) jusqu'à décoloration de la solution. Parfois on utilise un indicateur d'oxydoréduction (amidon) afin de mettre en évidence la fin de la réaction (Doré, 1989).

Cette méthode implique un pH acide qui permet le dosage du chlore sous forme Cl_2 . Les résultats correspondent à des équivalents oxydants (HOCl et ClO^-) que l'on exprime en mg/l. Le chlore résiduel est donné par :

$$\text{Cl}_{2\text{resid}} \text{ mg/l} = \frac{N_1 V_1 \times 35,510^3}{V_2}$$

$\text{Cl}_{2\text{resid}}$: Chlore résiduel (mg/l)

N_1 : Normalité de thiosulfate de sodium

V_1 : Volume de thiosulfate de sodium versé en ml.

V_2 : Volume de la prise d'essais (10ml).

I.4.2 Dosage des chloramines

- Le dosage des chloramines est effectué par un photomètre du type «HANNA C 200 Multiparameter ion specific meter », elles sont déduites par la différence entre le chlore résiduel total et le chlore libre.

Il est important de signaler, que nous avons pu enregistrer les chloramines résultant de la chloration en eau distillée de l'histidine et de la caféine. Par contre en eaux minéralisées nous n'avons pas pu mesurer ces dernières à cause des interférences qui sont dues à la présence dans ces eaux des chlorures ainsi que la présence des bromures, des fluorures et les formes oxydées de manganèse.

I.4.3 Suivi de l'aromaticité

L'évolution de l'aromaticité de la caféine et de l'histidine est suivie par la mesure de l'absorbance en ultra violet dans les différents milieux de dilution que nous avons testés. Le spectrophotomètre utilisé est de type (JENWAY 6305 UV/Visible) à une longueur d'onde de 280 nm pour l'histidine et 274 nm pour la caféine.

L'abattement de l'aromaticité (Abatt %) est évaluée par la formule suivante :

$$\text{Abatt \%} = \frac{\text{Abs}_0 - \text{abs}_{\text{fin}}}{\text{Abs}_0} \times 100$$

Abs₀ et abs_{fin} représentent respectivement les absorbances initiales et finales en UV.

I.4.4. Analyses physico-chimique des eaux utilisées

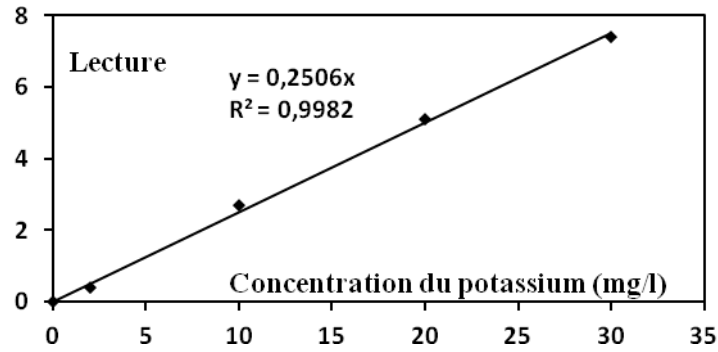
Les paramètres physico-chimiques des eaux de dilution sont déterminés par les méthodes standards d'analyse (Rodier 1996), ou par les méthodes décrites par les catalogues de l'appareillage utilisés.

- **Température** : Chaque jour et avant de commencer les manipulations on doit mesurer la température de l'eau à traiter à l'aide d'un thermomètre gradué à 1/10.
- **Le pH** : Est mesuré par un pH - mètre de type (HANNA pH 211). Avant chaque essai, on étalonne le pH-mètre avec des solutions tampons de pH 4,01 et 9.18.
- **La conductivité** : a été mesurée par un conductimètre électrique de type «WEILHEIM.LF90».

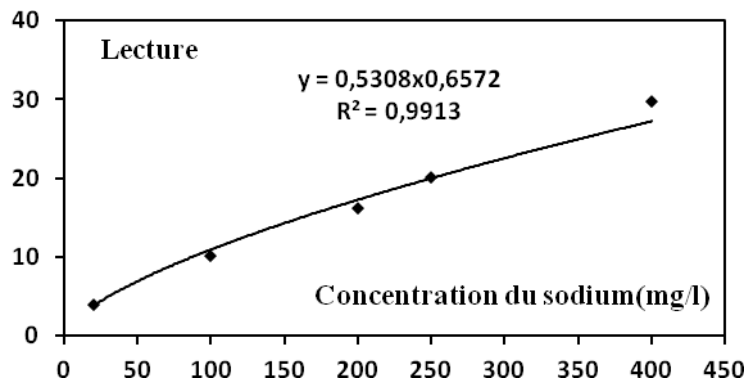
- **Le titre hydrotimétrique TH :** La dureté totale est la somme des concentrations des ions Ca^{+2} et Mg^{+2} . Le titre hydrotimétrique TH est déterminé par complexométrie à l'EDTA en présence de noir Eriochrome T comme indicateur dans un milieu alcalin tamponné à $\text{pH} = 10$.
- **Titre alcalimétrique complet (TAC) :** Le procédé expérimental consiste à additionner quelques gouttes (2 à 3) de méthylorange à notre échantillon d'eau puis titré à l'aide d'acide sulfurique jusqu'au virage jaune orange. Le TAC exprimé en milliéquivalents par litre ou en degrés français (Rodier 1996).
- **Dosage de calcium :** Le dosage de calcium Ca^{+2} est effectué par complexométrie à l'EDTA en présence de murexide. La teneur en magnésium est déduite de la différence entre la dureté totale et la dureté calcique.
- **Le dosage des éléments SO_4^{2-} :** Le dosage a été effectué par un photomètre de type «PALINTEST PHOTOMETR5000».
- **Le dosage de Mn^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ :** a été effectué par un photomètre du type «HANNA C 200 Multiparameter ion specific meter ».
- **Le dosage de chlorures :** est réalisé par le titrage avec le nitrate d'argent (AgNO_3) en présence de chromate de potassium jusqu'à apparition d'une coloration rouge brique (méthode de Mohr).
- **Le dosage du sodium Na^+ et du potassium K^+ :** est réalisé par un photomètre à émission de flamme de type «JENWAY PFP7». Afin d'effectuer le dosage du sodium et du potassium nous avons procédé à l'étalonnage de l'appareil. Les solutions étalons sont préparées par dilution d'une solution mère de NaCl à 1000 mg/l de Na et une solution mère de KCl à 100 mg/l. Les résultats des tableaux 10 et 11 et les figures 10 et 11 présentent un exemple des lectures.

Tableau 10: Données de la courbe d'étalonnage du potassium

| | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| Concentration mg/l | 2 | 10 | 20 | 30 |
| lecture | 0,4 | 2,7 | 5,1 | 7,4 |

**Figure 10 :** Courbe d'étalonnage du potassium**Tableau11:** Données de la courbe d'étalonnage de sodium

| | | | | | |
|--------------------|-----|------|------|------|------|
| Concentration mg/l | 20 | 100 | 200 | 250 | 400 |
| lecture | 4,0 | 10,1 | 16,2 | 20,1 | 29,7 |

**Figure 11 :** Courbe d'étalonnage du sodium

I.4.5 Description des essais de chloration

Tous les essais de chloration ont été réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée et en eaux minéralisées préparées à une concentration de 10^{-5} mol/l pour l'histidine et de 10^{-4} mol/l pour la caféine dans des fioles de 100 ml à une température ambiante. La chloration est effectuée par ajout de micro volumes d'eau de javel diluée au 1/10 ou au 1/100. Pour éviter la photochimie les échantillons chlorés sont préparés et maintenus à l'obscurité.

Le chlore consommé est déterminé par la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré par iodométrie.

Les conditions de la chloration de l'histidine et de la caféine sont comme suit.

- Taux de chloration $r = 0$ à 20 , ce rapport est défini comme le nombre de moles de chlore introduit par le nombre de mole de composé que ce soit l'histidine ou la caféine.
- Le pH varie entre $4,7$ et 9 , en eau distillée nous avons utilisé des solutions tampons (les tampons phosphates pour avoir les pH de 4 et 7 et le borate pour le pH égal à 9). Tandis que, en eaux minéralisées l'ajustement du pH est effectué par l'acide chlorhydrique $0,1N$ pour avoir le pH de 4 et 7 et avec l'hydroxyde de sodium trois à cinq fois normal pour avoir le pH égal à 9 .
- Le temps de contacts varie entre 0 à 24 heures .
- Le milieu de dilution des composés azotés choisis de minéralisation variable.

Afin de mener à bien notre étude différentes étapes ont été également déterminées que ce soit la chloration est effectuée en eau distillée ou en eaux minéralisées et selon des conditions expérimentales bien contrôlées. Ces étapes sont :

- Détermination du potentiel de consommation en chlore à pH égal à $4, 7$ et 9 .
- Suivi de l'évolution de la consommation en chlore en fonction du temps de contact.

- Suivi de l'évolution des chloramines en fonction de la variation des doses de chlore introduit.

Il est important de signaler que dans cette étape et en particulier en eau distillée nous avons pu enregistrer l'évolution des monochloramines et dichloramines en fonction de l'évolution du chlore introduit. Par contre en eaux minéralisées, nous n'avons pas pu enregistrer les chloramines (mono et di), vu la présence des chlorures et nitrates dans les milieux de dilutions qui interfèrent sur la méthode de mesure.

- Incidence de la présence des éléments minéraux spécifiques fer, bromures et manganèse sur la chloration de l'histidine et de la caféine.

I.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter d'une part, une description générale sur les composés organiques azotés testés (histidine et caféine). La procédure expérimentale suivie pour la réalisation de nos essais en laboratoire. De même, les milieux de dilution ont été également décrits avec leurs principales caractéristiques physiques et chimiques.

D'autre part, nous avons décrit les différentes méthodes analytiques de dosage du chlore et les caractéristiques des milieux de dilution.

En fin, nous avons présenté les différentes étapes de la chloration de l'histidine et de la caféine intervenant dans les essais expérimentaux.

Chapitre II

Chloration de l'histidine et de la caféine en eau distillée

Chapitre II

Chloration de l'histidine et de la caféine en eau distillée

II.1. Introduction

L'objectif global de ce chapitre est d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité de chlore vis-à-vis de deux composés azotés, à savoir l'histidine et la caféine. Nous allons donc, dans un premier temps observer l'évolution de la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en fonction de différents paramètres réactionnels tels que le taux de chlore introduit fixe et variable, l'effet du pH et du temps de contact. Notons que l'histidine et la caféine sont dissoutes en eau distillée.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'effet du fer, bromures et manganèse sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine.

Pour mener à bien notre étude, l'ensemble des résultats obtenus seront également comparés et confirmés par la bibliographie.

II.2. Résultats et discussions

II.2.1. Effet du taux de chloration sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eau distillée

II.2.1.1. Effet du taux fixe du chlore sur les potentiels de consommation en chlore de l'histidine et de la caféine

La chloration de l'histidine et de la caféine a été réalisée à température ambiante inférieure à 20°C, par ajout de micro volume de chlore à 100 ml de solution synthétique de composés organiques azotés (histidine et caféine) caractérisée par un pH égal à 7 (tampon phosphaté). Les fioles contenant la solution chlorée sont maintenues à l'obscurité pour un temps de réaction égal à 24 heures. Les potentiels de consommation en chlore ou demandes en chlores sont déterminés pour un taux de chlore fixe introduit exprimé par un rapport molaire $r = 20$. Ce rapport correspond à une dose de chlore égale à 146,28 mg/l pour la caféine est de 66,74mg/l pour l'histidine.

Les potentiels de consommation en chlore sont déduits de la mesure du chlore résiduel en solution et représentent le nombre de moles de chlore consommé par mole de composé initial (histidine ou caféine).

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le tableau 12 montrent que les potentiels de consommation en chlore pour l'histidine et la caféine sont très élevés et que 32,50% et 60,65% du chlore introduit à été consommé respectivement par la caféine et l'histidine. Ce qui témoigne d'une forte réactivité de ces composés vis-à-vis du chlore.

Tableau 12 : Potentiels de consommation de l'histidine et de la caféine en eaudistillée
r= 20 ; pH= 7 ; Temps = 24 heures

| composés organiques azotés | Concentration mol/l | P.P.C (molCl ₂ /mol de composé) |
|----------------------------|----------------------|--|
| Histidine | 4,710 ⁻⁵ | 12,13 |
| Caféine | 1,0310 ⁻⁴ | 6,50 |

Ceci a été vérifié par Gould et Hay (1982) et Hureiki et al (1994), qui ont montré que la chloration des composés organiques azotés tels que la caféine et l'histidine aboutissent à des demandes en chlore importantes, du fait de leurs structures aromatiques stables comportant des électrons π délocalisés, fortement polarisables et qui confèrent au cycle une réactivité nucléophile, ce qui facilite l'attaque du noyau par des réactifs électrophiles. Ceci rejoint également la théorie avancée par certains auteurs (De laet et al, 1982) qui suggèrent que la présence de tels groupements (OH ou NR₂) sur le cycle aromatique du type phénol favorise la délocalisation des électrons de substitution et par suite l'augmentation de la densité électronique, ce qui induit ainsi une augmentation de la vitesse de réaction de la molécule organique par le chlore.

Il est important de signaler que les travaux publiés par De laet et al (2009) ont montré que l'histidine présente une forte demande en chlore (12 mol.mol⁻¹), cette réactivité a été traduite par la formation des chloramines très stables, des aldéhydes et des nitriles. Ils ont mis aussi en évidence dans leurs travaux, que la chloration de l'histidine a conduit à une production significative de TOX (606 $\mu\text{g Cl}^- \cdot \text{mg}^{-1} \text{ C}$). L'ensemble de ses résultats sont en

accord avec les travaux de Hureiki et al (1994) qui ont souligné la forte réactivité du chlore vis-à-vis de quelques acides aminés libres en particulier l'histidine et ils ont montré que cette réactivité est accompagnée par la formation d'un potentiel non négligeable de trihalométhanes (PFTHM) et des composés organohalogénés totaux élevés (PFTOX).

Dans le même contexte Li et Blatchey (2007) ont indiqué qu'au cours de la chloration de l'histidine ($[Histidine]_0 = 18 \mu\text{M}$, $[Chlore]_0 = 144 \mu\text{M}$, tampon bicarbonates $\text{pH} = 7,5$, temps de contact = 96 h), les principaux sous-produits volatils formés sont : le dichloroacétonitrile et le chlorure de cyanogène. Ces auteurs soulignent que le dichloroacétonitrile peut représenter de 50 à 80 % de la réponse équivalente à la dichloramine obtenue par le dosage DPD (méthode titrimétrique au sulfate de fer (II) et d'ammonium).

En ce qui concerne la réaction entre la caféine et le chlore, elle a été très peu étudiée, les seuls travaux de Gould et Hay (1982) et Doré (1989) ont montré que la caféine présente une réactivité importante vis-à-vis du chlore et que cette réactivité a conduit à la formation de 8-chlorocaféine.

Cependant, nous pouvons comparer nos résultats avec ceux qui ont été obtenus par Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) sur la chloration des composés organiques azotés à structures hétérocycliques tels que les bases puriques et pyrimidiques (guanine, cytosine et uracile) dont les essais ont été réalisés dans des conditions expérimentales très proches (pH voisin à la neutralité, temps de contact de 24 heures, une concentration molaire de composés azotés de l'ordre de 10^{-4} mole/l et un rapport du chlore introduit de 20 mol/mol). Ces chercheurs ont pu montrer que les bases puriques et pyrimidiques consomment plus de 13 mol/mol de chlore. Ils ont également mis en évidence que la chloration des composés organiques complexes que se soient à structures hétérocycliques ou à plusieurs noyaux aromatiques ayant plusieurs substituants devient plus compliquée par rapport aux composés monocycliques monosubstitués.

Il paraît important de signaler que l'ensemble de nos résultats (tableau 12) pourraient être confirmés par les travaux de Trehy et al (1986), Doré (1989), Masuda et al (2001), Shang et al (2000), Suzuki et al (2002) qui ont découvert que les composés organiques

hétérocycliques azotés sont très réactives vis-à-vis du chlore, cette réactivité est accentuée par :

- Les doublets libres de la liaison (non partagés) de l'azote qui est à l'origine de l'attaque électrophile de la molécule de chlore.
- La présence d'un cycle aromatique activé par un groupement donneur d'électron (NH₂) pourrait expliquer leurs fortes réactivités vis-à-vis du chlore.
- Le couple d'électrons libres de l'atome d'azote de ce substituant augmente la densité électronique du noyau, exalte sa réactivité et dirige les substitutions principalement vers les positions ortho et para.

Sachant que le mécanisme des réactions de substitution décrits par (Lalande et Le Meur, 1997) et cités dans les travaux de Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) suit trois étapes :

1. Formation de l'électrophile à partir du réactif
2. Formation d'un intermédiaire réactionnel qui résulte d'une réaction d'addition électrophile entre l'électrophile et le composé aromatique.
3. Obtention des produits de substitution.

Dans la même concordance, l'enregistrement de l'absorbance en UV aux longueurs d'ondes optima de 274 nm et 280 nm respectivement pour la caféine et l'histidine, nous a permis de constater une diminution de l'absorbance dans le cas de la caféine (tableau 13), cette diminution nous renseigne sur la dégradation de l'aromaticité et formation des composés aliphatiques dus probablement à la rupture de l'hétérocycle. Cette rupture est accompagnée par un pourcentage d'abattement de l'aromaticité de l'ordre de 92,23% . Alors que, dans le cas de l'histidine nous remarquons une augmentation de ce paramètre. Cette augmentation est de 86,207 % (tableau 13). Cette augmentation pourrait être due à la formation de composés absorbant plus fortement à la longueur d'onde adoptée (280 nm). Ce qui est probablement des produits d'oxydation aromatiques chlorés ou de forme quinonique.

Il est important de dire que, nos résultats sont comparables à ceux obtenus par Bacha et al (2006) au cours de chloration des bases puriques (guanine) et pyrimidiques (uracile et cytosine) ou elle a enregistré un abattement pour les composés pyrimidiques (39,36% pour la

cytosine et de 80,83% pour l'uracile) et une augmentation pour les purines (26,27% pour la guanine).

Tableau 13 : Evolution de l'aromaticité pour la caféine et de l'histidine en eau distillée

[His] = $4,710^{-5}$ mole/l ; [Caf] = $1,0310^{-4}$ mole/l; r= 20 ; pH= 7 ; Temps = 24 heures

| composés organiques azotés | Histidine $\lambda = 280$ nm | Caféine $\lambda = 274$ nm |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Ab (avant ajout du chlore) | 0,008 | 1,377 |
| Ab (après ajout du chlore) | 0,058 | 0,127 |
| Evolution de l'aromaticité | 86,207% (Augmentation) | 92,23% (Abattement) |

II.2.1.2. Effet de la variation du taux du chlore sur la chloration de l'histidine et de la caféine en eau distillée

Pour apprécier l'effet du taux de chloration sur la réactivité de l'histidine et de la caféine vis-à-vis du chlore, nous avons préparé dans une série de fioles contenant la solution synthétique de l'histidine $4,710^{-4}$ mol/l et de la caféine $1,0310^{-5}$ mol/l. Nous ajoutons des doses croissantes de chlore actif allant de 0 à 60 mg/l, une agitation des échantillons est assurée. Après un temps de contact de 1 heure, nous avons procédé au dosage du chlore résiduel total par la méthode iodométrique (Cf chapitre I, partie expérimentale). Le dosage du chlore libre est effectué par la méthode colorimétrique grâce à un photomètre du type «HANNA C 200 Multiparameter ion specific meter ». Tandis que les chloramines sont déduites par la différence entre le chlore résiduel total et le chlore libre.

Les résultats obtenus sont rapportés sur les courbes de la figure 12, ces courbes présentent l'évolution du chlore résiduel total, du chlore libre et les chloramines en fonction du chlore introduit.

Les courbes qui présentent l'évolution du chlore résiduel sont comparées à la courbe théorique connue dans le domaine du traitement des eaux sous la dénomination des courbes de break- point. Ce paramètre présente deux zones assez distinctes quelque soit

l'augmentation de la dose du chlore qui nous avons introduit et l'absence du break point et/ou point critique.

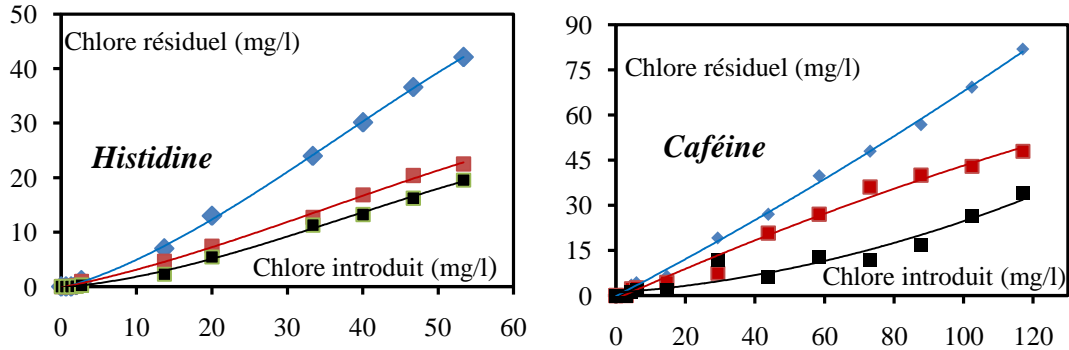


Figure 12 : Evolution du chlore résiduel au cours de la chloration de la caféine et de l'histidine en fonction de la variation de la dose de chlore introduit
 $[\text{His}] = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$; $[\text{Caf}] = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$; Temps = 1 heure ;

— Chlore résiduel total ; — Chlore libre ; — Chloramines

Zone I : Pour des taux de chloration compris entre 0 et 1,33 mg/l pour l'histidine et 0 et 4,388 mg/l pour la caféine ces taux correspondent à un rapport molaire $r \leq 0,6 \text{ mol/mol}$, tout le chlore introduit est consommé par les deux composés testés. Cette zone montre d'une part, la grande réactivité du chlore vis-à-vis de ces deux composés hétérocycliques. D'autre part, elle montre que pour des faibles taux de chlore, la réaction est très rapide et peut conduire à la formation de divers produits de substitution ou d'oxydation avant la formation des chloramines.

Notre résultat est comparable à ceux obtenus par Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) au cours de la chloration des bases puriques et pyrimidiques.

Zone II : C'est la zone de formation des chloramines. Cette zone est caractérisée par des taux de chlore allant 1,33 à 53,49 pour l'histidine et de 4,388 à 117,008 mg/l pour la caféine (*ces concentrations sont équivalent à $r = 16 \text{ mol/mol}$*). Dans cette zone, nous enregistrons une augmentation régulière du chlore résiduel au fur et à mesure que le chlore introduit augmente aussi bien pour l'histidine que pour la caféine.

Cependant, cette courbe nous a permis de constater l'absence totale du break-point ou point de rupture qui correspond à la dégradation des chloramines, ces courbes pourraient indiquer que les chloramines formées pourraient être essentiellement organiques. Ceci, nous a permis de dire que les chloramines qui sont formées sont très rigides, elles nécessitent un temps de contact peut être assez long pour qu'on puisse atteindre le stade de leur destruction contrairement à l'azote ammoniacal.

Rappelons qu'en présence d'azote ammoniacal, le chlore réagit rapidement et forme des chloramines avec des taux de chlore suffisamment élevés ou le break point de 7,6 est apparu pendant 1 heure de réaction.

Parallèlement à l'évolution du chlore résiduel total, les courbes de la figure 12 permettent d'illustrer l'évolution des chloramines en fonction du chlore introduit. Notons que ces chloramines sont déduites de la différence entre le chlore résiduel total et le chlore libre et que la méthode de dosage adoptée est la méthode colorimétrique. Celle-ci ne permet pas de différencier entre les chloramines organiques et inorganiques et même entre les mono et les di chloramines. Toutefois, il y'aurait absence des chloramines inorganiques puisque le milieu de dilution que nous avons utilisé ne contient pas de l'azote ammoniacal (eau distillée exempte de toute trace de matière minérale et/ou organique).

A travers nos résultats (figure 12), nous pouvons observer que la concentration du chlore libre et des chloramines augmente avec l'augmentation du taux de chloration. Ceci pourrait peut être justifier l'absence du break point et que les chloramines qui sont formées sont très stables quelque soit le taux de chlore introduit.

De plus, l'allure des courbes (figures 12) montrent que la quantité des chloramines formées par chloration de la caféine est en concentration assez importante que celui de l'histidine.

Il est important de signaler que l'ensemble de nos résultats pourraient être justifié par les travaux de Alouini et Seux (1988) qui ont montré que le chlore réagit en quelques minutes avec la créatinine pour donner, en fonction du rapport molaire, la mono et la dichlorocréatinine en milieu neutre ou légèrement alcalin ($\text{pH} = 8$). Si le pH est inférieur à 6,

la trichlorocréatinine est également obtenue pour $r > 2$. Ces dérivés sont stables en milieu faiblement acide, mais ils se dégradent lentement (50% après 4 jours) sous l'effet d'un excès de chlore. En milieu neutre, ou à des pH plus élevés, les chlorocréatinines subissent des réactions d'hydrolyse qui conduisent, lorsque $r = 1$, à la régénération de créatinine et, par ouverture du cycle, à la formation de monochlorocréatine. Celle-ci s'hydrolyse à son tour pour former de la créatine. L'augmentation du rapport molaire r favorise la production des chlorocréatines qui se dégradent lentement en donnant du dioxyde de carbone et des chloramines minérales. L'addition de chlore sur la double liaison carbone azote est également observée, mais, en raison de sa vitesse plus lente que celle des réactions de substitution, la formation de chloro-1-méthylhydantoïne reste un fait marginal.

De même, Shang et al (2000) lors de la chloration de certains composés organiques azotés y compris des bases nucléiques, ces études ont indiqué l'absence du break-point lorsque l'uracile, la cytosine et la guanine ont subi un traitement à des taux de chloration croissants et ils ont souligné que la concentration des chloramines (mono et dichloramines) augmente avec l'augmentation du chlore introduit.

De plus les travaux de (Gould et Hay, 1982 ; Gillian et al, 1988) cités par l'étude de Bacha et al (2006) concernant la chloration de la cytosine en eau distillée et à pH neutre ont montré que la concentration du chlore résiduel combiné augmente graduellement avec le taux de chloration et la fraction importante du chlore consommé est transformée en chloramines organiques qui peuvent durer plus de deux semaines pour se dégrader.

II.2.2. Effet du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eau distillée

L'incidence du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine a été déterminée pour un rapport molaire du chlore égal à $r = 20$ de telle façon à satisfaire au maximum la demande en chlore et de trois pH différents (pH = 4, 7 et 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 normales (pH = 7) ou anormales (pH acide ou basique) et pour qu'on puisse comparer nos résultats avec ceux de la bibliographie.

Il est nécessaire de signaler que l'ajustement du pH dans l'eau distillée est effectuée par des solutions tampons commerciales tels que, les tampons phosphates pour avoir le pH de 4 et 7 et le borate pour le pH égal à 9.

II.2.2.1. Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore de l'histidine et de la caféine en eau distillée

Après un temps de contact de 24 heures et sous les conditions expérimentales précitées et à température ambiante, les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le tableau 14 et sont également exprimés en moles de chlore consommé par mole de composé de la caféine et de l'histidine. Ceux-ci indiquent que les potentiels de consommation en chlore sont importants pour les deux composés azotés testés quelque soit le pH du milieu. Toute fois, une augmentation est enregistrée en passant du pH = basique à pH = acide aussi bien pour l'histidine que pour la caféine.

Tableau 14 : Potentiels de consommation en chlore pour l'histidine et la caféine en fonction de la variation du pH
 $r = 20$; Temps de chloration = 24 heures ; $[\text{His}] = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $[\text{Caf}] = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

| Composés pH | Histidine | Caféine |
|----------------|-----------|---------|
| 4 | 13,08 | 8,10 |
| 7 | 12,13 | 6,50 |
| 9 | 10,42 | 5,97 |

Cependant, les résultats présentés dans le tableau 14 montrent que pour l'histidine et la caféine les fortes demandes en chlore sont obtenues pour des pH acides. Ces fortes demandes en chlore peuvent être expliquées par la présence des acides hypochloreux non dissociés qui existent lorsque le pH est de 4. Ceci pourrait être interprété comme l'ont suggéré différents auteurs (Croué, 1987 ; Doré, 1989 ; Jadas Hecat, 1989) et cité dans les travaux de Merlet (1986) et de Guergazi (1998, 2006), par le fait que la molécule étant polarisée $\text{HO}^{\delta-} - \text{Cl}^{\delta+}$, elle peut subir une rupture hétérolytique et libérer l'entité $\text{Cl}^{\delta+}$ électrophile très réactive vis-à-vis des sites nucléophiles, en particulier les structures aromatiques de type phénolique qui possèdent des groupements donneurs d'électrons.

En milieu neutre (pH=7) la réaction est moins favorisée, bien qu'à ce pH le chlore est sous forme d'acide hypochloreux, pour les deux composés testés il y'a une réduction dans les potentiels de consommation en chlore de l'ordre de 1 mol/mol pour l'histidine et de 2 mol/mol pour la caféine.

À pH égal à 9 la réactivité du chlore vis-à-vis de la caféine et de l'histidine subit une diminution. Cette diminution est liée d'une part à la formation d'ion hypochloreux (ClO^-) qui existe lorsque le pH est de 9. D'autre part, selon le pKa des composés testés (Cf tableaux 6 et 7 du chapitre I partie expérimentale) les groupements amine et carboxyle de l'histidine et de la caféine sont protonés de telle sorte qu'ils ne peuvent plus participer à la conjugaison avec les électrons du cycle et qui en résultent une perte du pouvoir nucléophile du composé aromatique.

Faire une interprétation mécanistique des résultats que nous avons obtenus est très difficile étant donné de la non disponibilité des travaux pour ces deux composés. Actuellement, nous pourrions dire que nos résultats dépendent largement du pH et pourraient être confirmés par les travaux qui ont été réalisés au cours de la chloration des composés hétérocycliques obtenus par Gould et Hay, (1982), Gillian et al (1988) et qui ont montré que la cytosine présente une réactivité vis-à-vis du chlore importante à pH neutre et acide.

Des résultats contradictoires ont été également obtenus par Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) au cours de la chloration des bases puriques et pyrimidiques (cytosine, uracile et la guanine), ils ont montré que ces composés ont une réactivité maximale à un pH basique égal à 9 puis une légère diminution est apparue en passant du pH neutre égal à 7 à un pH acide de 4.

II.2.2.2. Effet du pH et du temps de contact sur l'évolution de la consommation en chlore de l'histidine et de la caféine en eau distillée

Pour mieux comprendre l'incidence du paramètre pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine, nous avons suivi l'évolution de la consommation en chlore dans une gamme de pH entre 4 et 9 en fonction de la variation du temps de contact et pour une dose de chlore introduit égal à 20 mol/mol. Les résultats que nous avons obtenus sont

présentés sur les courbes de la figure 13. La consommation en chlore est désignée par le paramètre r' exprimé en mole de chlore consommé par mole de composé

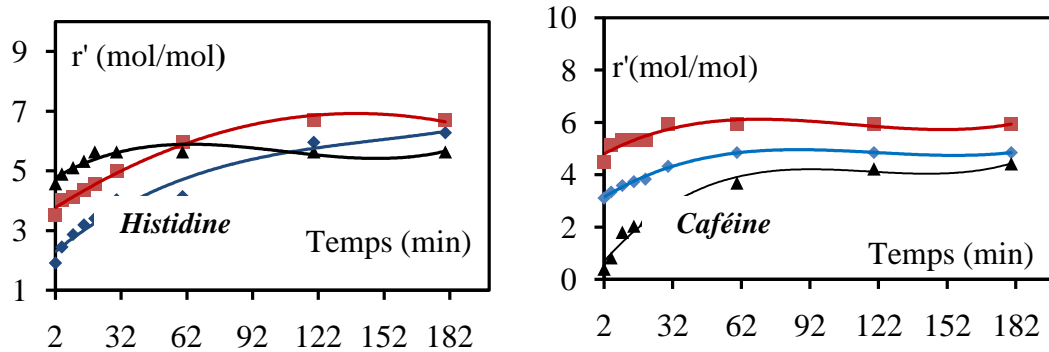


Figure 13 : Evolution de la consommation en chlore de la caféine et de l'histidine en fonction de la variation du pH et du temps de contact

[His] = $4,7 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; [Caf] = $1,03 \cdot 10^{-4}$ mole/l; $r = 20$; **pH = 4** ; **pH = 7** ; **pH = 9**

Au regard des résultats rapportés sur la figure 13, nous pouvons noter deux phases de consommation distinctes :

- Une phase de consommation rapide pendant les 20 premières minutes de la réaction et où la majorité du chlore introduite est consommée. Il y'a environ 26,7% du chlore introduit a été consommés par la caféine et de 28,20% par l'histidine.

Dans cette phase on observe que la réactivité de l'histidine est très rapide à pH égal à 9 en comparaison avec celui du pH égal à 4 et 7. Ce phénomène se prolonge jusqu'à 30 minutes de la phase lente.

- Une deuxième phase de consommation beaucoup plus lente qui se prolonge jusqu'à 24 heures de réaction et au cours de la quelle la vitesse de consommation en chlore devient faible. La consommation en chlore est plus de 43 % du chlore introduit à la fin de réaction.

Dans cette phase l'ordre de la réactivité du chlore que ce soit pour la caféine et ou l'histidine dépend de la forme du chlore dans le milieu et il est comme suit :

$$pH \text{ acide } (pH = 4) > pH \text{ neutre } (pH = 7) > pH \text{ basique } (pH = 9)$$

Ceci peut être expliqué selon plusieurs auteurs (De laet et al,1982 ; Merlet, 1986, Doré 1989) et cités par Guergazi (1998, 2006), par le fait que l'introduction du chlore dans l'eau engendre plusieurs réactions chimiques se déroulant simultanément et la vitesse de chacune de ces réactions dépend d'autres paramètres, tels que la concentration et la nature des espèces organiques et minérales présentes initialement ou au cours de la phase de consommation rapide.

En parallèle, le suivi de l'évolution de la densité optique en fonction du temps de contact et du pH pour la caféine et l'histidine (figure 14) a montré l'enregistrement exclusivement de l'absorbance à pH neutre et basique pour l'histidine et à pH neutre pour la caféine (pour le reste la lecture des absorbances sont toujours supérieures à 1), ce qui montre que les produits de chloration peuvent varier.

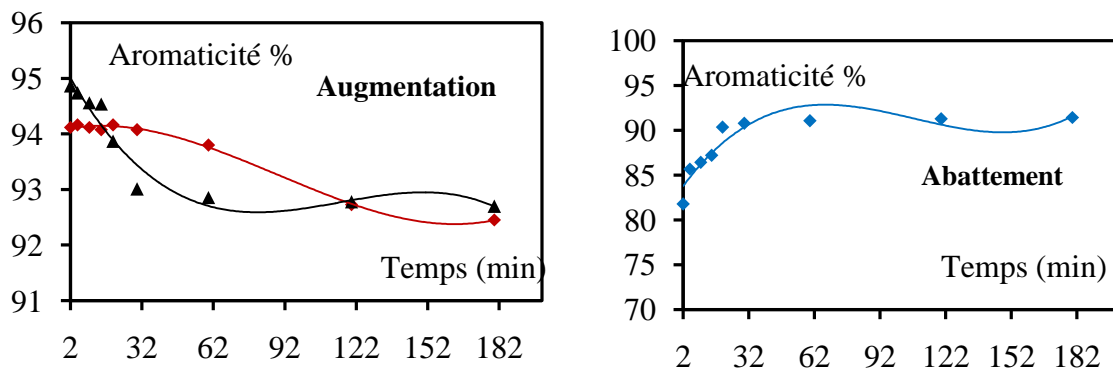


Figure 14 : Evolution de l'aromaticité de la caféine et de l'histidine après chloration en fonction de la variation du pH et du temps de contact

[His] = $4,710^{-5}$ mole/l ; [Caf] = $1,0310^{-4}$ mole/l; r= 20; pH = 4 ; pH = 7 ; pH = 9

A travers les courbes de la figure 14 nous pouvons observer que l'évolution de l'aromaticité présente deux phénomènes antagonistes entre l'histidine et la caféine :

Dans le cas de l'histidine il y'a une augmentation dans l'aromaticité, cette augmentation pourrait être due à la formation de composés absorbant plus fortement à la longueur d'onde adoptée (280 nm). Ce qui est probablement des produits d'oxydation aromatiques chlorés ou de forme quinonique aussi bien pour le pH neutre que pour le basique. Par contre pour la caféine et à pH égal à 7 les résultats de la figure 15 montrent qu'il y'a une dégradation dans l'aromaticité et l'apparition de composés aliphatiques.

II.2.3 Effet des sels minéraux spécifiques sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eau distillée

L'objectif de cette étape expérimentale est d'apprécier l'effet de sels minéraux spécifiques testés sur la consommation en chlore par les deux composés organiques azotés étudiés. Les essais sont réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée à $4,710^{-4}$ mol/l pour l'histidine et $1,0310^{-5}$ mol/l pour la caféine enrichies par des teneurs variables allant de 0,1 à 2 mg/l en bromures, fer et manganèse. Le milieu est maintenu à un pH neutre égal à 7 (tampon phosphates) et à un taux de chloration $r = 20$.

Les figures (15 et 16) représentent l'évolution des potentiels de consommation en chlore en fonction de la concentration en sels minéraux ajoutés, après 24 heures de contact.

L'observation des résultats présentés sur les courbes des figures 15 et 16 pour chaque composé étudié montre très clairement l'existence des deux phénomènes contradictoires au cours de la réactivité du chlore vis-à-vis de la caféine en présence des sels minéraux.

Dans le cas de la caféine et à travers les résultats (figure 15), nous pouvons déduire que les potentiels de consommation en chlore sont très élevés lorsque la caféine est chlorée en présence du fer, du manganèse et des bromures. Cette augmentation varie entre 6,52 à 36,86% par rapport au potentiel de consommation en chlore sans ajout des sels minéraux. Il est

important d'expliquer cette consommation d'une part par la structure de la caféine qui induit une réactivité importante dans ces milieux.

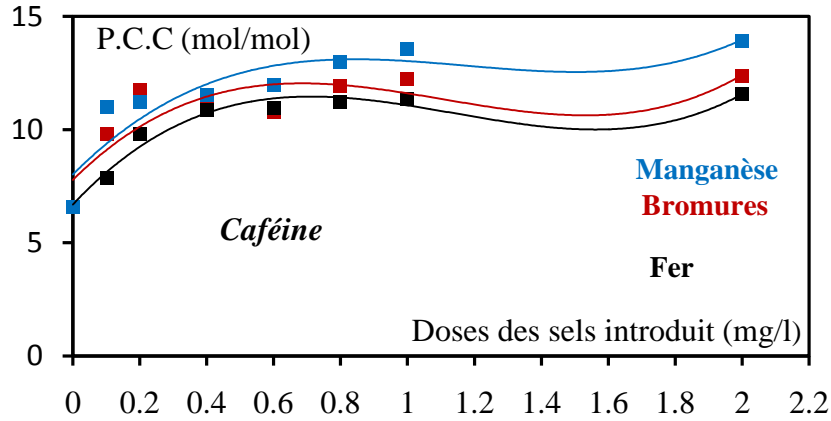


Figure 15 : Evolution des potentiels de consommation en chlore vis-à-vis de la caféine en fonction de la variation des doses des sels minéraux.

[Caf] = $1,03 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; r = 20 ; pH = 7 ; Temps = 24 heures

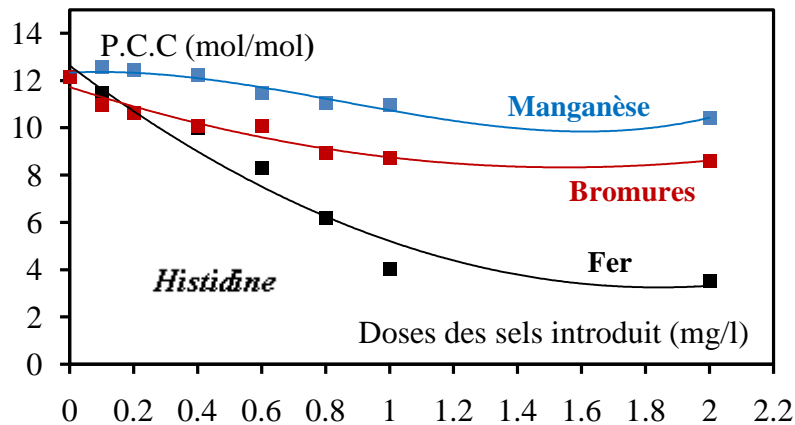
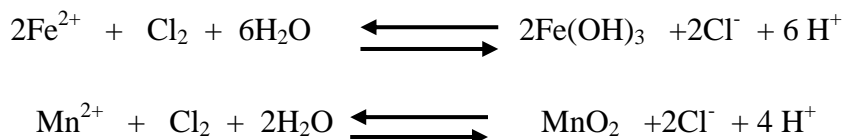


Figure 16 : Evolution des potentiels de consommation en chlore vis-à-vis de l'histidine en fonction de la variation des doses des sels minéraux.

[His] = $4,7 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; r = 20 ; pH = 7 ; Temps = 24 heures

D'autre part, l'élévation de ces consommations en chlore pourrait s'expliquer par la réactivité des sels en présence qui pourraient être soit à l'état libre soit complexés à la caféine.

En effet, 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 (Doré, 1989 ; Desjardins, 1990).

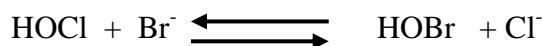


Ces réactions nécessitent de fortes doses de chlore, largement supérieures aux doses stœchiométriques.

Nos résultats pourraient être confirmés par les travaux d'Achour et Guergazi (2002) qui ont montré au cours de la chloration des substances humiques en présence des sels métalliques (fer et manganèse) que les potentiels de consommations sont très élevés et que cette élévation est accompagnée par une élimination appréciable du métal.

Conjointement au fer et au manganèse, en présence de chlore les ions bromures sont oxydés en entités intermédiaires bromées tels que Br_2 , HOBr , BrO^- , BrCl_5 qui sont beaucoup plus réactives dans les réactions d'halogénéation que le chlore (Doré, 1989).

D'autre part, l'oxydation des bromures par l'acide hypochloreux conduit à la formation de l'acide hypobromeux :



L'augmentation du potentiel de consommation en chlore pour la caféine en présence des bromures pourrait s'expliquer par le fait que l'acide hypochloreux (HOCl) entre en réaction compétitive avec l'acide hypobromeux (HOBr) et la caféine ce qui induit une réactivité importante.

Il est important de signaler aussi que les résultats que nous avons obtenus sont comparables aux résultats obtenus par Guergazi et Achour (1998) au cours de la chloration du phénol et du résorcinol en présence des doses de bromures variables, sachant que les essais ont été réalisés dans des conditions expérimentales très proches (pH voisin de la neutralité, temps de contact de 24 heures et un taux de chlore égale à $r = 20$).

Dans le même contexte, les résultats présentés par l'histidine (figure 16), montrent que les potentiels de consommation en chlore subissent une diminution avec l'accroissement des doses des sels minéraux introduits. Néanmoins, nous avons enregistré une augmentation uniquement pour le manganèse pour les faibles concentrations inférieures à 0,4 mg /l. Cette augmentation dépasse même la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine en absence de sels minéraux et qui vaut 12,13 mol/mol.

Au-delà de cette concentration une diminution dans les consommations en chlore est apparue. Ceci pourrait indiquer que malgré la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine en absence de sels minéraux, l'ajout de ces derniers au cours de la chloration dans le milieu réactionnel conduit soit à la formation d'un complexe moins réactif au chlore soit à un blocage de la réaction.

Il est important de signaler que cette diminution dans la réactivité de l'histidine au sein des sels minéraux est comparable aux résultats obtenus par Guergazi et Achour (1998); Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) au cours de la chloration du phénol, du résorcinol et des bases puriques et pyrimidiques (cytosine, uracile et guanine) en présence des doses de bromures variables par Bacha et al (2006) et Guergazi (2006).

En conséquence, l'ensemble de nos résultats que ce soit pour la caféine ou pour l'histidine pourraient être justifié par le suivi de l'absorbance en UV et des sels résiduels pour le fer et le manganèse.

Les résultats des tableaux 15 et 16 et les courbes des figures 17 et 18 montrent également pour la caféine à 274 nm, il y'a toujours un abattement dans l'aromaticité ce qui implique une dégradation du cycle aromatique et formation des composés aliphatiques. Cette réactivité est accompagnée par un rendement d'élimination du fer et du manganèse plus importante que celui de l'histidine.

Parallèlement à la caféine le suivi de l'absorbance en UV pour l'histidine (figure 17) montre une augmentation dans l'aromaticité aussi bien pour le manganèse que pour le fer et les bromures. Ce qui indique probablement la formation supplémentaire de produits adsorbant plus fortement à la longueur d'onde adoptée. Ce serait des composés d'oxydation aromatiques chlorés ou non, soit des complexes *Histidine-sels minéraux* adsorbant également à 278 nm.

Tableau15: Rendement d'élimination du fer et du manganèse au cours de la chloration de la caféine

[Caf] = $1,03 \cdot 10^{-4}$ mole/; r= 20; pH = 7 ; Temps = 24 heures

| Sels (mg/l) | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 2,0 |
|------------------|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|
| Fe ²⁺ | 100 | 100 | --- | 43,33 | --- | 40 | 30 |
| Mn ²⁺ | 100 | 100 | 100 | 75 | 75 | --- | 75 |

Tableau 16 : Rendement d'élimination du fer et du manganèse au cours de la chloration de l'histidine

[His] = $4,7 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; r= 20; pH = 7 ; Temps = 24 heures

| Sels (mg/l) | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 2,0 |
|------------------|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|
| Fe ²⁺ | 60 | 55 | --- | 33,33 | 20 | --- | 15 |
| Mn ²⁺ | 100 | 100 | 80 | 66,70 | --- | 70 | 70 |

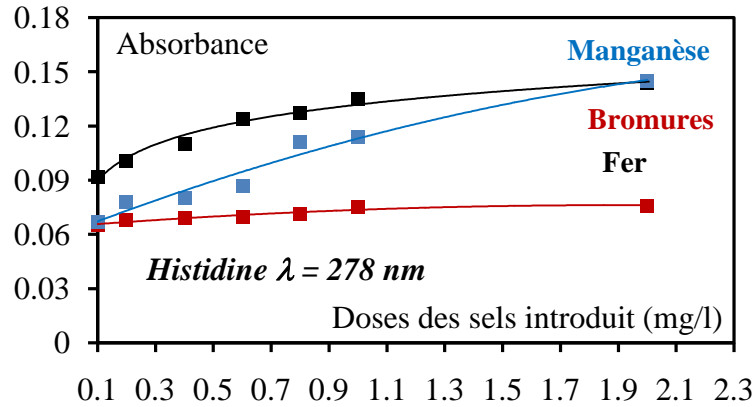


Figure 17 : Evolution de l'absorbance au cours de la chloration de l'histidine en présence des sels minéraux

[His] = $4,7 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; r = 20 ; pH = 7 ; Temps = 24 heures

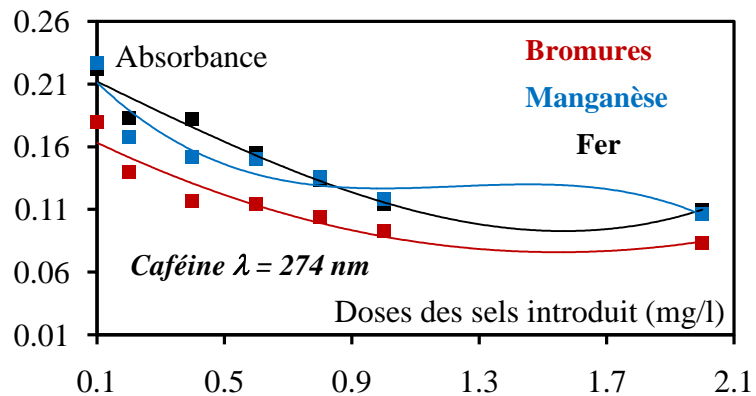


Figure 18 : Evolution de l'absorbance au cours de la chloration de la caféine en présence des sels minéraux

[Caf] = $1,03 \cdot 10^{-4}$ mole/ ; r = 20 ; pH = 7 ; Temps = 24 heures

II.3.Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'apporter une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eau distillée sous des conditions expérimentales bien contrôlées (taux de chlore fixe et variable, pH et temps de contact).

Les résultats que nous avons obtenus ont pu montrer que :

- Les potentiels de consommation en chlore obtenus pour l'histidine et pour la caféine sont assez importants et que 32,50% et 60,65% du chlore introduit a été consommé respectivement par la caféine et l'histidine. La réactivité de ces hétérocycles azotés semble également dépendre de leur structure et en particulier des groupements fonctionnels substituants sur le cycle. L'attaque électrophile du chlore semble par ailleurs un mécanisme important au cours de la chloration.
- De même, notre étude a pu mettre en évidence que, la variation des doses de chlore aboutit à une courbe qui présente deux zones distinctes. La première indique que tout le chlore introduit est consommé par les composés organiques azotés testés, tandis que la deuxième a enregistré l'accroissement du chlore résiduel total avec l'augmentation des doses de chlore introduit. Le break-point n'apparaît pas d'une manière évidente indiquant pas de dégradation des chloramines qui sont formées quelque soit les doses de chlore que nous avons introduit.
- Une augmentation dans les potentiels de consommation en chlore est enregistrée en passant du pH = basique de 9 à un pH = acide égal à 4 aussi bien pour l'histidine que pour la caféine. Cette réactivité a semblée fortement dépendre du pH, donc de la forme et de la spéciation du chlore.
- Le suivi de l'évolution du chlore en fonction de la variation du temps de contact et du pH a montré la présence toujours des deux étapes de consommation en chlore, une étape rapide suivie par une autre étape lente qui pourra aller jusqu'à 24 heures du temps de contact.

- En ce qui concerne l'incidence de la présence des sels minéraux (bromures, fer et manganèse) sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine, les résultats obtenus ont montré que chaque composé réagit différemment en présence des sels minéraux testés. La caféine a présenté une augmentation dans les potentiels de consommation en chlore avec l'augmentation des doses des sels introduits contrairement à l'histidine.
- En parallèle, l'évolution de l'absorbance en UV pour l'histidine ($\lambda=278$ nm) a montré une augmentation dans l'aromaticité aussi bien pour le manganèse que pour le fer et les bromures. Pour la caféine, le suivi de l'absorbance à 274 nm a montré toujours un abattement dans l'aromaticité ce qui implique une dégradation du cycle aromatique et formation des composés aliphatiques. Cette réactivité est accompagnée par une élimination du fer et du manganèse plus importante que celui de l'histidine.

Chapitre III

Chloration de l'histidine et de la caféine dans des eaux minéralisées

Chapitre III Chloration de l'histidine et de la caféine dans des eaux minéralisées

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons faire apparaître l'incidence de la minéralisation totale sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine. Pour aboutir à notre objectif, nous avons considéré trois types d'eaux souterraines et une eau commerciale. Ces eaux sont exemptes de toute trace de matière organique et du chlore résiduel. Parmi ces eaux, trois sont destinées à la consommation des usagers et une eau est attribuée à l'irrigation.

Pour qu'on puisse voir l'effet de la minéralisation sur la chloration de l'histidine et de la caféine, nous avons pris en considération les mêmes conditions et paramètres réactionnels que ceux étudiés en eau distillée (taux de chlore fixe et variable, effet du pH et du temps de contact).

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Effet du taux de chloration sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées

Parallèlement à l'eau distillée, la chloration de l'histidine et de la caféine a été effectuée en solutions synthétiques dans quatre types d'eaux caractérisées par des minéralisations variables, il s'agit de deux eaux de forage de la willaya de Biskra (Eaux de robinet de l'université, une eau de Drauh) une eau de puits provenant d'ElKantara et une eau de source embouteillée (Eau de Ain Souda).

Quelques principales caractéristiques physico chimiques ayant une incidence sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique sont présentées dans le tableau 17. Sachant que les autres caractéristiques sont dans le tableau 9 du chapitre I procédures expérimentales (Partie II).

Il est à noter que les potentiels de consommation en chlore ou demandes en chlore pour la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de dilution testés sont déterminés pour un taux de chlore introduit exprimé par un rapport molaire $r = 20$ et un temps de contact de 24 heures. Les essais sont réalisés aux pH des milieux naturellement tamponnés.

Tableau 17: Les principales caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées testées.

| Eau de dilution Paramètres | Eau d'Elkantara | Eau de biskra Université | Eau Drouh | Ain souda |
|--|--------------------|-----------------------------|--------------|-----------|
| pH | 8,2 | 7 | 7,9 | 7,3 |
| Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$) | 1076 | 2680 | 821 | 307 |
| TH (F°) | 105 | 95 | 65 | 30 |
| Cl^- (mg/l) | 67,49 | 865,54 | 89,33 | 37,7 |
| SO_4^{2-} (mg/l) | 830 | 520 | 87 | 30 |
| Fe^{2+} (mg/l) | 0,1 | 0,06 | 0,09 | 0,03 |
| Mn^{2+} (mg/l) | 5,5 | 2,0 | 1,0 | 0,8 |
| Br(mg/l) | 0,01 | 0,06 | 0,01 | 0,00 |
| NH_4^+ (mg/l) | 0,01 | 0,13 | 0,01 | 0,02 |

Les résultats obtenus et présentés dans le tableau 18 montrent que les potentiels de consommation en chlore sont très importants aussi bien pour l'histidine que pour la caféine quelque soit le milieu de dilution. Ceci est en corrélation directe d'une part, avec les composés minéraux en présence et qui ont eux aussi une réactivité vis-à-vis du chlore tels que le fer et le manganèse. D'autre, part cette réactivité pourrait être due au complexe formé par l'histidine et la caféine au sein des milieux minéralisés et qui enjoindrait alors une réactivité appréciable vis-à-vis du chlore.

Ceci rejoint également les résultats présentés par les travaux de Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) au cours de la chloration des hétérocycles azotés dans des milieux de minéralisation variables et qui témoignent toujours que ces composés présentent une très grande réactivité vis-à-vis du chlore aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées pour des conditions données de pH, de taux de chlore introduit et de temps de contact.

Tableau 18 : Potentiels de consommation de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées

$r= 20$; $pH= 7$; Temps = 24 heures ; $[His] = 4,710^{-5}$ mole/l ; $[Caf] = 1,0310^{-4}$ mole/l.

| Milieu de dilution | pH | Force ionique | P.C.C (mol/mol) | |
|--------------------|-----------|--|-----------------|---------|
| | | $\mu= 1,06510^{-5} \times \text{Cond}$ | Histidine | Caféine |
| Eau distillée | 5,6 à 6,7 | $(5,32 \text{ à } 6,39)10^{-5}$ | 12,13 | 6,50 |
| Biskra | 7,0 | 0,02854 | 11,809 | 10,29 |
| El Kantara | 8,2 | 0,01146 | 12,25 | 8,98 |
| Drouh | 7,9 | 0,008736 | 12,98 | 9,32 |
| Ain Souda | 7,3 | 0,00327 | 14,25 | 10,77 |

A travers nos résultats (tableau 18), nous pouvons dire que les potentiels de consommation en chlore obtenus par l'histidine et la caféine augmentent avec la diminution de la minéralisation donc avec la diminution de la force ionique du milieu à l'exception de l'eau de l'université de Biskra et en particulier pour la caféine qui présente des consommations en chlore assez élevées malgré l'augmentation de sa force ionique. Ceci pourrait plutôt s'expliquer par la présence des concentrations non négligeables en azote ammoniacal et en bromures.

Il est bien connu, que ces deux éléments joueront un rôle prépondérant lors de la chloration de la matière organique et entraîneraient des réactions compétitives chlore /azote ammoniacal, chlore/matière organique (histidine et caféine) et chlore/bromures.

Toutefois, il est intéressant de souligner les différences de réactivité qui sont apparues en utilisant des milieux de dilution de minéralisations différentes tant sur le plan quantitatif (force ionique) que sur la composition de la matrice minérale.

En prenant comme référence le potentiel de consommation en chlore en eau distillée, les variations des potentiels par rapport à cette eau sont toutes positives et atteignent 4,27 mol/mol pour la caféine et de 2,12 mol/mol pour l'histidine.

Ces observations rejoignent également à suggérer la théorie avancée par Achour et Guergazi (2002) et qui conduisent à penser que la minéralisation et donc la force ionique pourrait affecter la réaction du chlore avec les matières organiques présentes dans une eau.

Parallèlement aux travaux d'Achour et Guergazi (2002), on aurait pu s'attendre à ce que les potentiels de consommation en chlore par l'histidine et la caféine testés soient plus élevés en présence des eaux plus minéralisées (El Kantara et Drouh). Mais nos résultats aboutissent à une inversion de l'accroissement des potentiels pour ces deux eaux.

P.C.C Ain souda > P.C.C Drouh > P.C.C El Kantara

Ceci met en évidence la présence de l'effet inhibiteur de certains éléments spécifiques sur la chloration des composés étudiés tels que, les sulfates et les chlorures. De même, la dureté permanente (TH – TAC) passe de 55,50 °F dans l'eau de Drouh à 93,40 °F dans l'eau d'Elkantara (tableau 17) cette dureté permanente est généralement liée à la présence de chlorures et de sulfates. Donc, Il apparait remarquable que la présence d'une quantité appréciable des chlorures et des sulfates dans l'eau d'Elkantara induit une réactivité moins élevée par rapport à l'eau de Drouh.

L'ensemble de nos résultats pourront être confirmés par les travaux de Guergazi (1998), Achour (2001), Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) et qui ont montré plusieurs fois que les demandes en chlore par la matière organique simple et /ou complexe en présence de ces deux éléments minéraux aboutissent à une dégradation importante de la consommation en chlore quelque soit le milieu de dilution (eau distillée ou minéralisée).

Par ailleurs, la mesure de l'absorbance en UV aux longueurs d'onde optima correspondantes pour chaque composé testé dans les différents milieux de dilution, nous a permis d'enregistrer une diminution de l'absorbance dans le cas de la caféine à l'exception dans l'eau d'ElKantara ou on a enregistré des valeurs qui sont toujours supérieure à 1 quelque soit la solution chlorée ou non chlorée. Alors que, dans le cas de l'histidine, nous découvrons une autre fois une augmentation de ce paramètre.

Les valeurs illustrées dans les tableaux 19 et 20 présentent l'absorbance en UV avant ajout du chlore aux solutions synthétiques (Abs_0) et après 24 heures de réactions avec le chlore (Abs_f) ainsi que l'évolution de l'aromaticité aussi bien pour l'histidine que pour la caféine.

Il est intéressant de signaler que le même phénomène qu'en eau distillée qui a été produit pour l'évolution de l'aromaticité au cours de la chloration de la caféine et de l'histidine en eaux minéralisées. C'est-à-dire pour la caféine il y'a abattement de l'aromaticité donc, dégradation du cycle aromatique et formation des composés aliphatiques. Tandis que, pour l'histidine, il y'a augmentation dans l'aromaticité (pas de dégradation), ce qui implique la formation des composés qui absorbent plus fort à cette longueur d'onde.

Tableau 19 : Evolution de l'aromaticité au cours de la chloration de l'histidine en eaux minéralisées

$r= 20$; $pH= 7$; Temps = 24 heures; $[His] = 4,710^{-5}$ mole/l.

| Milieu de dilution | Abs_0 | Abs_f | Augmentation % |
|--------------------|---------|---------|----------------|
| Biskra | 0,012 | 0,133 | 90,98 |
| El Kantara | 0,003 | 0,097 | 96,91 |
| Drouh | 0,001 | 0,042 | 97,62 |
| Ain Souda | 0,017 | 0,109 | 84,40 |

Tableau 20 : Evolution de l'aromaticité au cours de la chloration de la caféine en eaux minéralisées

$r= 20$; $pH= 7$; Temps = 24 heures; $[Caf] = 1,0310^{-4}$ mole/l.

| Milieu de dilution | Abs_0 | Abs_f | Abattement % |
|--------------------|---------|---------|--------------|
| Biskra | 0,163 | 0,124 | 23,93 |
| El Kantara | >1 | >1 | ---- |
| Drouh | 0,993 | 0,104 | 89,53 |
| Ain Souda | 1,293 | 0,287 | 77,80 |

Abs₀ : Absorbance avant ajout du chlore

Abs_f : Absorbance après ajout du chlore

III.2.1.2. Effet de la variation du taux du chlore sur la chloration de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées

Pour la chloration de l'histidine et de la caféine dans des milieux de minéralisation variables, nous avons ajouté à un même volume d'eau à examiner des doses croissantes de chlore. Après un temps de contact de 1 heure, nous avons contrôlé le chlore résiduel total.

Les résultats obtenus sont rapportés sur les courbes des figures 19 et 20, ces courbes présentent l'évolution du chlore résiduel total en fonction du chlore introduit.

Afin de pouvoir établir une comparaison avec la bibliographie, nos résultats permettent de remarquer que ces courbes passent par un résiduel nul et croit ensuite régulièrement aussi bien pour la caféine que pour l'histidine et pour toutes les eaux minéralisées que nous avons testées.

Suite à l'allure des courbes présentées sur les figures 19 et 20, nous pouvons distinguer que ces courbes font apparaître deux zones distinctes:

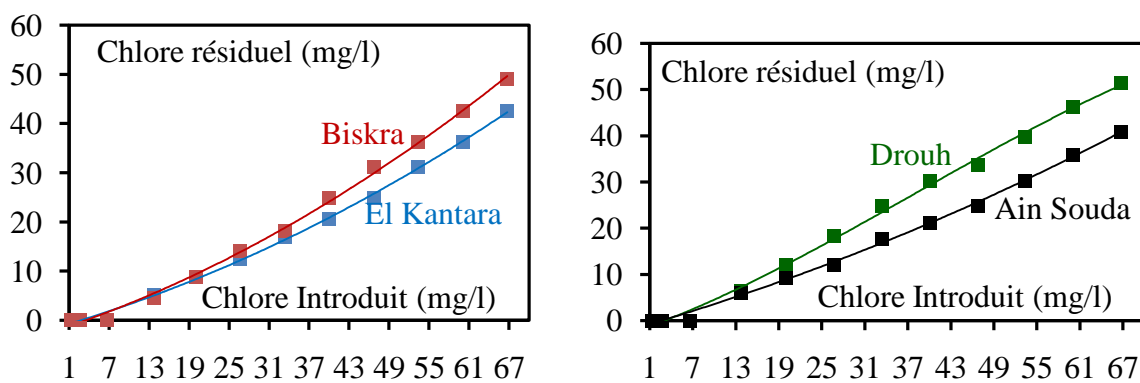


Figure 19: Evolution du chlore résiduel au cours de la chloration de l'histidine en fonction de la variation de la dose de chlore introduit dans des milieux de minéralisation variables. [His] = $4,7 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; Temps = 1 heure.

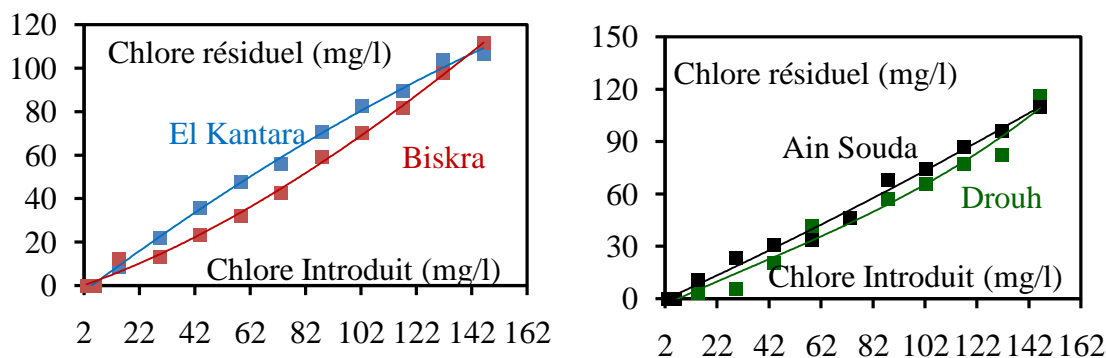


Figure 20: Evolution du chlore résiduel au cours de la chloration de la caféine en fonction de la variation de la dose de chlore introduit dans des milieux de minéralisation variables. $[Caf] = 1,0310^{-4}$ mole/l; Temps = 1 heure.

- **Zone I :** Cette zone est caractérisée par des taux de chlore allant de 0 à 5,85 mg/l et de 0 à 2,67 mg /l respectivement pour la caféine et de l’histidine. Dans cette zone tout le chlore introduit est consommé. Ce qui implique une très forte réactivité des composés azotés testés et les éléments minéraux en présence dans le milieu de dilution vis-à-vis du chlore.
- **Zone II :** Cette zone est définie pour des taux de chlore allant de 5,85 mg/l à 146,26 mg/l pour la caféine et de 2,67 mg /l à 66,74 mg/l pour l’histidine. Ces taux de chlore correspondent à un rapport molaire du chlore introduit compris entre 0 à 20 mol/mol.

Dans cette zone, nous constatons que le chlore résiduel croît régulièrement et augmente au fur et à mesure que le chlore introduit augmente. C’est la zone de formation des chloramines. Ces courbes pourraient indiquer que les chloramines formées pourraient être organiques et minérales.

Cependant, ces courbes nous ont permis de constater l’absence totale de break-point ou point de rupture qui correspond à la dégradation totale de l’azote ammoniacal. C’est le même, phénomène qui est apparu en eau distillée. Ceci, nous a permis de dire une autre fois, que les chloramines (organiques et ou minérales) qui sont formées sont très rigides, elles nécessitent un temps de contact assez long pour qu’il y’ait une destruction de ces dernières.

Il est évident de dire que ce phénomène est apparu au cours de la chloration des bases puriques et pyrimidiques (composés azotés à structure hétérocyclique) (Bacha et al, 2006).

En effet, il est important de signaler que la formation de ces derniers est très rapide, par contre les réactions de leur destruction sont très lentes. C'est ainsi que pour un temps de contact suffisamment long les monochloramines et les dichloramines sont complètement éliminées. Pour des taux de chloration élevés et un temps de contact assez grand, la réaction totale conduit à la transformation totale de l'azote ammoniacal suivant la réaction :



En conséquence, notre résultat pourrait être confirmé par les travaux réalisés par Gould et Hay, (1982); Alouini et Seux (1988) et Shang et al (2000) et cités dans le chapitre II (partie II expérimentale) ont souligné que la concentration des chloramines (mono et dichloramines) augmente avec l'augmentation du chlore introduit. Ces dérivés sont très stables, ils se dégradent lentement (50% après 4 jours) sous l'effet d'un excès de chlore.

III.2.2. Effet du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées

Avant de suivre l'évolution de la consommation en chlore en fonction du pH et la variation du temps de contact par les composés organiques azotés testés, nous nous sommes particulièrement intéressé à l'étude de l'influence du pH sur les potentiels de consommation en chlore par la caféine et de l'histidine dans les différents milieux de minéralisation variables que nous avons adoptées.

Parallèlement à l'eau distillée, nous nous sommes toujours limités à trois pH (pH= 4,7 et 9). L'ajustement du pH des eaux naturelles adoptées est effectué par l'acide chlorhydrique une fois normale pour avoir le pH acide et neutre et la soude (NaOH) de 3 à 5 fois normale pour avoir le pH basique.

III.2.2.1. Effet du pH sur les potentiels de consommation en chlore de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées

Les potentiels de consommation en chlore en fonction de la variation du pH, pour les composés organiques azotés à structure hétérocycliques testés (la caféine et l'histidine) sont obtenus pour un rapport molaire du chlore introduit $r = 20$ et un temps de contact égal à 24 heures. La concentration de la caféine est de $1,0310^{-4}$ mol/l tandis que celle de l'histidine est de $4,710^{-5}$ mol/l. Rappelons que ces composés sont obtenues à partir d'une solution mère de 100 mg/l.

Les résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans les tableaux 21 et 22. Ils indiquent que les potentiels de consommation en chlore sont très forts dans les différents milieux de dilution que nous avons adoptés aussi bien pour la caféine que pour l'histidine. Toutefois, une nette diminution est observée en passant du pH = 4 au pH = 9.

L'examen de ces résultats (tableaux 21 et 22) montre qu'il y'a une influence remarquable du pH sur les potentiels de consommation en chlore. Ces potentiels sont toujours importants pour l'histidine en comparaison avec la caféine.

Tableau 21 : Potentiels de consommation en chlore pour la caféine en fonction de la variation du pH dans les eaux minéralisées
 $r = 20$; Temps de chloration = 24 heures ; [Caf] = $1,0310^{-4}$ mol/l.

| Milieux de dilution | pH=4 | pH=7 | pH=9 |
|---------------------|--------|-------|-------|
| Eau distillée | 8,10 | 6,50 | 5,97 |
| Ain Souda | 12,718 | 10,77 | 10,39 |
| Drouh | 11,50 | 9,32 | 7,864 |
| El Kantara | 11,092 | 9,077 | 8,835 |
| U. Biskra | 11,26 | 10,29 | 10,05 |

Tableau 22 : Potentiels de consommation en chlore pour l'histidine et la caféine en fonction de la variation du pH dans les eaux minéralisées
 $r = 20$; Temps de chloration = 24 heures ; $[\text{His}] = 4,710^{-5}$ mol/l .

| Milieux de dilution | pH=4 | pH=7 | pH=9 |
|---------------------|--------|--------|--------|
| Eau distillée | 13,08 | 12,13 | 10,42 |
| Ain Souda | 14,468 | 14,255 | 13,511 |
| Drouh | 13,298 | 13,085 | 11,766 |
| El Kantara | 13,40 | 13,00 | 12,553 |
| U. Biskra | 12,98 | 11,809 | 9,894 |

Si nous comparons les résultats que nous avons obtenus pour l'histidine et la caféine entre l'eau distillée et les eaux minéralisées adoptées, nous pouvons dire que :

- Pour la caféine, les potentiels de consommation en chlore dans les eaux minéralisées dépassent largement ceux obtenus en eau distillée pour les différents pH. Cette augmentation peut dépasser 2 à 4 mol/mol pour les milieux dont le pH est ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl) et 1 à 4,42 mol/mol pour ceux qui sont ajustés par l'hydroxyde de sodium (la soude, NaOH).
- Pour l'histidine les potentiels de consommation en chlore dans l'eau de Drouh et d'El kantara dépassent nettement ceux obtenus en eau distillée pour les différents pH. Tandis que, dans l'eau de Ain Souda nous avons enregistré une augmentation dans les potentiels de consommation en chlore accompagné par un accroissement du pH, cette augmentation est apparue significative, elle varie entre 1,38 à 3,091 mol/mol par rapport à l'eau distillée.
- Dans l'eau de Biskra les potentiels de consommation en chlore pour l'histidine subissent une diminution à pH acide et neutre de l'ordre de 0,101 mol/mol par rapport au potentiel que nous avons obtenu en eau distillée. Cette diminution pourrait être engendrée par l'effet inhibiteur des sulfates et en particulier les chlorures.

Ce phénomène peut être expliqué selon Achour et Guergazi (2002) par le fait, que l'introduction d'une certaine concentration en HCl pourrait également induire la formation de paires d'ions H^+ , ClO^- , de même qu'une augmentation notable de la conductivité et donc la force ionique du milieu. Ceci entraîne une baisse de l'activité de l'élément chlorant et conduit à une baisse de la réactivité vis-à-vis de l'histidine.

De même les travaux de Merlet (1986) cités par (Guergazi et Achour, 1998; Achour et Guergazi, 2002) semblent également indiquer la formation d'espèces chlorées tel l'ion Cl_3^- soit possible du point de vue thermodynamique en présence de fortes teneurs en chlorures



Ces entités chlorées ont généralement des pouvoirs d'oxydation de la matière organique plus faibles que l'entité $Cl^{\delta+}$ qui résulte de la rupture hétérolytique de l'acide hypochloreux HOCl.

Cependant, d'une façon générale nos résultats pourraient être confirmés par l'hypothèse cités dans les travaux de Guergazi (1998) et qui font apparaître que le pH peut avoir une incidence majeure sur la réaction de chloration parce qu'il détermine la spéciation du chlore, l'état du substrat (protoné, neutre ou chargé négativement) et la réaction éventuelle d'ions hydroxyles ou de protons sur le substrat. Suite à cette hypothèse, la variation du potentiel de consommation en chlore de nos résultats pourra être due soit à une seule de ces raisons, soit à la combinaison de plusieurs d'entre elles et c'est sans doute pourquoi il est variable.

III.2.2.2. Effet du pH et du temps de contact sur l'évolution de la consommation en chlore de l'histidine et de la caféine en eaux minéralisées

L'évolution de la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine dans les milieux de minéralisations variables que nous avons adoptées, en fonction du temps de contact est suivie à des pH qui varient de 4 à 9 et pour un rapport molaire r égal à 20. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes des figures 21 et 22.

Ces figures montrent la quantité du chlore consommé par les composés hétérocycliques testés r' en mol/mol et ils indiquent que cette consommation a été effectuée en deux étapes.

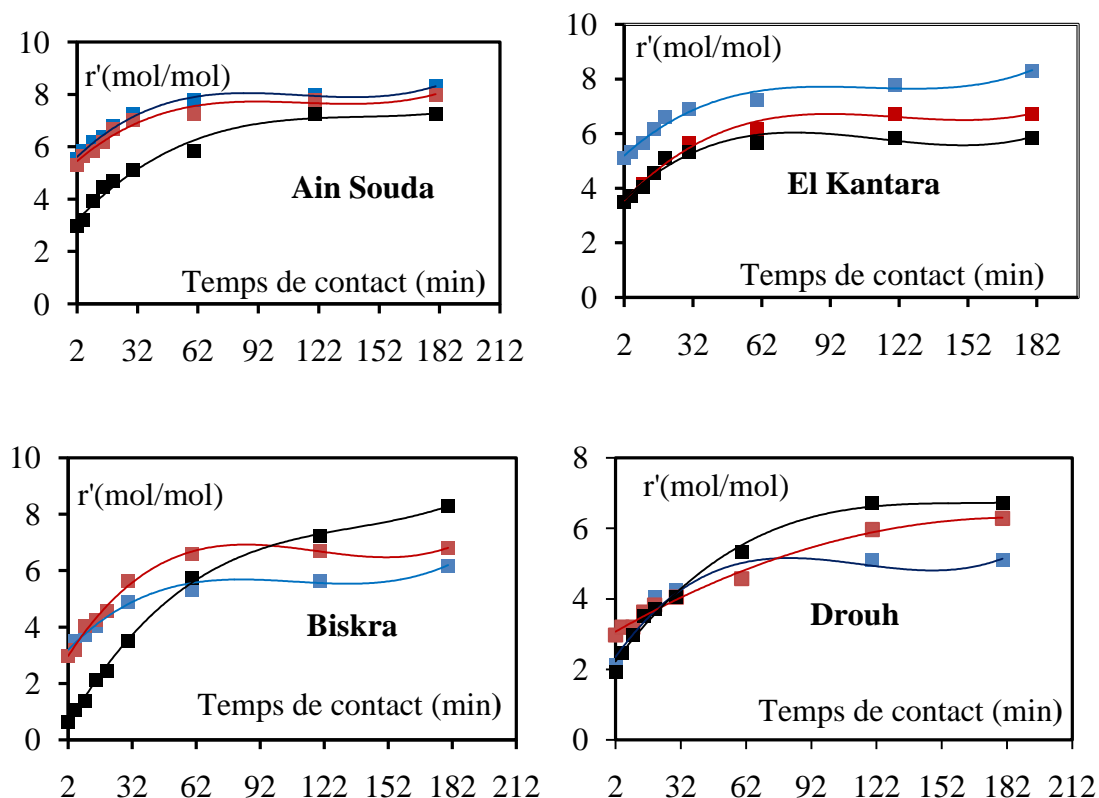


Figure 21: Evolution de la consommation en chlore de l'histidine en fonction de la variation du pH et du temps de contact dans les différents milieux de dilutions testés

$$[\text{His}] = 4.7 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}; r = 20; \text{pH} = 4; \text{pH} = 7; \text{pH} = 9$$

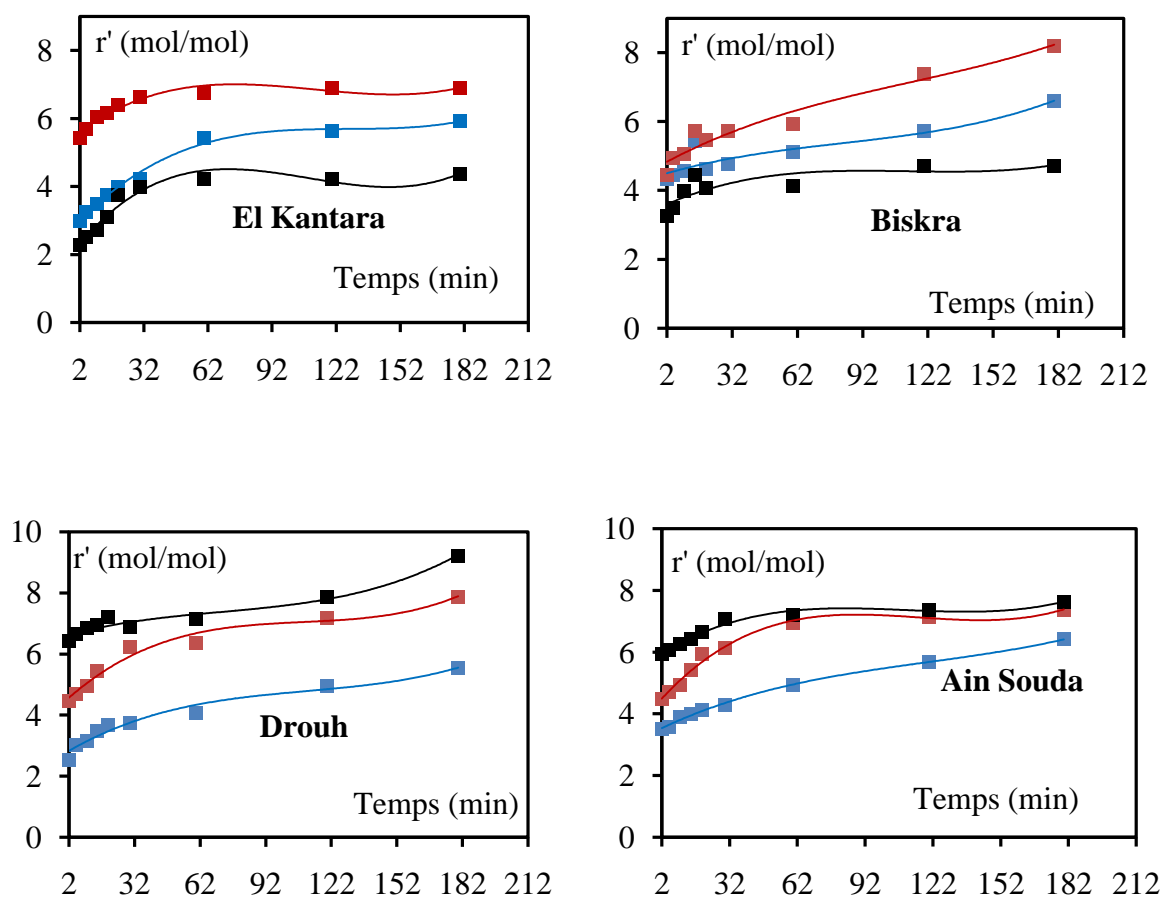


Figure 22 : Evolution de la consommation en chlore de la caféine en fonction de la variation du pH et du temps de contact dans les différents milieux de dilutions testés

$$[\text{Caf}] = 1.03.10^{-2} \text{ mol/l}; \text{pH} = 4; \text{pH} = 7; \text{pH} = 9$$

- Une étape de consommation rapide ou une quantité assez importante de chlore a été consommé dans les différents milieux de dilution que nous avons adoptés aussi bien pour la caféine que pour l'histidine. Cette étape se prolonge jusqu'à 30 minutes du temps de contact. Notons qu'en eau distillée, cette étape est observée pendant les 20 premières minutes de réactions.
- Une deuxième étape de consommation plus lente que la première ou la consommation en chlore augmente progressivement jusqu'à 24 heures du temps de contact.

Il est important de signaler que l'observation des courbes des figures 21 et 22 nous a permis de constater que la consommation en chlore ne suit ni la spéciation, ni la forme du chlore en fonction du pH. La réaction a subi un inversement dans l'ordre en comparaison avec les demandes en chlore après 24 heures du temps de réaction. Sauf, pour la caféine dans l'eau de d'El Kantara et de Biskra où la réactivité augmente en passant du pH = basique à pH = acide. L'ordre de la réactivité pour l'histidine et pour la caféine est comme suit.

Histidine

- Histidine dans l'eau de Ain Souda et El Kantara
Réactivité à pH = 7 > Réactivité à pH = 4 > Réactivité à pH = 9

- Histidine dans l'eau de Biskra et Drouh
Réactivité à pH = 9 > Réactivité à pH = 4 > Réactivité à pH = 7

Caféine

- Caféine dans l'eau d'El Kantara et de Biskra
Réactivité à pH = 4 > Réactivité à pH = 7 > Réactivité à pH = 9

- Caféine dans l'eau de Drouh et Ain Souda
Réactivité à pH = 9 > Réactivité à pH = 4 > Réactivité à pH = 7

Ce phénomène pourrait être expliqué selon Guergazi (1998) et Achour et Guergazi (2002), par l'effet antagoniste de la réactivité du chlore (HOCl/ClO^-) et celle des sites présents sur l'histidine et la caféine avec la variation du pH dans les différents milieux de minéralisations variables que nous avons adoptées. En effet, les pKa de l'histidine sont dans l'ordre 1,70 – 6,04 et 9,09. Tandis que pour la caféine sont situés entre – 0,13 à 1,22.

Nos résultats pourraient être confirmés par les travaux de Guergazi (1998), Achour et Guergazi (2002), Bacha et al (2006) et Guergazi (2006) réalisées sur la chloration de quelques composés organiques aromatiques, des acides aminés et des hétérocycles tels que le phénol, résorcinol, substances humiques, guanine, cytosine, l'uracile, tyrosine, phénylalanine et l'alanine dans différents milieux de minéralisation variables.

Ces études ont montré qu'il y'a une incidence notable du pH et du temps de contact sur la réactivité des composés organiques précités et donc sur les mécanismes réactionnels mis en jeu. Lorsque le milieu est minéralisé, le pH exerce également une influence non négligeable sur le déroulement des réactions de chloration.

Ils ont indiqué aussi que l'étape lente pourra aller jusqu'à 24 heures du temps de contact accompagnée avec une consommation de l'ordre de 95% du chlore introduit dans les eaux minéralisées.

De même, l'étude de (AGHTM, 1981) citée dans les travaux de Hellal (2008), indique ainsi que le chlore injecté pour la désinfection entre rapidement en réaction avec les composés réducteurs et l'ammoniaque. Quant aux composés organiques aminés, ils réagissent avec le chlore beaucoup plus lentement. Les réactions de substitution sont en particulier trop lentes pour être vraiment compétitives.

Toutefois, l'évolution de l'absorbance au cours de la chloration de l'histidine et la caféine dans les différents milieux de minéralisations variables et en fonction de la variation du pH a aboutit aux courbes qui sont présentés sur les figures 24 et 25. Ces courbes montrent aux longueurs d'ondes optima pour chaque composé testé que :

- Dans le cas de la caféine (courbes de la figure 23), il y'a une diminution de l'absorbance. Donc dégradation de l'aromaticité et formation des composés aliphatiques dues probablement à la rupture de l'hétérocycle. A l'exception, dans l'eau d'El Kantara et pour un pH égal à 7, nous avons obtenu des absorbances qui sont supérieures à 1 avant et après chloration, ce qui implique que ce composé soit qu'il s'absorbe fortement à cette longueur d'onde et/ou la présence dans le milieu de dilution (eau d'El Kantara) d'autres composés minéraux absorbant à cette même longueur d'onde entrent en compétition avec la caféine durant la mesure de ce paramètres, ce qui induit cette augmentation. Dans l'eau de Biskra à pH = 9, l'eau de Drouh et d'Ain Souda à pH égal à 7 et 9 l'aromaticité de la caféine subit une augmentation allant de 2 à 30 minutes du temps de contact et après ce laps temps nous avons enregistré la dégradation de cette dernière.

- Alors que, dans le cas de l'histidine (les courbes de la figure 24), nous remarquons une augmentation de ce paramètre, mais elles n'excèdent pas 1. Cette augmentation pourrait être due à la formation de composés absorbant plus fortement à la longueur d'onde adoptée (280nm). Par contre, dans l'eau de Biskra et pour des pH égal à 4 et à 9, nous avons obtenus une diminution dans les absorbances après chloration donc, dégradation de l'aromaticité et formation des composés aliphatiques.

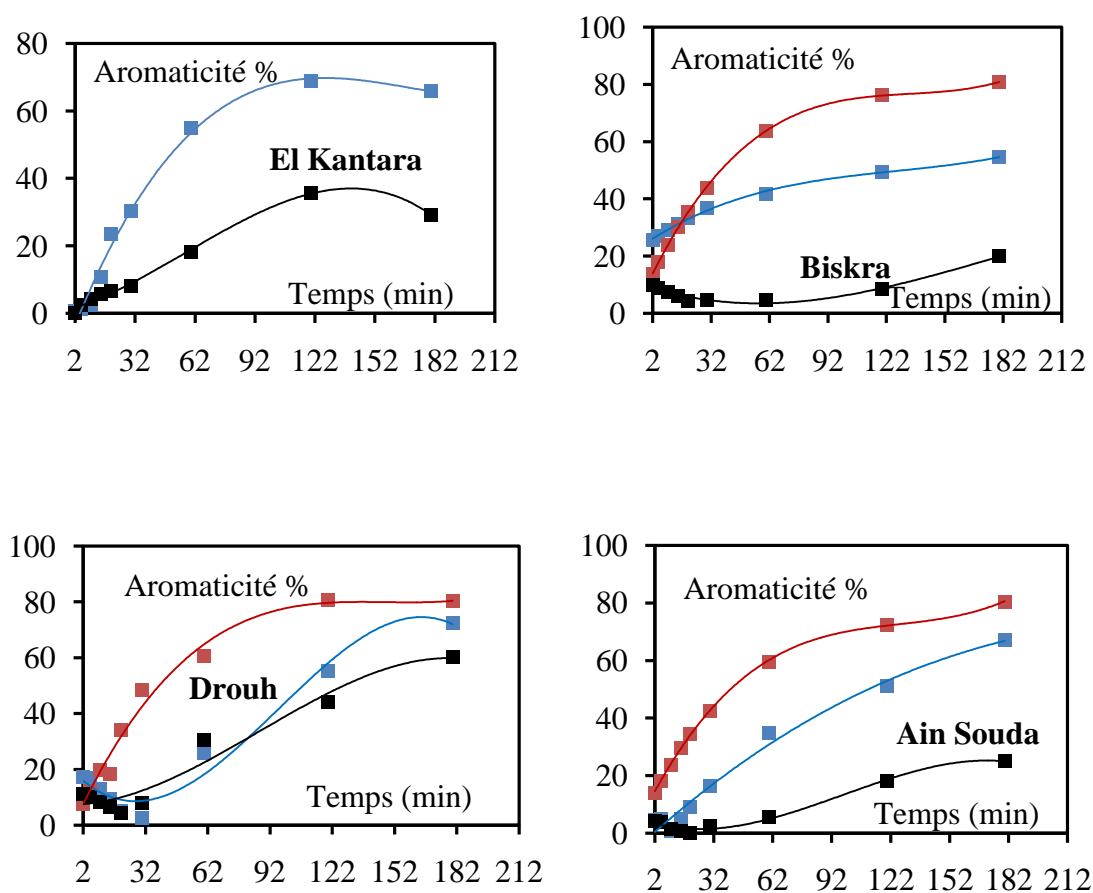


Figure 23: Evolution de l'aromaticité de la caféine après chloration en fonction de la variation du pH et du temps de contact dans des milieux de minéralisation variables

[Caf] = $1,0310^{-4}$ mole/l; r = 20; pH = 4; pH = 7; pH = 9

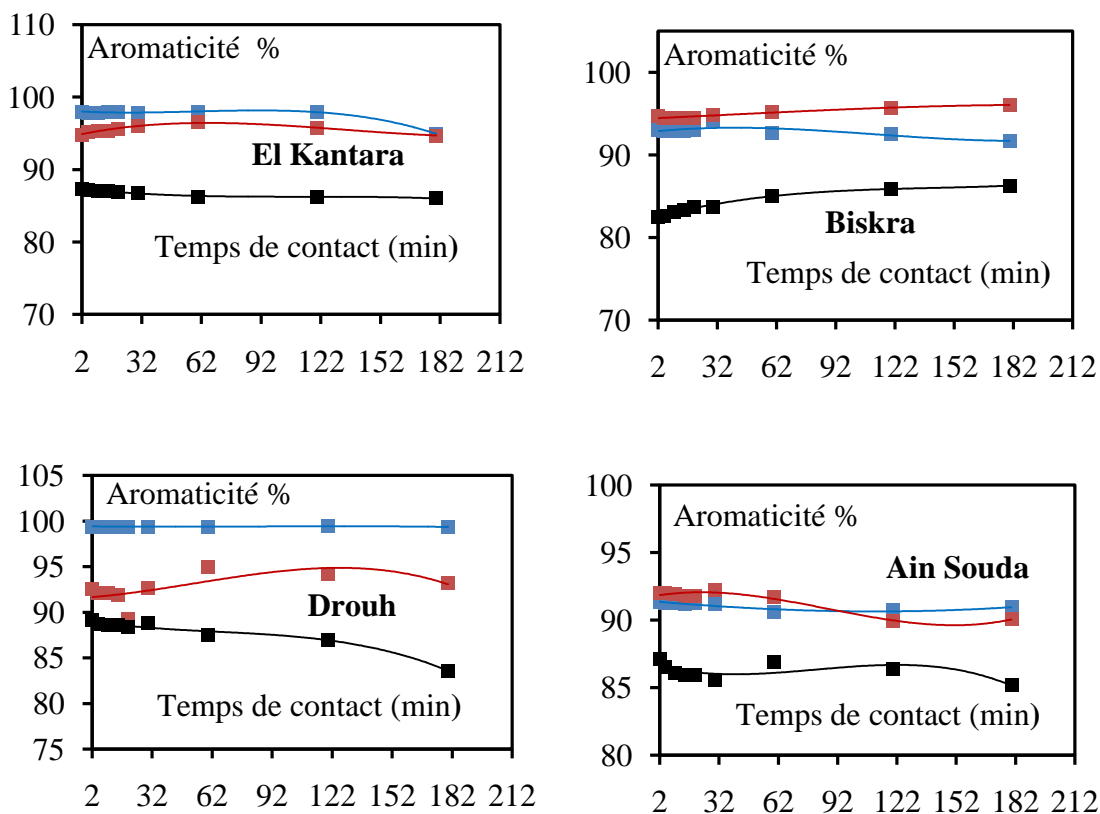


Figure 24 : Evolution de l'aromaticité de l'histidine après chloration en fonction de la variation du pH et du temps de contact dans des milieux de minéralisation variables

$$[\text{His}] = 4,710^{-5} \text{ mole/l}; r = 20; \text{pH} = 4; \text{pH} = 7; \text{pH} = 9$$

Cependant, le suivi des cinétiques des consommations en chlore et des absorbances en fonction du pH dans des milieux de minéralisation variables incite d'une part à suggérer la présence de plusieurs mécanismes successifs et la formation de divers sous produits de la chloration de l'histidine et de la caféine. D'autre part, que la minéralisation et le pH ont une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique soit spécifiquement soit par les biais des éléments minéraux en présence.

III.3 Conclusion

L'objectif de ce chapitre est de donner une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine dans des milieux de minéralisation variable et sous des conditions expérimentales bien contrôlées (pH, temps et taux de chloration).

Les essais de chloration de ces composés ont montré que les potentiels de consommation en chlore sont très importants dans les différents milieux que nous avons testés. Cette réactivité semble dépendre de la minéralisation spécifique de l'eau, en particulier les éléments minéraux consécutifs de la dureté permanente.

En variant les taux de chlore introduit, les résultats que nous avons obtenus a abouti à une courbe connue en traitement des eaux sous la dénomination de courbe de break-point, mais qui présente uniquement deux zones :

Une zone où le résiduel en chlore est nul et une autre croit régulièrement aussi bien pour la caféine que pour l'histidine et pour toutes les eaux minéralisées que nous avons testées malgré les fortes doses de chlore qui ont été introduites. Ce qui implique absence de la dégradation des chloramines donc de break-point ou point de rupture. Ces résultats ont pu indiquer que les chloramines formées (organiques et minérales) sont très rigides et très stables elles nécessitent un temps de réaction assez long pour qu'elles se dégradent.

Dans le même objectif, le pH influe d'une manière notable sur la chloration malgré la variation des milieux de dilution et que le pH acide favorise toujours la réactivité de l'histidine et de la caféine vis-à-vis du chlore, ce qui traduit une augmentation du potentiel de consommation en chlore.

D'une façon analogue, le temps de contact a un effet sur la réactivité de la consommation en chlore en la divisant en deux étapes, une étape rapide et l'autre lente. Toutefois, il semble que la minéralisation d'une eau peut influencer d'une manière notable sur la réaction chlore/matière organique azotée, soit globalement soit par le biais des éléments minéraux spécifiques notamment les chlorures, sulfates, fer manganèse et azote ammoniacal.

Conclusion générale

La chloration des eaux est la technique de désinfection la plus employée au monde afin de lutter contre les maladies d'origine hydrique causées par des micro-organismes pathogènes. Cependant, les réactions entre le chlore et les matières organiques naturelles (MON) présentes dans les eaux conduisent à la formation de nombreux sous-produits de désinfection (SPD) en particulier les trihalométhanes (THM) dont les risques de nuisance sont actuellement bien connus.

L'objectif global de notre travail était donc de donner une contribution à la compréhension de la réactivité du chlore sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel) vis-à-vis des deux composés organiques azotés à structure hétérocyclique, il s'agit de l'histidine et de la caféine et d'étudier l'incidence de la minéralisation totale ainsi que celle d'éléments minéraux spécifiques ayant une réactivité prépondérante à la chloration. Notre étude a été effectuée sous des conditions expérimentales bien contrôlées (taux de chlore, fixe et variables, pH et temps de contact).

La première partie de notre travail a consisté en une revue bibliographique concernant :

- 1) La pollution azotée des eaux naturelles et leur élimination. Notre recherche a pu montrer l'origine de cette pollution, ainsi que, les différents polluants organiques et minéraux susceptibles d'être présents dans les eaux naturelles. Parmi ceux-ci, nous avons cité les substances humiques, les acides aminés, les bases puriques et pyrimidiques et d'autres composés organiques azotés tels que les pesticides. De même, nous avons fait une description générale sur les procédés d'élimination de la pollution azotée accompagnée par quelques travaux qui ont été réalisés dans ce domaine.
- 2) La chloration des composés azotés des eaux naturelles, après avoir cité les propriétés physico-chimiques du chlore, ses aspect théoriques et pratiques ainsi que les avantages et les inconvénients de la chloration, nous avons donné un état de connaissances sur les travaux qui ont été réalisés sur l'action du chlore vis-à-vis des composés organiques et minéraux azotés dans les eaux naturelles, ainsi que son utilisation dans la chaîne de traitement des eaux potable.

La littérature a bien établi que le chlore est connu par sa grande réactivité et son pouvoir oxydant vis-à-vis de l'azote réduit sous ses deux formes minérales, organiques et que les composés azotés sont parmi ceux qui consomment le plus de chlore.

D'une manière générale, la plupart des auteurs se rejoignent pour admettre que l'action du chlore sur les composés organiques azotés conduit rapidement à des composés N-chlorés et N,N-dichlorés instables. Ces composés intermédiaires de substitution se décomposent en ions Cl^- , en NH_3 , CO_2 et en aldéhydes, nitriles ou acides, qui sont des sous produits d'oxydation. En plus, la chloration de certains composés organiques azotés peut conduire à la formation des composés organohalogénés à des effets mutagènes et relativement toxiques.

La seconde partie de notre travail a été consacrée à la présentation et l'exploitation des résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés dans le cadre de notre étude. Dans cette partie :

- 1) Le premier chapitre est employé dans la présentation des modes et des conditions opératoires que nous avons suivis lors de nos essais expérimentaux. Dans ce chapitre nous avons pu donner une description générale sur les caractéristiques des composés organiques azotés testés (l'histidine et la caféine) et sur les milieux de dilution de minéralisations variables que nous avons adoptés. Il est important de signaler que les eaux testées sont exemptes de tous trace de matière organique et de chlore résiduel.
- 2) Le deuxième chapitre a pour objectif de voir la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine en eau distillée sous l'effet de différents paramètres réactionnels, comme le taux de chlore introduit, le pH du milieu réactionnel et le temps de réaction. Les résultats que nous avons obtenus ont pu montrer que :
 - La caféine et l'histidine ont abouti à des demandes en chlore importantes et que 32,50% et 60,65% du chlore introduit a été consommé respectivement par la caféine et l'histidine. Ce qui témoigne d'une forte réactivité de ces composés vis-à-vis du chlore. Ceci est due d'une part, à leurs structures aromatiques stables comportant des électrons π délocalisés, fortement polarisables conférant au cycle une réactivité nucléophile, ce qui facilite l'attaque du noyau par des réactifs électrophiles. D'autre part, Ceci rejoint

également la théorie avancée qui a suggéré que la présence de tels groupements (OH ou NR₂) sur le cycle aromatique du type phénol favorise la délocalisation des électrons de substitution et par suite l'augmentation de la densité électronique, ce qui induit ainsi une augmentation de la vitesse de réaction de la molécule organique par le chlore.

- Dans le même contexte, le suivi de l'évolution du chlore résiduel en fonction du chlore introduit a abouti à des courbes présentant deux zones assez distinctes quelque soit l'augmentation de la dose du chlore que nous avons introduit et l'absence du break point et/ou point critique.

Ceci, nous a permis de dire que les chloramines qui sont formées sont très rigides, elles nécessitent un temps de contact peut être assez long pour qu'on puisse atteindre le stade de leur destruction contrairement à l'azote ammoniacal.

- En ce qui concerne l'effet du pH sur la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine, nous avons enregistré de fortes demandes en chlore pour des pH acides égal à 4, puis ces demandes en chlore ont subi une diminution en passant du pH égal à 7 à pH égal à 9. Le pH a présenté un impact important sur les potentiels de consommation en chlore aussi bien pour l'histidine que pour la caféine. Ceci a été interprété comme l'ont suggéré différents auteurs, par la forme et la spéciation du chlore que ce soit sous forme non et ou ionisée et par la structure des composés organiques testés et en particulier leurs groupement fonctionnels (groupements amine et carboxyle) que ce sont soit sous forme protonée ou non.

- Le suivi, de l'évolution de la consommation en chlore en fonction de la variation du temps de contact et de la variation du pH a indiqué que la consommation en chlore suit toujours deux étapes, une étape rapide durant les 20 premières minutes suivie par une autre étape lente. Dans cette phase l'ordre de la réactivité du chlore que ce soit pour la caféine et ou l'histidine dépend de la forme du chlore dans le milieu et il est comme suit :

pH acide (pH = 4) > pH neutre (pH = 7) > pH basique (pH = 9)

- Ainsi, l'évolution de l'absorbance en UV en fonction du temps de contact et du pH a indiqué pour l'histidine il y'a une augmentation dans l'aromaticité, cette augmentation pourrait être due à la formation de composés absorbant plus fortement à la longueur d'onde adoptée (280 nm). Par contre pour la caféine et à pH égal à 7 qu'il y'a une dégradation dans l'aromaticité et l'apparition de composés aliphatiques.
 - Pour l'effet des sels minéraux tels que les bromures, le fer et les manganèses ayant une réactivité promotrice à la réaction du chlore. Les résultats avec l'histidine et la caféine ont montré l'existence de deux phénomènes contradictoires entre l'histidine et la caféine en présence de ces sels minéraux. Il y'a une augmentation dans les potentiels de consommation en chlore pour la caféine quelque soit le sel qui a été mis en contact. Par contre, pour l'histidine il se produit une diminution dans les demandes en chlore. Cette réactivité est accompagnée par une élimination du fer et du manganèse plus importante pour la caféine que celui de l'histidine.
- 3) Le troisième chapitre a pour objectif de donner une contribution à la connaissance de la réactivité du chlore vis-à-vis de l'histidine et de la caféine dans des milieux de minéralisations variables. Avec les mêmes conditions opératoires que celles en eau distillée (taux de chlore introduit, pH et temps de réaction), les résultats que nous avons obtenus ont montré que :
- Les composés organiques testés restaient très réactifs vis-à-vis du chlore quelque soit la minéralisation de leur milieu de dilution et dépassent même les potentiels que nous avons obtenus en eau distillée. Toutefois, cette réactivité est corrélable aux éléments minéraux réducteurs contenus dans les eaux testées. Rappelons que ces éléments sont très réactifs vis-à-vis du chlore d'une part. D'autre part, les eaux étudiées sont fortement tamponnées et caractérisées par un pH neutre et/ou voisin de la neutralité, donc, la forme prédominante du chlore serait l'acide hypochloreux qui possède un effet énergétique sur le composé organique et les substances minérales réducteurs.
 - En ce qui concerne l'effet de la variation du taux de chlore introduit, les courbes représentant l'évolution du chlore résiduel en fonction du chlore introduit font apparaître que même en présence de sels minéraux, le break-point ou point de rupture

n'apparaît pas pour tous les échantillons d'eaux minéralisées que nous avons choisis, aussi bien pour la caféine que pour l'histidine. D'une façon générale, nos résultats indiquent la formation des chloramines qui sont très stables. Donc, elles nécessitent un temps assez long pour qu'elles se dégradent. Cette évolution est comparable aux courbes que nous avons obtenues en eau distillée.

- En milieu minéralisé, les potentiels de consommation en chlore sont très forts pour la caféine et pour l'histidine et que le pouvoir d'oxydation du chlore s'est exercé plus sensiblement en passant du pH = 4 à pH = 9. De plus, les études des cinétiques réalisées montrent que la consommation en chlore présente deux phases, tout comme en eau distillée, une phase rapide au cours du 30 minutes de la réaction suivie d'une seconde phase plus lente qui se poursuit jusqu'à 24 heures. De même, notre suivi a permis de montrer que la consommation en chlore pour la caféine et l'histidine dans les eaux minéralisées ne suit ni la spéciation, ni la forme du chlore en fonction du pH.

- Le suivi de l'absorbance en UV de l'histidine et de la caféine chlorées dans des milieux de minéralisation variables ainsi que le temps de la réaction et le pH a induit une augmentation de l'aromaticité pour l'histidine dans la plupart des milieux de dilution. Par contre, pour la caféine nous avons remarqué une dégradation dans l'aromaticité pour l'ensemble des eaux testées à l'exception, dans l'eau d'El Kantara et pour un pH égal à 7, nous avons obtenu des absorbances qui sont supérieures à 1 avant et après chloration.

- En conséquence, nous pouvons dire que, la minéralisation a une influence notable sur la réactivité du chlore vis-à-vis de la matière organique soit spécifiquement soit par les biais des éléments minéraux en présence et que les produits de chloration peuvent donc varier.

Références 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. (2001)**, Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou.
- **Achour, S., Guergazi, S. (2002)**, Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, *Rev. Sci. Eau*, 15, 3, 649-668.
- **Achour, S. (2005)**, Les trihalométhanes dans les eaux de surface chlorées algériennes, Deuxième congrès Méditerranéen (Watmed 2), "Ressources en eau dans le bassin méditerranéen", Marrakech Maroc.
- **Achour, S., Bouchemal, F. (2007)**, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. *LARHYSS Journal*, 6, 81-89.
- **AGHTM. (1981)**, Points de repère sur la désinfection des eaux, E.d. Cahiers de l'AGHTM, France.
- **Al mardini, F. (2008)**, Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de docteur. Chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers, France.
- **Alouini, Z. et Seux, R. (1987)**, Cinétiques et mécanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides α -amines lors de la désinfection des eaux. *Water Research*, 21(3), 335.
- **Alouini Z. et Seux R., (1988)**, Cinétiques et mécanismes de la dégradation de la créatinine sous l'action de l'hypochlorite. *Water Research*, 22, 12, 1519-1526.
- **Bacha, M., Achour, S., Guergazi, S. (2006)**, Chloration de la cytosine et de la guanine en présence de sels minéraux, *LARHYSS Journal*, 5, 179-185.
- **Baylac P. (2002)**, Le dichloroisocyanurate de sodium : un désinfectant majeur de l'eau de Boisson. *Médecine Tropicale*; 62 (6) : 594-596.
- **Benoufella, F (1989)**, Chloration de quelques acides aminés présents dans les eaux à potabiliser. Thèse de Magister en Chimie, Université Houazi Boumediene Alger.
- **Bates, R.G. et Pinching, G.D. (1950)**, Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 to 50° from E. m. f. studies of the ammonium salt of a weak acid. *Journal of the American Chemical Society*, 72(3), 1393.
- **Bontoux, J, (1983)**, Introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles- eaux usées – eaux de boisson. Ed CEBEDOC. Sprl, Liège.
- **Bousahel, R., Baudu, M et Montiel, M, (2002)**, Influence de la matière organique et inorganique de l'eau sur l'élimination des pesticides par nanofiltration. *Rev. Sci. Eau*, 15, 4, 709-720.
- **Brown S.B., Houghton J.D. et Hendry G.A.F.(1991)**, Chlorophyll Breakdown, dans *Chlorophylls*, 465 p, CRC Press.
- **Cimetière, N (2009)**, Etude de la décomposition de la monochloramine en milieu aqueux et réactivité avec des composés phénoliques. Thèse de Docteur de l'Université, Poitiers, France.
- **Brittain, H.G., Prankerd, R.J (2007)**, pKa de la caféine protonée, *Critical Compilation of Pka Values for Pharmaceutical Substances*, Academic Press, 726 p
- **CIRC (1991)**, Chlorinated drinking water; chlorinated by-products; some other halogenated compounds; cobalt and cobalt compounds. *IARC Monog. Eval. Carcinogen. Risks Hum*, 52, 45-359.
- **Connell, G.F. (1996)**, Water disinfection series : The chlorination/chloramination handbook. American Water Works Association, Denver, CO.

- **Connick, R.E. et Chia, Y.-t. (1959)**, The Hydrolysis of Chlorine and its Variation with Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 81(6), 1280-1284.
- **Conyers, B. et Scully, F.E. (1997)**, Chloramines V: Products and Implications of the Chlorination of Lysine in Municipal Wastewaters. *Environmental Science & Technology*, 31(6), 1680-1685.
- **Croué, 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 de l'Université de Poitiers, France.
- **CSNEJ, Chambre Syndicale Nationale de l'Eau de Javel, (2006)**, Dossier, l'eau de javel solution aqueuse d'hypochlorite de Sodium.
- **Dégrémont, (2005)**, Mémento technique de l'eau. 10^e Edition, Ed, Lavoisier, Paris
- **De Laat, J., Merlet, N., Doré, M. (1982)**, Chloration de composés organiques : Demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation en trihalométhanes, *Wat. Res.*, 16, 1437-1450.
- **De Laat, J., Berne, F., Brunet, R et Hue, C. (2009)**, Sous-produits de chloration formés lors de la désinfection des eaux de piscines. Etude bibliographique. *Eur. j. water qual.* 40,109–128.
- **Desjardins, R. (1997)**, Le traitement des eaux, 2^{ème} édition, Ed de l'école polytechnique de Montréal.
- **Doré, M. (1989)**, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed. Lavoisier. Paris.
- **Dossier Berne, F., Panais, B., Merlet, N., Cauchi, B., Legube, B. (1994)**, Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement, *Environ. Technol.*, 15, (10), 901-916.
- **EPA. (Environmental Protection Agency) (1999)**, Alternative disinfectants and oxidants. Guidance manual, Chapter 5, 1-15.
- **EPA. (Environmental Protection Agency) (2004)**, Drinking water contaminants. En ligne <<http://www.epa.gov/OGWDW/hfacts.html>>.
- **Fenelon, J.M. et Moore, R.C. (1998)**, Transport of agrichemicals to ground and surface water in a small central Indiana watershed. *Journal of Environmental Quality*, 27(4), 884.
- **Freuze, I., Brosillon, S., Herman, D., Laplanche, A., Démocrate, C. et Cavard, J. (2004)**, Odorous products of the chlorination of phenylalanine in water: Formation, evolution, and quantification. *Environmental Science and Technology*, 38 (15), 4134.
- **Gillian, L.R., Filaderil, H.A., McIntyre, A.E., Graham, N.J.D., Perry, R. (1988)**, Isolation and identification of reaction products arising from the chlorination of cytosine in aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, 22, (12), 1425-1429.
- **Gould, J.P., Hay, T.R. (1982)**, The nature of the reactions between chlorine and purine and pyrimidine bases: Products and kinetics, *Wat. Sci. Tech.*, 14, Capetown, 629-640.
- **Guergazi, S. (1998)**, Chloration de la matière organique et incidence de la composante minérale des eaux de surface, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Alger.
- **Guergazi, S., Achour, S. (1996)**, Action du chlore sur les composés organiques et incidence de la minéralisation d'une eau de surface, 1^{er} séminaire maghrébin sur l'eau, Tizi-Ouzou.
- **Guergazi, S. (2006)**, Influence de la minéralisation sur l'action d'oxydants vis-à-vis de la matière organique des eaux naturelles, Thèse de Doctorat en Sciences en Hydraulique, Université de Biskra, Alger.
- **Guergazi, S., Achour, S. (2006)**, Présence du fer et du manganèse dans les eaux naturelles. Effet de la chloration, Séminaire international sur les géosciences au services du développement durable, Tebessa, 26-28. Novembre.
- **Guergazi, S., Harrat, N., Achour, S. (2006)**, Paramètres organiques et potentiels de formation du chloroforme d'eaux de surface de l'Est Algérien. *Courrier du savoir Scientifique et Technique*, 7, 45-50.

- **Gupta, P.K., (2004)**, Pesticide exposure- Indian Scene Toxicology, 198, 1-3, pp. 83-90.
- **Groupe scientifique sur l'eau. (2003)**, Fiche Nitrates/Nitrites, Institut national de santé publique du Québec, 12 p.
- **Harbowy, M.E., Graham, H. N (1998)**, Caffeine CRC Press, 374 p. Chap 3 (Tea: the Plant and its Manufacture; Chemistry and Consumption of the Beverage), p. 45-47.
- **Hellal, A, (2008)**, Incidence de la minéralisation des eaux sur la chloration de la phénylalanine. Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.
- **Hellal, A; Achour, S. (2008)**, Influence de paramètres réactionnels sur la chloration de la phénylalanine en présence d'eaux minéralisées. LARHYSS Journal,7, 39-45.
- **Hureiki, L., Croué, J.P. (1997)**, Identification par couplage CG/SM des sous –produits de chloration de deux acides aminés libres, la proline et la méthionine, Rev. Sci. Eau, 10, (2), 249-264.
- **Hureiki L., Croué J.P. et Legube B., 1994**, Chlorination studies of free and combined amino acids. Water Research, 28, 12, 2521–2531.
- **Jadas Hécart, A. (1989)**, Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable. Modélisation et identification de précurseurs organiques. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, n° d'ordre 282.
- **Jadas-Hecart, A., El Morer, A., Stitou, M., Bouillot, P. et Legube, B. (1992)**, The chlorine demand of a treated water. Water Research, 26 (8), 1073.
- **James, J. E., Keane, M. A (2007)**, Caffeine, sleep and wakefulness: implications of new understanding about withdrawal reversal. Human Psychopharmacology-Clinical and Experimental, vol. 22, (8), 549-558.
- **Jawich, D, (2006)**, Etude de la toxicité de pesticides vis-à-vis de deux genres de levures : approche cinétique et moléculaire. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France.
- **Kanki,A. B, (1974)**, Oxydation du tryptophane par le chlore, Revue, Ecologie, Biologie et Sol, 11, 477
- **Kantouch, A., Abdel Fatteh, A.S. (1971)**, Action of sodium hypochlorite on α -amino acide, Chem. Zvesti, 25, 222.
- **Kasiske, D., Klinkmuller, K.D, Sonneborn, M, (1978)**, Application of H.P.L.C to water pollution analysis. J. Chromatogr, 149-703.
- **Kankau, M, (2004)**, Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve senegal en mauritanie – etude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.
- **Kessous, C, (2002)**, Biochimie structureale, Office des publications universitaires, Hydra, Alger.
- **Kirmeyer, G.J; Foust,G.W; Pierson, G.L; Simmler,J.J et Lechevallier, M.W, (1993)**, Optimizing chloramine treatment. Préparé pour l'american Water Works Association Research Foundation.
- **Lalande, J., Le Meur, M. (1997)**, Chimie organique: Cours avec exercices résolus, SPEPC, Série Jean Le Hir, Masson, Paris.
- **Lauch, R. P., Gutter, G. A (1986)**, Ion exchange for the removal of nitrate from well water. Journal. Am. Water Work. Assoc, 78,(5), 256.
- **Langheld, K. (1909)**, Uber das Verhalten von α -Aminosäuren gegen Na-triumhypochlorit. Berichte, 42, 2360.
- **Le Cloirec- Renaut, C (1984)**, Analyse et évolution de la micropollution organique et azotée dans les stations d'eau potable. Effet de la chloration sur des acides aminés. Thèse Docteur-Ingénieur, Rennes.

- **Levallois, P., Phaneuf, D. (1994)**, La contamination de l'eau potable par les nitrates : Analyse des risques à la santé. *Revue canadienne de santé publique*, 85 (3), 192-196.
- **Legube, B. (1996)**, Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire. Bretagne, France.
- **Li, J. et Blatchley III E.R., (2007)**, Volatile disinfection byproduct formation from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 19, 6732–6739.
- **Lovett, R (2005)**, Coffee: The demon drink, *New Scientist*, no 2518, 2005
- **Louisot, P (1983)**, Biochimie générale et médicale/ Structurale, métabolique et sémiologique, SIMEP, Velleurbanne, Paris- Bretagne, France.
- **Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J (1997)**, Brock biology of microorganisms. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.
- **Madison, R., Brunett, J.D (1985)**, Overview of the occurrences of nitrate in groundwater of United States. US Geological Survey, Water Supply Paper, 2275,93-105.
- **Martin, G (1979)**, Le problème de l'azote dans les eaux. Ed Tech et Doc, Paris.
- **Maughan, R. J., Griffin.J (2003)**, Caffeine ingestion and fluid balance: a review dans *J. Human Nutrition Dietetics*, vol. 16, (6), 411–420.
- **Masuda, M., Suzuki, T., Friesen, M. D., Ravanat, J.L., Cadet,J., Pignatelli, B., Nishino,H., Ohshima, H (2001)**, Chlorination of guanosine and other nucleosides by hypochlorous acid and myeloperoxidase of activated human neutrophils, *Journal. Biol. Chem.*, 276, 40486-40496.
- **Mehrsheikh, A., Bleeke, M., Brosillon, S., Laplanche, A. et Roche, P. (2006)**, Investigation of the mechanism of chlorination of glyphosate and glycine in water. *Water Research*, 40(16), 3003.
- **Merlet, N. (1986)**, Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Thèse de doctorat Es-Sciences physiques,n°436, Université de Poitiers, France.
- **Morris, J.C. (1966)**, The Acid Ionization Constant of HOCl from 5 to 35°C. *Journal of Physical Chemistry*, 70(12), 3798-3805.
- **National Toxicology Program (NTP), (1992)**, Toxicology and carcinogenesis studies of chlorinated water and chloraminated water. National Institutes of Health, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Research Triangle Park, NC, 92- 2847.
- **National Research Council (NRC), (1995)**, Nitrate and nitrite in drinking water. National Academy of Science, 63 p.
- **Noack, M.G., Doerr, R.L. (1978)**, Reactions of chlorine, chlorine dioxide and mixtures of humic acid : Ani interim report, in water chlorination, *Environ Impact and Kealth Effects*, R.C. Jolley Ed., Ann Arbor Science Publishers, 2, 49-58.
- **OMS (1992)**, Analytical and water treatment methods for health-based guideline values. Report on a WHO, consultation, Medmenham, U.K., 27-29. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.
- **OMS (2004)**, Directives de qualité pour l'eau de boisson, 3e éd., Organisation mondiale de la santé, Genève, Suisse. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3/en/index.html; consulté le 22 février 2006).
- **Ouakouak, A. (2010)**, Etude de l'élimination de polluants organiques azotés par adsorption sur charbon actif. Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.
- **Peter A. (2008)**, Taste and odor in drinking water – Sources and mitigation strategies; Dissertation ETH Zürich, 141 p.

- **Pisc (2000)**, Disinfectants and disinfectant by-products, Programme international sur la sécurité des substances chimiques, Organisation mondiale de la Santé, Genève, Suisse (Critères d'hygiène de l'environnement 216).
- **P.I.S.S.C, Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques), (2009)**, Uree , fiche de sécurité consultée le 9 mai, 2009.
- **Qualls, R., Johnson, J. (1983)**, The Role of Suspended Particles in Ultraviolet Disinfection. *J. Water Pollution Control Fed.* 55, 10, 1280-1285.
- **Raven, P.H. , Evert, R.F et Eichhorn, S.E. (2007)**, Physiologie Végétale 2ème édition, coll. Editions De Boeck Université , Bruxelles, Belgique, 121 p.
- **Reckhow, D.A. (1984)**, Organic halide formation and the preozonation and alum coagulation to control organic halide precursors. P PhD thesis, Chapel Hill (N.C.) (U.S.A).
- **Rejesk, F. (2002)**, Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, France.
- Robert, L. (1989), Opérations unitaires, Adsorption. *Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, J 2730-2731.
- **Rodier, J. (1996)**, l'analyse de l'eau. 8ème édition, Ed. Dunod. Paris.
- **Rodnina, M.V. Beringer, M et Wintermeyer, W (2008)**, How ribosomes make peptide bonds, vol. 32.
- **Rook, J.J. (1974)**, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat. Exam.*, 23(2), 234-243.
- **Santé Canada (1992)**, Le nitrate et le nitrite. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au canada. Documentation à l'appui, Accessible à : [WWW.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc_pubs/rqepdoc_appui/nitrate.pdf](http://www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc_pubs/rqepdoc_appui/nitrate.pdf)
- **Santé Canada (2002)**, Chlorinated disinfection by-products (CDBPs) in Canadian drinking water a survey of 27 small systems. Division de la recherche en chimie, Bureau de la science de la santé environnementale, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa.
- **Seux. R. (2002)**. Désinfection des eaux destinées à l'alimentation et à la préparation de denrées alimentaires. Session de formation continue « réseaux d'alimentation en eau potable » Ecole Nationale de Génie de l'eau et de l'Environnement de Strasbourg, France.
- **Shang, C., Blatchley, E.R. (2001)**, Chlorination of pure bacterial cultures in aqueous solution, *Wat. Res.* 35, (1), 244-254.
- **Stevenson, F.J. (1982)**, Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter. In Stevenson FJ, editor. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, New York.
- **Stanbro, W.D. et Smith, W.D. (1979)**, Kinetics and mechanism of the decomposition of Nchloroalanine in aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, 13(4), 446-451.
- **Suzuki, T., Ohshima,H. (2002)**, Nicotine-modulated formation of spiroiminodihydantion nucleoside via 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine in 2'-deoxyguanosine-hypochlorous acid reaction, *FEBS Lett.*, 516, 67-70.
- **Tachikawa, M., Sayama, C., Saita, K., Tezuka, M. et Sawamura, R. (2002)**, Effects of isocyanuric acid on the monochlorodimedone chlorinating rates with free chlorine and ammonia chloramine in water. *Water Research*, 36(10), 2547.
- **Thurman, E. M. (1985)**, Developments in biochemistry: Organic Geochemistry of Natural Water, Ed, By Nijhoff, M., Dr W. Junk Publisher. 495 p.

-
- **Thurston, R.V., Russo, R.C. et Vinogradov, G.A. (1981)**, Ammonia toxicity to fishes. Effect of pH on the toxicity of the un-ionized ammonia species. *Environmental Science & Technology*, 15(7), 837-840.
 - **Trehy, M.L., Yost, R.A. et Miles, C.J. (1986)**, Chlorination byproducts of amino acids in natural waters. *Environmental Science & Technology*, 20(11), 1117.
 - **U.S EPA (Environmental Protection Agency des États-Unis) (1994)**, Final draft for the criteria document on chlorinated acids/aldehydes/ketones/alcohols. EPA 68-C2-0139. Health and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology, Office of Water, U.S. EPA, Washington, DC. Disponible à: <http://www.regulations.gov/fdmpublic-LASKArel11/>.
 - **Uwe, M. (2008)**, Amino acids and the asymmetry of life, Springer-Verlag. ISBN 978-3-540-76885-2
 - **Vikesland, P.J. et Valentine, R.L. (2000)**, Reaction pathways involved in the reduction of monochloramine by ferrous iron. *Environmental Science & Technology*, 34(1), 83.
 - **Zimmerman, G. et Strong, F.C. (1957)**, Equilibria and Spectra of Aqueous Chlorine Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 79(9), 2063-2066.
 - **Weil, J.H. (2001)**, Biochimie générale, 9^{ème} édition, Edition Dunod, Paris.
 - **White, G.C. (1992)**, Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. 3rd ed, Ed Van Nostrand Reinhold, New York.
 - **White, G.C. (1999)**, Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 4th Ed, John Wiley et Sons, New York.
 - **Yahiaoui, K (2010)**, Incidence du procédé de la chloration sur l'élimination de la matière organique des eaux naturelles par adsorption sur charbon actif. Mémoire de Magister en Hydraulique urbaine et aménagement, Université de Biskra, Algérie.
 - **Yvinec, M. (1991)**, Etude préliminaires aux tentatives de corrélation entre la demande en chlore, le carbone organique dissous et le teneur en acides aminés d'une eau potable. DEA Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitiers, Paris.