

EFFET DE SELS METALLIQUES SUR LA CHLORATION DE SUBSTANCES HUMIQUES EN EAU DISTILLEE

S. ACHOUR, S. GUERGAZI

Université de Biskra, B.P. 145, R.P, 07000 – Algérie

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface

(LARHYSS)

www.larhyss.org , info@larhyss.net

RESUME

L'objectif de notre étude est d'apprécier l'influence de la présence de sels de fer et de manganèse sur la réaction de chloration de substances humiques en eau distillée.

Différents paramètres réactionnels (taux et temps de chloration, pH et teneur initiale en métaux) sont testés au cours des essais de chloration des solutions synthétiques d'humate de sodium.

Le suivi des potentiels de consommation en chlore, de l'absorbance en ultra – violet et de la concentration résiduelle en métaux a mis en évidence que la réactivité du chlore est importante vis-à-vis des substances humiques.

Toutefois, la présence de fer et de manganèse semble induire des variations dans les demandes en chlore et dans l'évolution de l'aromaticité des composés organiques. Elle semble également favoriser des schémas réactionnels compétitifs et complexes au cours de la chloration des solutions aqueuses de substances humiques.

I. INTRODUCTION

L'emploi de la chloration est fondamental aussi bien dans le traitement des eaux souterraines que des eaux de surface. Les critères bactériologiques constituent encore un des objectifs de la chaîne de traitement d'une eau destinée à la consommation.

Cependant, certains oxydants chimiques et notamment le chlore peuvent intervenir sur les substances minérales et organiques des eaux (Doré, 1989).

Parallèlement à son action biocide, le chlore réagit avec les substances humiques présentes dans les eaux de surface.

Ceci peut mener à une forte consommation en chlore accompagnée de la formation de sous-produits organohalogénés potentiellement toxiques (Achour et Moussaoui, 1993, Le Curieux et al., 1996). Le schéma de réaction du chlore avec les constituants de l'eau peut encore se compliquer lorsque certains éléments métalliques tels le fer ou le manganèse sont présents dans l'eau. Ces métaux sont soit en solution, soit combinés à d'autres substances chimiques pour former des complexes minéraux et organiques (Knocke et al., 1990).

Il est donc souvent difficile de connaître les effets et les produits de la réaction de chloration d'une eau de surface dont la composition n'est pas clairement définie.

L'objectif de notre étude est d'examiner l'incidence de la chloration sur les substances humiques de type humate de sodium, en eau distillée et en présence d'éléments métalliques tels que le fer et le manganèse.

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

II. PROCEDURE EXPERIMENTALE

II.1. PREPARATION DES SOLUTIONS

- Les solutions synthétiques de substances humiques (humate de sodium) sont préparées en utilisant comme milieu de dilution l'eau distillée (pH = 6,86; conductivité de l'ordre de 10 μ S/cm). Une solution mère de 100 mg/l de substances humiques est préparée.
- Les solutions mères des sels métalliques sont préparées dans l'eau distillée à une concentration de 1g du métal par litre, sous forme de sulfate ferreux et de chlorure de manganèse.
- La solution de chlore est utilisée sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel de l'ordre de 40 degrés chlorométriques). Son titre est régulièrement vérifié par la méthode iodométrique (Rodier, 1984) à l'aide de solutions de thiosulfate de sodium N/100 ou N/150.

II.2. METHODES DE DOSAGE

II.2.1. Détermination du chlore résiduel

Le chlore résiduel est déterminé par iodométrie. La teneur en chlore résiduel est donnée par:

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

V_1 : Volume de thiosulfate de sodium versé

N_1 : Normalité de la solution de thiosulfate

V_2 : Volume de la prise d'essai

II.2.2. Aromaticité

Le suivi de l'aromaticité de la matière organique est effectué par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 254 nm, sur un spectrophotomètre U.V – Visible de type WPA Light Wave.

II.2.3. Détermination des teneurs résiduelles en métaux

Les concentrations des métaux sont déterminées par colorimétrie sur un photomètre de type HANNA C100 multiparamètres.

II.3. DESCRIPTION DES ESSAIS DE CHLORATION

La chloration des substances humiques en eau distillée se fait par ajout de micro quantités d'eau de Javel diluée au 1/10 et à un taux de chloration massique (m). Celui-ci est défini comme étant le rapport entre la masse de chlore introduit et la masse des substances humiques.

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

Le tableau 1 permet de récapituler les conditions de chloration des substances humiques.

Tableau 1: Récapitulatif des conditions expérimentales de chloration des substances humiques

Substances humiques (mg/l)	10
M	0 - 10
Temps de contact (heures)	0 – 24
pH	4 ; 7 ; 9
Fe ²⁺ (mg/l)	0,1 – 2
Mn ²⁺ (mg/l)	0,1 - 4

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. INFLUENCE DU TAUX DE CHLORATION DES SUBSTANCES HUMIQUES

Les essais ont été réalisés sur les solutions de substances humiques (SH) enrichies par des teneurs constantes en métaux, 2 et 4 mg/l selon le métal considéré.

L'effet de la variation du taux de chloration massique est observé par le suivi des potentiels de consommation en chlore ($\text{mgCl}_2/\text{mg SH}$), la dégradation des cycles aromatiques des SH et la teneur résiduelle du métal en solution. La figure 1 et le tableau 2 présentent les résultats obtenus pour chaque métal testé.

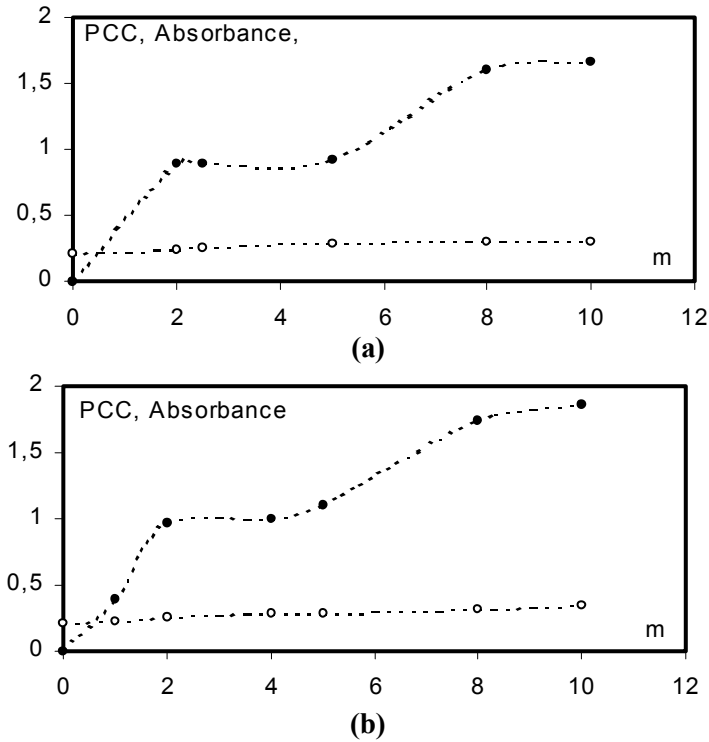


Figure 1 : Influence du taux de chloration (m) sur la réactivité des substances humiques en présence de fer (a) et de manganèse (b).

(●) PCC $\text{mgCl}_2/\text{mgSH}$, (○) Absorbance ($\lambda = 254 \text{ nm}$)
[SH] = 10 mg/l, pH = 7, t = 24 heures

Tableau 2 : Influence du taux de chloration (m)
sur les teneurs résiduelles en métal

m	0	1	2	3	4	5	8	10
Fe ²⁺ résiduel (mg/l)	2	0,44	0,36	0,34	0,19	0,15	0,13	0,06
Mn ²⁺ résiduel (mg/l)	4	1,9	0,6	0	0	0	0	0

A travers ces résultats, nous pouvons observer que les consommations en chlore sont très élevées lorsque les substances humiques sont chlorées en présence de fer ou de manganèse. Au delà de $m = 5$, les potentiels accusent une augmentation assez nette (1,6 à 1,8 mgCl₂/mgSH). En parallèle, les absorbances en U.V augmentent en présence des métaux alors qu'elles accusent habituellement une dégradation pour les forts taux de chlore lorsque les substances humiques ne sont pas combinées à d'autres éléments.

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

Rappelons qu'en eau distillée et même en absence de tout autre composé réducteur, les substances humiques présentent déjà des consommations en chlore suffisamment importantes, de l'ordre de 0,6 à 0,8 mgCl₂/mgSH (Achour et Guergazi, 2002).

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

Ces réactions nécessitent de fortes doses de chlore, largement supérieures aux doses stœchiométriques. Nos résultats confirment cet aspect et montrent une réactivité appréciable des substances humiques lorsque les métaux sont complexés à cette matière organique.

Le mécanisme de chloration des substances humiques peut ainsi subir des variations. L'augmentation de l'absorbance en U.V peut être interprétée avant tout comme une absence de dégradation des cycles aromatiques des substances humiques. Cette augmentation de l'U.V pourrait également être due à la formation de complexes *substances humiques – métal* ou à une oxydation partielle des cycles aromatiques jusqu'au stade de quinones. De même, les substitutions électrophiles par le chlore aboutiraient à des structures fortement chlorées qui absorberaient plus en U.V.

III.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DU METAL

La chloration des substances humiques (10 mg/l) est réalisée en introduisant une dose constante de chlore ($m = 2$) dans l'eau distillée enrichie par des teneurs variables en sels métalliques. Les résultats apparaissent sur la figure 2. Ils indiquent globalement que la présence de sels métalliques augmente les consommations en chlore pour les faibles teneurs en métal, inférieures à 1 mg/l. Au delà de cette valeur, la quantité de chlore introduit ne serait plus suffisante pour réagir à la fois sur le métal et sur les substances humiques. En parallèle, l'absorbance en U.V augmente et indique probablement la formation supplémentaire de produits absorbant plus fortement à la longueur d'onde adoptée. Comme cité précédemment, ce serait soit des produits d'oxydation aromatiques chlorés ou non, soit des complexes *substances humiques – métal* absorbant également à 254 nm.

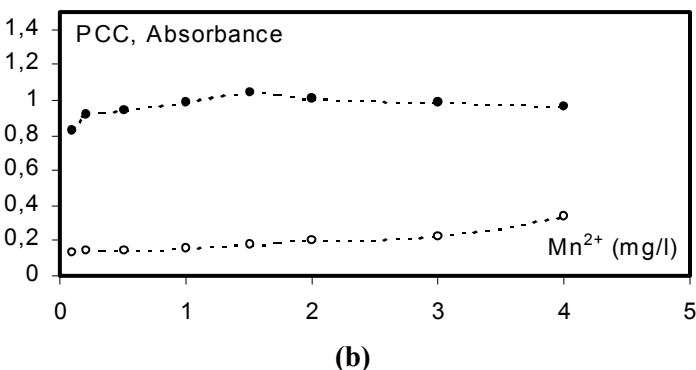
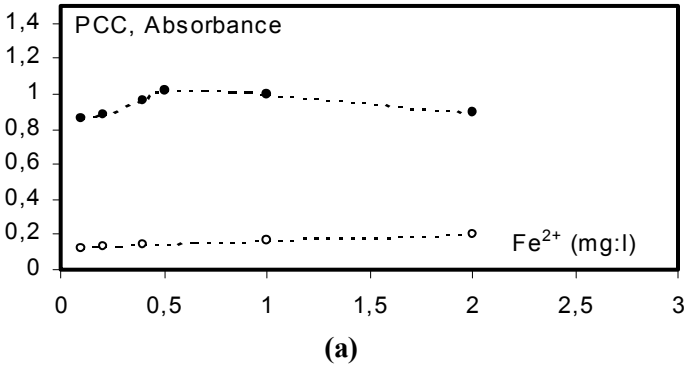


Figure 2: Influence de la teneur initiale de métaux sur la chloration des substances humiques. (●) PCC mgCl₂/mgSH, (o) Absorbance (λ = 254 nm) [SH] = 10 mg/l, pH = 7, t = 24 heures

III.3. INFLUENCE DU pH ET DU TEMPS DE CONTACT

Les essais de chloration des substances humiques sont réalisés pour trois pH différents. Les consommations en chlore sont suivies au cours d'un temps de contact de 6 heures (figure 3).

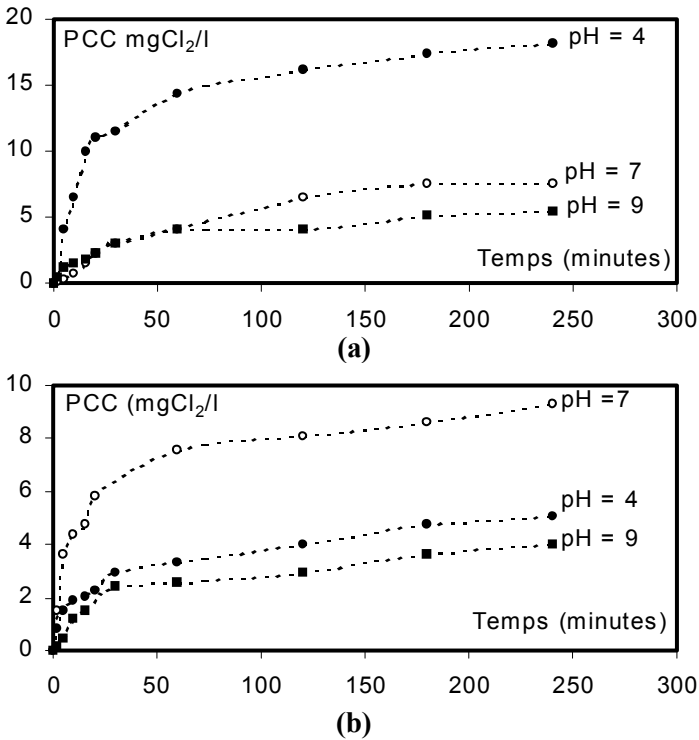


Figure 3 : Influence du pH et du temps de contact sur la chloration des substances humiques en présence de fer (a) et de manganèse (b).

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

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

Rappelons que les substances humiques seules ont une réactivité maximale à pH=7 (Croué, 1987; Guergazi, 1998). Ceci implique que la réactivité des substances humiques peut varier selon le pH mais aussi selon la nature du métal présent en solution.

Les évolutions très différentes des absorbances en U.V en fonction du temps montrent que les produits de la chloration peuvent varier. Il faut aussi signaler que la présence du fer aboutit à une dégradation plus ou moins importante de l'aromaticité au cours de la réaction à pH = 7. Par contre, lorsque le manganèse est présent à ce même pH (Tableau 3), on constate une augmentation de l'absorbance durant la phase rapide de la réaction. Elle pourrait être due soit à la formation de complexes *substances humiques – manganèse* ou des dérivés chlorés absorbant plus que le produit initial.

Tableau 3 : Influence du temps de contact sur l'évolution des absorbances en U.V. pH = 7, [SH] = 10 mg/l, m = 2.

Temps (minutes)	Absorbances , $\lambda = 254 \text{ nm}$	
	SH + Fer	SH + Manganèse
2	0,381	0,186
5	0,373	0,187
30	0,347	0,231
60	0,331	0,199
240	0,317	0,212

IV. CONCLUSION

Les essais décrits au cours de cette étude ont eu pour but d'observer le comportement du chlore vis-à-vis de substances humiques dissoutes en eau distillée en présence de sels de fer et de manganèse.

Les résultats obtenus ont montré l'influence évidente du taux et du temps de chloration, de la teneur initiale en composés métalliques ainsi que du pH.

L'évolution des paramètres suivis (potentiels de consommation en chlore, absorbance en U.V et métal en solution) a ainsi mis en exergue la complexité des mécanismes de chloration de l'ensemble *substances humiques – métal*.

La réactivité *chlore/substances humiques* reste importante en présence des métaux testés. Toutefois, cette réactivité peut varier en fonction de la nature du métal et influencer sur les voies de consommations du chlore et donc sur la nature des sous-produits de la chloration de l'eau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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

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

CROUE J.P. (1987). Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Docteur d'Université, Poitiers, France.

DORE M. (1989). Chimie des oxydants – Traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris.

GUERGAZI S. (1998). Chloration de composés organiques et incidence de la composante minérale des eaux de surface, Thèse de Magister en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.

KNOCKE W.R., VAN BENSCHOTEN J.E., KEARNEY J.E., REKHOW D.A. (1990). Alternative oxidants for the removal of soluble iron and manganese, Ed. AWWA Research Fundation, 132-142, U.S.A.

LE CURIEUX F., MARZIN D., BRICE A., ERB F. (1996). Utilisation de trois tests de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxique de composés organohalogénés, d'acides fulviques chlorés et d'échantillons d'eaux en cours de traitement de potabilisation, *Rv. Sci. Eau*, 9, 1, 75-95.

LEGUBE B. (1996). Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide Technique, Agence de l'eau Loire – Bretagne, France.

RODIER J. (1984). L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed. Dunod, 7^{ème} Ed., Paris.