



POTENTIELS ET CINETIQUES DE CONSOMMATION EN CHLORE DE L'ACIDE PHTALIQUE ET DU PHLOROGLUCINOL EN EAU DISTILLEE

POTENTIALS AND KINETICS OF CHLORINE CONSUMPTION OF PHTHALIC ACID AND PHLOROGLUCINOL IN DISTILLED WATER

KHELILI H., ACHOUR S.

Laboratoire en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS)
Faculté des Sciences et de Technologie- Université de Biskra

khelili.hinda@yahoo.fr;

RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement d'acides organiques aromatiques, substitués par des fonctions carboxyles et hydroxyles, au cours d'un procédé de traitement de chloration.

L'expérimentation a été réalisée par le biais d'essais de chloration par l'hypochlorite de sodium dilué et conduits sur des solutions d'acide phtalique et de phloroglucinol dissous dans l'eau distillée.

Les valeurs des consommations après 1 heure et surtout 24 heures (potentiels de consommation en chlore) ont permis de mettre en évidence leur réactivité importante en présence du chlore et les différences de réactivité en fonction de leur structure chimique.

L'évolution de la consommation de chlore en fonction du temps et l'évolution de l'absorbance en U.V a permis de distinguer deux étapes, une étape rapide et une étape lente comme pour la majorité des acides organiques. Les différences de réactivité entre les deux composés peuvent être corrélées à la nature et à la position des substituants sur le cycle aromatique.

Mots clés : Acide phtalique ; phloroglucinol ; chloration, fonctions carboxyles et hydroxyles ; cinétique.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the behavior of aromatic organic acids, substituted by carboxyl and hydroxyl functions, during a chlorination treatment process.

The experiment was carried out by means of chlorination tests with diluted sodium hypochlorite and carried out on solutions of phthalic acid and phloroglucinol dissolved in distilled water.

The chlorine consumption values after 1 hour and above all 24 hours (potential consumption of chlorine) made it possible to demonstrate their significant reactivity in the presence of chlorine and the differences in reactivity according to their chemical structure.

The evolution of chlorine consumption versus time and the change in UV absorbance has identified two steps, a rapid step and a slow step as with most organic acids. The differences in reactivity between the two compounds can be correlated to the nature and position of substituents on the aromatic ring.

Keywords: Phthalic acid; phloroglucinol; chlorination; carboxyl and hydroxyl functions; kinetic.

INTRODUCTION

La production d'une eau potable, de bonne qualité physico-chimique et microbiologique, est un enjeu de santé publique et environnemental. L'exposition chronique à des polluants organiques et à leurs produits de dégradation constitue ainsi un facteur important de risque pour la santé et qui est aggravé par leur persistance dans les eaux de surface. De ce fait, la qualité de l'eau est définie par sa conformité et des normes qui portent sur plusieurs catégories de paramètres (Rodier et al, 2009 ; Degremont, 2005). En effet, les ressources hydriques ne répondent pas toujours à tous les critères en permanence et nécessitent la plupart du temps un traitement pour être livrés conformes au robinet du consommateur. Le traitement des eaux doit être adapté à la qualité de la ressource et est réalisé par étapes successives dans une station de potabilisation (Achour, 2015).

Dans les eaux de surface algériennes, les valeurs de la charge organiques totale sont assez élevées, indiquant aussi que le matériel humique en représente souvent une part non négligeable, notamment dans le cas des eaux de barrage,

soit 60 à 90% du COT de ces eaux (Achour et al, 2009 ; Achour et al, 2014). Il en ressort que ces eaux sont globalement de qualité médiocre et nécessitent dans tous les cas un traitement poussé de potabilisation.

Parmi les procédés utilisés, la désinfection est universellement appliquée et empêche la propagation de maladies en inactivant des microorganismes pathogènes (USEPA, 2011).

La chloration apparaît alors comme un procédé de désinfection justifié du fait que le chlore présente un bon pouvoir biocide et oxydant, que sa mise en œuvre est relativement simple. 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 désinfection, voire la perturber. En effet, le chlore est un oxydant puissant pouvant réagir avec de nombreux composés minéraux (ammoniac, bromures, fer,...) ou organiques (substances humiques, acides aminés, pesticides,...) présents dans l'eau. Des paramètres tels que le pH, la température ou la turbidité peuvent également conditionner la réactivité du chlore et par la même l'efficacité de la désinfection (Ellis, 1991 ; Achour, 2001 ; Doré, 1989).

L'objectif de ce travail est d'examiner l'action du chlore introduit sur des composés organiques susceptibles de se trouver dans les eaux sous forme de composés simples à faible poids moléculaire ou inclus dans la structure aromatique des substances humiques aquatiques.

Dans ce contexte, les molécules modèles, telles que l'acide phtalique et phloroglucinol, qui comportent plusieurs substituants hydroxyles (OH) et carboxyles (COOH) semblent intéressantes pour examiner leur réactivité en présence du chlore en eau distillée.

MATERIEL ET METHODES

Solution de chlore

Durant nos essais de chloration, les solutions en chlore sont utilisées sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO (eau de javel) concentrée que l'on dilue dans l'eau distillée et dont la teneur en chlore actif est dosée avant chaque série d'essais. Avant toute utilisation, le pH de la solution en chlore est ajusté à une valeur comprise entre 7,5 et 8 par l'addition d'acide chlorhydrique concentré. La teneur en chlore actif en g/l est régulièrement vérifiée par la méthode

iodométrique (Rodier et al, 2009) à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) N/10 pour les solutions concentrées en chlore et N/100 et N/1000 pour les faibles concentrations en chlore.

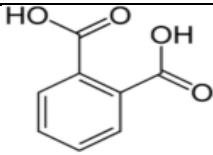
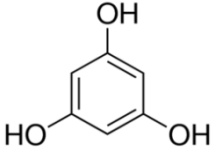
Solutions des composés organiques

Toutes les expériences de la chloration ont été réalisées au niveau du laboratoire LARHYSS de l'université de Biskra (Algérie). Elles ont été conduites sur des solutions préparées par dissolution de composés organiques (Acide phtalique, Phloroglucinol) dans l'eau distillée. Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich.

Durant la période de nos essais, nous avons utilisé de l'eau distillée qui possède une conductivité variant entre 11 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et 12 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH compris entre 4.92 et 5.

La solution mère de chacun des acides organique est préparée à partir d'une quantité précise de 100 mg/l pour chaque composé que l'on dissout dans un volume correspondant d'eau distillée, afin d'obtenir la concentration désirée. Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes la solution mère afin de préparer des solutions étalons et d'autre part les solutions synthétiques lors des essais. Le pH est ajusté à 7 pour l'eau distillée (tampon phosphates).

Tableau 1 : Principales caractéristiques chimiques des composés organiques testés

Composé organique	Formule brute	Structure chimique	Masse molaire (g/mole)	pK
Acide phtalique Acide benzène-1,2-dicarboxylique	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$		166,14	$\text{pK}_1 = 2,97$ $\text{pK}_2 = 5,41$
Phloroglucinol 1,3,5-Trihydroxy benzene	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$		162	$\text{pK}_1 = 8,0$ $\text{pK}_2 = 9,2$ $\text{pK}_3 = 14$

Suivi de l'aromaticité des composés organiques

L'évolution de l'aromaticité de la structure chimique des composés organiques (Acide phtalique, phloroglucinol) est suivie par la mesure de l'absorbance en ultra-violet dans les solutions chlorées. Ces mesures sont réalisées par un spectrophotomètre de type OPTIZEN 2120 UV/Visible à une longueur d'onde de 235 nm pour l'acide phtalique et 270 nm pour le phloroglucinol.

Description des essais de chloration

Les essais sont réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée dopées par l'acide phtalique et le phloroglucinol ($C_0 = 5\text{mg/l}$) pour déterminer leurs demandes en chlore et le suivi des cinétiques de la réaction chlore/ acide organique. Les consommations en chlore sont déduites de la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré. Les paramètres réactionnels pris en compte ont été définis tels que le taux de chloration exprimé en concentration massique (mg/l) est de 20 mg/l, le temps de contact constant de 24 heures ou variable et un pH constant égal à 7.

RESULTATS ET DISCUSSION

Détermination des demandes en chlore de l'acide phtalique et du phloroglucinol.

Le tableau 2 présente les résultats obtenus pour la détermination de la demande en chlore, exprimée en mg Cl_2/l , des 2 acides organiques testés ($C_0 = 5\text{mg/l}$) dans l'eau distillée après 1 heure et 24 heures de temps de contact.

La consommation en chlore après 1 heure peut permettre d'estimer la demande en chlore dans une station de traitement, au cours d'une étape de désinfection par le chlore. Lorsque le temps de chloration est fixé à 24 heures, la demande en chlore évaluée représente la consommation maximale en chlore ou encore potentiel de consommation en chlore de chaque acide dissous dans l'eau distillée. Ce potentiel après 24 heures peut aussi être exprimé en moles de chlore consommé par mole de composé organique.

**Tableau 2 : Demandes en chlore des acides organiques testés dans eau distillée
C₀= 5mg/l ; Dose Cl₂ = 20mg/l ; t=1h ; 24h**

Composé Organique	Demandes en chlore		
	t = 1h mg Cl ₂ /l	Eau distillée pH = 7 mg Cl ₂ /l	Cond = 11 μS/cm t = 24 h Mole Cl ₂ /mole composé
Acide phtalique λ = 235 nm	9,35	12,55	5,89
Phloroglucinol λ = 270 nm	18,23	19,65	8,98

Les résultats obtenus et présentés dans le tableau précédent (Tableau 2) montrent clairement que les composés testés (acides phtalique, et phloroglucinol) ont des consommations en chlore élevés, aussi bien lorsqu'ils sont exprimés en mg de chlore/l qu'en moles de chlore consommé/mole de composé. Les valeurs indiquent ainsi une forte réactivité vis-à-vis du chlore en eau distillée.

Nous pouvons ainsi constater que les demandes en chlore sont importantes quel que soit la structure chimique du composé organique.

Cependant, aussi bien après 1 heure de temps de chloration que 24 heures, et à pH neutre, les demandes en chlore sont apparues plus élevées pour le phloroglucinol que l'acide phtalique.

Ces résultats sont en accord avec les travaux précédents qui indiquent que, d'une manière générale, les composés organiques aromatiques sont réactifs en présence des halogènes et notamment du chlore (Doré, 1989 ; Merlet, 1986 ; Achour, 2001). En effet, à pH = 7 ou voisin de la neutralité, le chlore est en majorité sous la forme d'acide hypochloreux HOCl et il peut libérer une entité électrophile Cl^{δ+}, très réactive vis-à-vis des sites nucléophiles des cycles aromatiques (De Laat, 1982 ; Merlet, 1986).

Cependant, en se basant sur les potentiels exprimés en moles de chlore consommé/mole d'acide organique, la comparaison des résultats pour différentes structures met en évidence un ordre de réactivité qui peut être lié essentiellement à la structure du composé organique et en particulier aux fonctions substituant le cycle benzénique.

Ainsi, la réactivité du phloroglucinol pourrait être du même ordre que celle de l'acide gallique (Achour et al, 2016) ainsi que celle d'autres composés phénoliques tels que le phénol ou le résorcinol en eau distillée (Achour et Guergazi, 2002).

Quant à l'acide phtalique, son comportement en présence du chlore semble plus proche d'autres structures tels que l'acide salicylique et l'acide pyromellitique qui comportent des fonctions carboxyles sur le cycle. En effet, ces derniers ont présenté une réactivité intermédiaire entre celle des composé fortement consommateurs de chlore tels que les acides aromatiques hydroxylés et les composés très peu réactifs tels que les composés aliphatiques (Khelili et Achour, 2015).

Au cours de la chloration, les différences dans le comportement de tous ces acides organiques s'expliqueraient ainsi par la nature des fonctions chimiques acides et leur pouvoir activant, leur nombre, leur position en méta, ortho ou para selon le composé et les pK relatifs à la dissociation de ces groupements.

Ces variations dans les consommations en chlore indiquent par ailleurs que la chloration d'une eau contenant une charge organique à dominance aromatique et humique aboutira à des mécanismes complexes.

Suivi des consommations en chlore de l'acide phtalique et du phloroglucinol en fonction du temps de contact

Les cinétiques de la consommation en chlore par l'acide phtalique et phloroglucinol à une concentration de 5mg/l (figure 1a et 1b) sont suivies en fonction du temps, pour un pH égal à 7.

Le suivi de l'absorbance UV en fonction du temps de contact a abouti aux résultats de la figure 2 pour les composés organiques testés dans l'eau distillée.

Les résultats obtenus mettent en évidence que, quelque soit la structure chimique de l'acide organique testé l'acide phtalique et phloroglucinol, l'influence du temps sur la consommation en chlore est appréciable tout au long de la réaction.

De plus, il est possible de constater que chacune des cinétiques observées présente deux étapes distinctes pour la consommation en chlore par l'acide en fonction de la variation du temps de contact. La première étape se manifeste pour des temps allant globalement jusqu'à 15 à 20 minutes dans l'eau distillée et la consommation semble rapide.

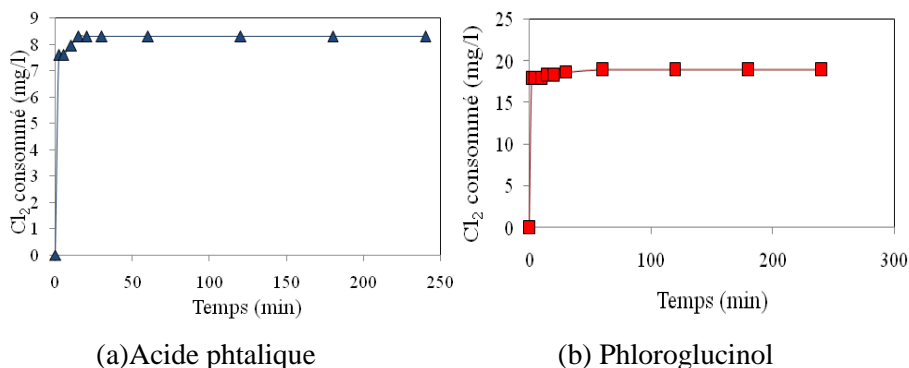


Figure 1 : Cinétiques de consommation en chlore par l'acide phtalique et le phloroglucinol en eau distillée. pH = 7.

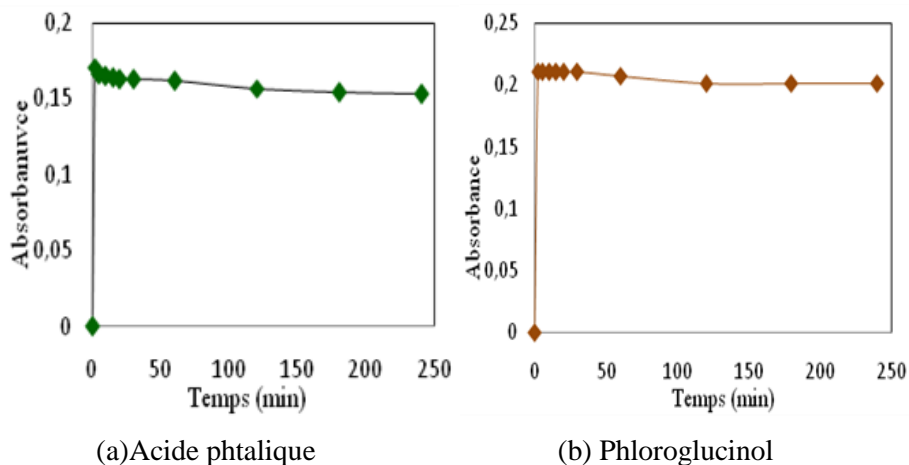


Figure 2 : Evolution de l'absorbance UV des solutions chlorées d'acide phtalique et de phloroglucinol (5 mg/l) en fonction du temps

Au-delà de ce temps, la réaction est considérablement ralentie même si la consommation peut encore se poursuivre plusieurs heures encore. Ceci pourrait être expliqué par l'existence d'étapes successives au cours de la chloration de l'acide par le chlore. L'augmentation rapide de la consommation en chlore au cours des premières minutes et accompagnée par une augmentation de l'absorbance UV peut faire supposer que la chloration débute par l'halogénéation du cycle aromatique formant ainsi des composés organochlorés aromatiques qui absorbent plus dans l'UV.

Les sous-produits formés seraient alors moins réactifs à l'égard du chlore et leur réaction avec le chlore pourrait être plus lente et constituerait une étape limitante dans la cinétique globale de la réaction. Lorsqu'une légère diminution des absorbances UV est observée, cela pourrait correspondre à une dégradation du cycle aromatique de l'acide phtalique et la formation de quelques composés aliphatiques. Une partie de ces sous-produits pourraient correspondre à des trihalométhanes et notamment le chloroforme en eau distillée (De Laet, 1982 ; Merlet, 1986 ; Achour, 2001).

En se basant sur nos résultats en eau distillée, il est possible d'affirmer qu'à pH=7 ou voisin de cette valeur (milieu neutre), la réactivité et donc l'importance de la consommation en chlore peut se résumer par une réactivité supérieure du phloroglucinol par rapport à celle de l'acide phtalique. Dans ce cas, l'ordre de réactivité pourrait être corrélé au fait que, plus le nombre de fonctions OH augmente et plus la réactivité est importante. Ceci peut s'expliquer par l'action du chlore qui réagira plus fortement sur les cycles aromatiques qui possèdent des groupements donneurs ou activants tels que les fonctions OH (Doré, 1989 ; De Laet, 1982).

CONCLUSION

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à la chloration de deux composés benzéniques substitués par des fonctions hydroxyles et carboxyles. L'acide phtalique et le phloroglucinol ont été ainsi testés, dissous à une teneur constante en eau distillée.

Les demandes en chlores, obtenues pour des taux et des temps de chloration élevés, se sont avérées importants et ont mis en évidence la réactivité du chlore sur les sites nucléophiles des cycles benzéniques des acides testés.

En eau distillée, le phloroglucinol, de par sa structure phénolique, est apparu comme le plus réactif. Le composé acide phtalique semble avoir une réactivité intermédiaire entre celle des composés phénoliques très consommateurs de chlore et les composés organiques très peu réactifs tels que les composés organiques aliphatiques.

Les cinétiques de consommation en chlore présentent à deux étapes distinctes, l'une rapide allant jusqu'à 20 minutes et l'autre plus lente, comme pour la majorité des structures aromatiques organiques. L'évolution de l'absorbance UV permet d'indiquer que la chloration peut aboutir à la formation de composés

organochlorés cycliques mais aussi aliphatiques tels que les trihalométhanes en fin de réaction.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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 en Sciences Hydrauliques, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 231 p.
- ACHOUR S. (2015). Eaux Algériennes. Préservation de la qualité et possibilités de traitement. Editions Universitaires Européennes, Sarrebruck, Allemagne, 168p.
- ACHOUR S., BENTAHAR H.D., KHELILI H. (2016). Action de l'hypochlorite de sodium sur la consommation en chlore de l'acide gallique dans des eaux naturelles, *LARHYSS Journal*, N°25, pp.309-322.
- ACHOUR S., CHABBI F., GUERGAZI S. (2014). Drinking water chlorination and adverse public health outcomes in Algeria, *Advanced Materials Research*, Vol. 1030-1032, pp. 501-508.
- ACHOUR S., GUERGAZI S. (2002). Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol. 15, N° 3, pp. 641-660.
- ACHOUR S., GUERGAZI S., HARRAT N. (2009). Pollution organique des eaux de barrage de l'Est algérien et effet de la chloration. « L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009 », Partie IV, Chapitre 14, Ed. UNESCO et GEB-Environnement, Rabat, Maroc.
- DE LAAT J., MERLET N., DORE M. (1982). Chloration de composés organiques : Demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de trihalométhanes, *Water Research*, N°16, pp.1437-1450.
- DEGREMONT (2005). Mémento technique de l'eau, Tomes 1et 2, 10ème Ed., Ed. Eyrolles, Paris, 1718p
- DORE M. (1989), Chimie des oxydants- Traitement des eaux, Ed. Technique et Documentation : Lavoisier, Paris, 505 p.
- ELLIS K. V. (1991). Water disinfection: A review with some consideration of the requirements of the third world, *Critical Review Environmental Control*, Vol.20, N°5-6, pp 341-407.
- KHELILI H., ACHOUR S. (2015). Effet de la coagulation-floculation/post-chloration sur la réactivité de l'acide pyromellitique et l'acide salicylique en eau distillée, *LARHYSS Journal*, N°23, pp. 287-304.
- MERLET N. (1986). Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration

Potentiels et cinétiques de consommation en chlore de l'acide phtalique et du phloroglucinol en eau distillée

de molécules modèles, Doctorat Es-Sciences Physiques, Université de Poitiers, France, 181p.

RODIER J., LEGUBE B., MERLET N., BRUNET R. (2009). L'analyse de l'eau, Eaux naturelles, Eaux résiduaires, Eau de mer: Analyse de l'eau, 9ème édition, Dunod, Paris, 1600p.

USEPA (2011). Water Treatment Manual: Disinfection, Office of Environmental Enforcement, Environmental Protection Agency Ed., USA, 187p.