

Étude cinétique de la demande en chlore d'une eau traitée à l'usine de Daouarat et des eaux de puits

M. Stitou^{1,*}, S. Bakkas² et B. Legube³

¹ *Laboratoire de Traitement des Eaux et des Déchets (FSTM),
Faculté des Sciences Techniques de Mohammadia,
BP. 146, 20650 Mohammadia, Maroc*

² *Laboratoire de Chimie Organique Biomoléculaire,
Faculté des Sciences Chouaib Doukkal,
BP. 20, El-Jadida, Maroc*

³ *Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement, UA 1468,
École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers,
40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France*

* Correspondance et tirés-à-part

RÉSUMÉ

Cet article présente les résultats d'une étude de la chloration effectuée au laboratoire d'une eau distribuée (eau traitée à l'usine de Daouarat (Maroc) et d'autres), ainsi que ceux d'une eau de puits pendant une période d'une année.

L'étude de ces cas a été entreprise dans le but de tester le modèle de JADAS-HECART et LEGUBE sur des eaux présentant une faible demande en chlore, l'une étant déjà chlorée avant sa chloration en laboratoire (eau distribuée) et l'autre étant une eau de puits. Ces études ont montré que la vitesse de dégradation du chlore (après une demande initiale de 4 heures) peut être exprimée par une loi cinétique du deuxième ordre. Les valeurs des paramètres cinétiques dépendent de la période de l'année.

Mots clés: eau potable, chloration, demande en chlore.

ABSTRACT

This paper describes some results corresponding to one year study concerning a chlorination essay of drinky water and ground water.

The objective of this study was to test the JADAS-HECART and LEGUBE model's for the two kind of water.

Drinky water while was already chlorinated (distributed water), the second one was not chlorinated.

This study shows that the degradation kinetic of chlorine (after an initial demand of chlorine of 4 hours) can be expressed by a second order kinetic law.

The values of the kinetic parameters were closely related to the period of the year.

Key-Words: **Drinky** water, chlorination, chlorine demand.

INTRODUCTION

Une eau de distribution **doit être** exempte de germes **pathogènes**, ce **qui** implique, dans **la plupart** des cas l'**utilisation** d'un désinfectant. Depuis **le début** du siècle [1], le chlore et ses **dérivées** sont **les** principaux agents **utilisés** dans le traitement des eaux potables. **Ils** ont toujours **été** des **réactifs** universellement **reconnus** et utilisés pour **désinfecter** les eaux **l'intérieur** de l'**usine** de traitement, **ainsi** que pour **prévenir** les reviviscences et maintenir le chlore dans **tous les réseaux** de distribution une concentration minimale. Ceci pour éviter la croissance des micro-organismes circulants, du biofilm et de maintenir **aussi la qualité** de l'eau potable **jusqu'au** robinet de consommateur.

De nombreux **travaux** ont **été** entrepris pour tenter d'identifier et de qualifier **les** autres composés **organo-halogénés** formés au **cours** de la **chloration** [2]. Parmi les composés identifiés, on peut **citer** des acides **chloro-acétiques**, des **chloroacétonitriles**, des **chloroacétones**, des diacides aliphatiques **chlorés saturés** et **insaturés**, des acides chloro-aromatiques [3,4,5] et **découverts plus récemment**, le chloro-3 (dichlorométhyl)-4 hydroxy-5(5H) furanone ou "MX" et son isomère "EMX" [6,7]. L'ensemble de ces composés **ajoutés** aux **trihalométhanes** et aux **organohalogénés** totaux qui **présentent** globalement (ou individuellement pour certains) des **propriétés** mutagènes [8,3,9,10].

Des **informations** acquises, il découle que la formation de **composés organohalogénés** ne participe que pour un faible pourcentage à la consommation en chlore observée [11,12], le reste **résulte donc** de **réaction** d'oxydation conduisant essentiellement à la formation d'acides **organiques** et de dioxyde de **carbone**, la production de ce dernier correspondant environ à la **moitié** du chlore consommé [13].

La valeur des consommations en chlore des **principales** structures pouvant **être** **présentes** dans les eaux naturelles, **permet** de mettre en **évidence** que seules quelques-unes peuvent **être** à l'origine de la **demande** en chlore. Il s'agit

principalement des cycles aromatiques substitués par au moins un groupement donneur, de quelques composés aliphatiques oxygénés et de composés azotés [14].

L'absence de telles structures dans des molécules complexes se traduira par une faible consommation de chlore, les lipides et les hydrates de carbone en faibles concentrations, sont par exemple peu réactifs avec le chlore [15]. À l'inverse, leur présence entraînera une réactivité élevée du milieu, certains auteurs considèrent par exemple que l'essentiel de la demande en chlore d'une eau est due à la partie aromatique des substances humiques [16].

La consommation en chlore d'une eau, comme celles de substances humiques, s'effectue toujours en deux étapes: une étape de consommation rapide au cours des premières heures de la réaction suivie d'une étape de consommation plus lente qui peut se prolonger jusqu'à plusieurs centaines d'heures [17,18]. En moins d'une seconde, des quantités significatives de chlore peuvent ainsi être consommées très rapidement lors de la réaction très sélective sur des produits contenant du soufre et sur certains hétérocycles azotés [15]. De l'échelle de la seconde à celle de plusieurs heures, l'oxydation des amines minérales et organiques est importante [19,20,21]. À l'échelle de quelques minutes jusqu'à plusieurs jours, la matière organique des eaux subit des oxydations relativement peu sélectives [15].

L'objectif de cet article consiste à suivre l'évolution de la consommation en chlore de l'eau de robinet et des puits à différentes profondeurs et de calculer leurs paramètres cinétiques de la demande en chlore en appliquant le modèle de JADAS-HECART et LEGUBE.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

Toutes les verreries utilisées lors des expériences des chlorations sont soigneusement lavées au mélange sulfochromique puis rincées avec l'eau distillée. Elles sont ensuite stockées sous solutions de chlore (100 mg/l Cl₂), puis rincées plusieurs fois à l'eau distillée juste avant utilisation.

Les solutions mères de chlore sont préparées au laboratoire par action de l'acide chlorhydrique sur du permanganate de potassium. Le chlore libéré durant la

réaction est **recueilli** par barbotage dans l'eau **distillée** préalablement ajustée à **pH=12** par la soude. La solution obtenue **titre** entre 9 et 10 **g/l Cl₂**.

Elle n'est **utilisée** pour les chloration qu'après dilutions à **0,5- 1 g/l Cl₂** et ajustement du pH à la valeur **désirée** (pH de l'ordre de 9). Son **titre** exact est alors **déterminé** par **iodométrie**. Les tampons sont préparés dans l'eau **distillée**, à **partir** de la neutralisation d'acide phosphorique par de la soude.

Les chloration sont **réalisées** à 20°C en flacons **inactives** par ajout de **micro-**volumes de la solution **forte** de chlore. **Les** doses de chlore **appliquées** sont de l'ordre de 4 à 6 **mg/l Cl₂** (environ 400 **µl** pour 100ml d'**échantillon** à chlorer). Ces doses sont **nécessaires** pour satisfaire la demande en chlore des eaux.

Un blanc est **effectué** à chaque **expérience** par chloration d'eau **distillée tamponnée** au pH des eaux **chlorées**. La valeur de la consommation observée sur ce blanc est **déduite** des valeurs des consommations **observées** sur les eaux.

MÉTHODES ANALYTIQUES

La technique de dosage utilisée est **directement** inspirée de la **norme française** AFNOR T90-038 d'**avril** (1984- 1987) sur le dosage du chlore **libre** et du chlore total par la **méthode** colorimétrique à la N,N **diéthylphénylène** 1-4 **diamine** (DPD). Son principe repose sur l'oxydation de la DPD en **une** **méridionone** stable. Le radical obtenu, de couleur rouge, présente deux maxima d'absorption (510 et 550 nm) et peut être utilisé pour la **détermination** colorimétrique des **halogènes** (le produit d'oxydation peut aussi être **titré** jusqu'à **décoloration** par le sulfate ferreux ammoniacal).

Dans le cadre de cette **étude**, la **mesure** a été **réalisée** sur un **spectrophotomètre** en cuves de 1 cm et pour une longueur d'onde 510 nm. Quelques modifications ont été **apportées** à la **norme** afin d'adapter **au cas** des eaux à analyser [14]. Le tampon **utilisé** pour le dosage a été ajusté à pH= 6. La courbe d'étalonnage a été **effectuée** sur une eau **distillée tamponnée** à pH= 7,8 ce **qui** **confirme** la **bonne linéarité** et le passage par l'origine de la courbe obtenue. **Enfin**, les volumes **proposés** dans la **norme** AFNOR ont **tous été** réduits d'un facteur 20. Cela n'altère pas la **fidélité** des

résultats obtenus, une analyse de variance calculée sur 10 valeurs n'ayant pas fait apparaître de différences significatives entre les deux méthodes.

Cette méthode, l'une des moins influencée par la température [23] permet de différencier le chlore libre du chlore combiné avec une bonne précision pour des concentration en chlore total variant de 0.03 à 1,5 mg/l Cl_2 [24]. Pour des concentrations plus élevées, des dilutions sont nécessaires.

Les interférences éventuelles sont principalement liées, dans le cas des eaux, à la présence d'oxydes de manganèse [25], interférences qui peuvent être quantifiées et ainsi déduites de l'analyse.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'utilisation du modèle cinétique décrit par plusieurs auteurs [17,18] a été développé par JADAS-HECART et LEGUBE, ce modèle conduit à distinguer deux phases dans l'évolution de la consommation en chlore.

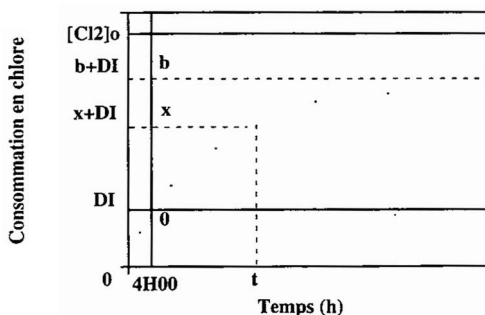
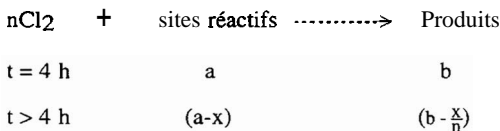


Figure 1 : Interprétation schématique de la demande en chlore d'après JADAS-HECART (1989)

- Une **première** phase de consommation pendant les quatre **premières** heures de la réaction, **appelée** demande **initiale** en chlore (DI) et correspondant à la consommation **maximale** en chlore **qui pourrait** se produire en usine (4 heures **étant** le temps maximum de **stockage** avant la distribution).
- Une seconde phase de consommation lente **après** quatre heures, **appelée** demande en chlore à long terme ou encore consommation en chlore à long terme (x).

La disparition du chlore à partir de $t = 4$ heures peut **être décrite** par **la** réaction suivante :



La vitesse de cette réaction a pour expression **générale**

$$- \frac{d\text{Cl}_2}{dt} = k(a-x)^\alpha (b - \frac{x}{n})^\beta \quad a, \beta : \text{ordres partiels de la réaction}$$

où k **caractérise** la constante **cinétique** de la réaction, a **représente** le chlore **résiduel** après 4 heures de contact et b **définit** l'asymptote **horizontale** vers **laquelle** tend la courbe de consommation à long terme. Le potentiel de consommation en chlore à long terme est **donc** b le potentiel de consommation en chlore à long **terme** ou encore la concentration en sites à 4 heures, x la consommation en chlore à partir de $t = 4$ heures et n la **stoechiométrie** de la **réaction** à partir de $t = 4$ heures.

Dans le **cas** de ces **eaux** et dans les conditions de chloration **appliquées**, **toutes** les courbes **répondent** à une loi **cinétique** apparente d'ordre **globale** 2, ordre 1 par rapport **au** chlore et ordre 1 par rapport aux sites.

Plusieurs hypotheses simplificatrices ont **été posées** lors de l'assimilation de l'ensemble des **réactions** se déroulant entre le chlore et les **différents** sites **réactifs** (dans **l'eau** ou encore dans la structure des substances humiques) à une simple **réaction globale** du second ordre. En **fait** l'introduction **du** chlore dans l'eau engendre plusieurs **réactions** complexes se **déroulant simultanément**. La vitesse de

chacune de ces **réactions dépend**, entre autres **paramètres**, des concentrations et de la nature des **espèces organiques** (et **minérales**) **présentes** initialement ou après la phase de consommation rapide. On peut **faire** l'hypothèse qu'après un temps de 4 heures de **réaction**, toutes les **espèces** participant à la consommation rapide de chlore (par exemple: **azote** ammoniacal, **composés soufrés**, **amines**, **composés aromatiques substitués** par des groupements donneurs d'électrons ...) sont en concentrations **négligeables** sous leur structure initiale alors que les produits de **réaction** sont en " forte" concentration.

A partir **du** temps 4h, la loi **cinétique** de **dégradation** du chlore **résulte donc** des **réactions parallèles** plus ou moins lentes, que l'on peut **représenter** comme suit :



avec E_i espèce participant à une **réaction limitante** et n_i , nombre de moles de chlore **consommées** par mole de E_i . La vitesse de **dégradation** du chlore est dans ce cas **décrite expérimentalement** par $-d\text{Cl}_2/dt = k(a-x)(b-x)$, comme **montré précédemment**.

Les demandes en chlore de l'eau distribuée, ainsi que celles d'une eau de puits, ont **été** chlorées à des taux **variés** de 4 à 6 mg Cl_2/l . **Les** figures (2) **présentent** quelques **résultats** obtenus **après** chloration de l'eau distribuée. Les figures (3 et 4) **illustrent** la bonne **adéquation** du **modèle** dans le **cas** d'une eau distribuée et **d'une** eau de puits. Le tableau suivant **présente** les valeurs des **paramètres cinétiques** pour l'ensemble des eaux **étudiées**.

A l'exception des mois de **janvier** à **avril**, **le** **potentiel** de demande en chlore ($b+DI$) est relativement constant pour les eaux distribuées (eau de robinet) ($b+DI$ moyen = 0,46 pour 6 valeurs). **Les** valeurs de la constante **cinétique** sont assez stables (k moyen = 0,087 pour 10 valeurs).

L'étude de ces cas a **été** entreprise dans le but de tester **le** **modèle** sur des eaux qui **présentent** une faible demande en chlore, **l'une** étant **déjà chlorée** avant sa chloration en laboratoire. (eau **distribué**) et l'autre **étant** une eau de puits. **Ces** **résultats** montrent que les demandes en chlore sont **supérieures** à celles **attendues**.

Station de Daourat

Les demandes en chlore de l'eau distribuée ainsi que celles de l'eau des puits, ont été étudiées pour les différentes périodes de l'année (figure 2: a,b,c).

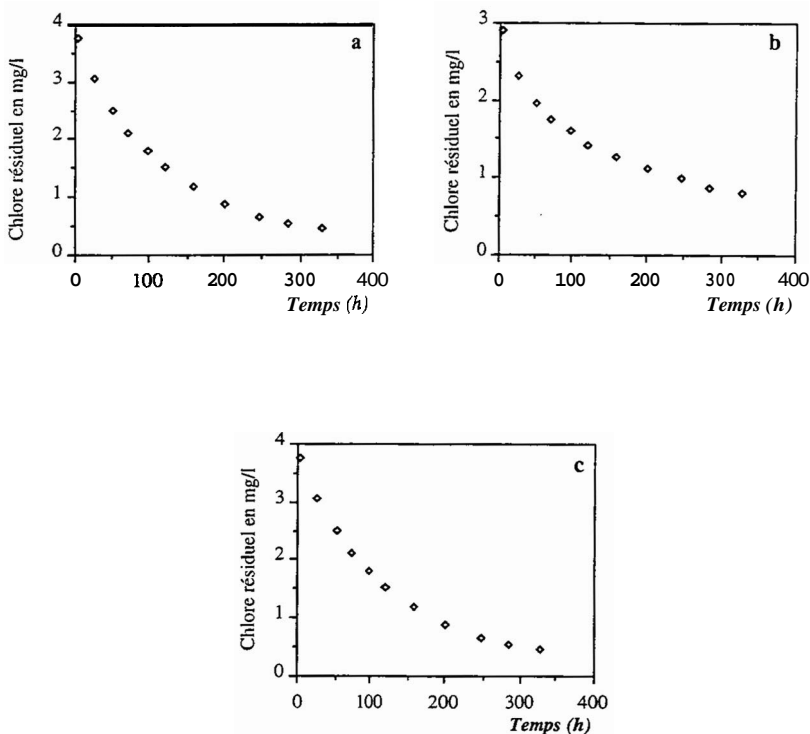


Figure 2 : Courbes de dégradation du chlore résiduel de l'eau de robinet à différents taux: a-b-c: d appliquée: 4.89- 4- 4.77 mg Cl₂/l; pH=7,90- 8- 7.8; 20°C

Les courbes de consommation obtenues à 20°C par la chloration des eaux sont présentées sur les figures 3 et 4 respectivement pour une eau de puits (figure 3) et pour une eau consommée (figure 4) et cela à différentes périodes de l'année.

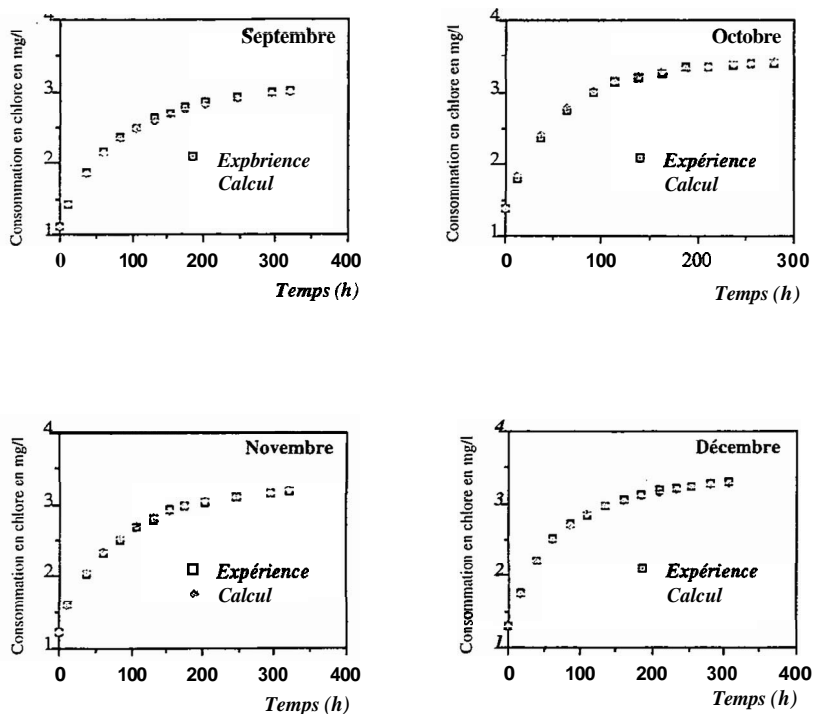


Figure 3 : Exemples de consommation en chlore des eaux prélevées des puits à différents taux

Septembre- Octobre: (dose de chlore appliquée: 6- 4,95 mg Cl₂/l; pH= 8,1- 8,05; 20°C)
 Novembre- Décembre: (dose de chlore appliquée: 4,05- 4,56 mg Cl₂/l; pH= 7,95-8; 20°C)

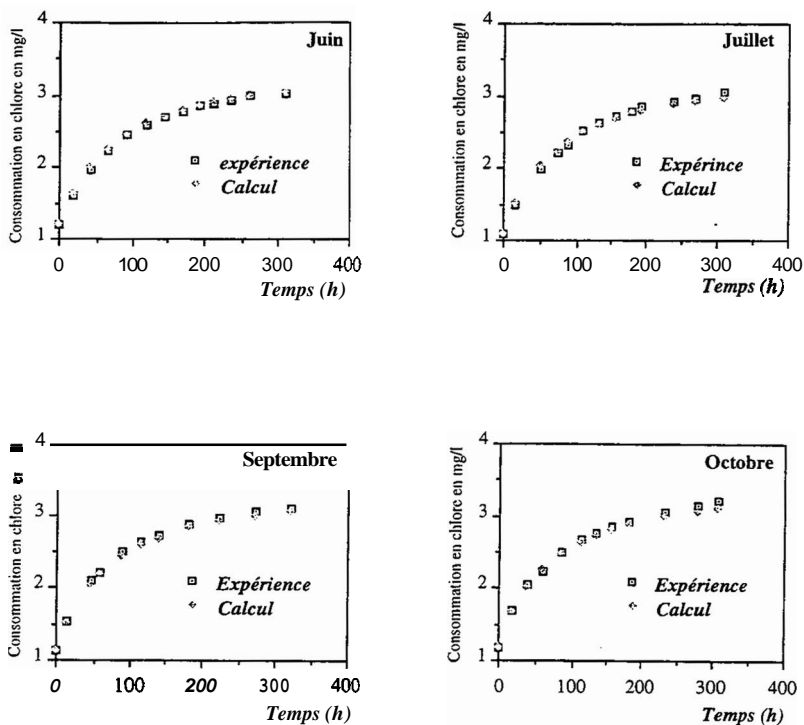


Figure 4 - Exemples des courbes de consommation en chlore de l'eau distribuée à l'Usine de Daouarat à différents taux:

Juin- Juillet: (dose appliquée: 4- 4,13 mg Cl₂/l; pH= 7,90- 8; 20°C)

Septembre-Octobre: (dose appliquée: 4,23- 4,35 mg Cl₂/l; pH= 8- 8,05; 20°C)

Le tableau suivant présente les paramètres cinétiques obtenus pour les différentes eaux prélevées.

Tableau 1: Paramètres cinétiques de la demande en chlore des eaux marocaines, à 20°C, moyennes de 3 expérimentations pour une période d'une année.

dates de prélèvements.	pH	Taux de Cl ₂ appliqué mg.l ⁻¹	DI (x10 ⁴)	b (mol.l ⁻¹)	b+DI	k (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
Janvier (1)	8,0 4	5,68	0,270	0,515	0,785	0,098
février (1)	7,98	5,82	0,275	0,546	0,852	0,072
Mars (1)	7,80	4,77	0,263	0,362	0,625	0,073
Avril (1)	7,90	4,89	0,164	0,359	0,623	0,071
Juin (1)	7,90	4,00	0,169	0,294	0,463	0,094
Juillet (1)	8,00	4,13	0,152	0,317	0,469	0,084
Septembre (1)	8,00	4,23	0,159	0,302	0,461	0,098
Octobre (1)	8,05	4,35	0,166	0,320	0,486	0,084
Novembre (1)	8,05	4,00	0,155	0,280	0,435	0,110
décembre (1)	8,00	5,00	0,162	0,293	0,455	0,091
Septembre (2)	8,10	6,00	0,193	0,292	0,485	0,095
Octobre (2)	8,05	4,95	0,183	0,296	0,479	0,094
Novembre (2)	7,95	4,05	0,158	0,295	0,453	0,098
Dttembre (2)	8,00	4,56	0,173	0,290	0,463	0,096
Janvier*	7,90	4,55	0,170	0,350	0,510	0,075
Février*	7,95	4,15	0,162	0,315	0,477	0,068
Mars*	7,80	4,05	0,158	0,275	0,433	0,099
Avril*	8,00	4,30	0,163	0,320	0,483	0,081
Mai*	8,10	4,10	0,155	0,309	0,464	0,097
Juin*	8,05	4,15	0,163	0,318	0,481	0,087
Octobre*	7,95	4,30	0,165	0,345	0,510	0,082
Novembre*	8,05	4,00	0,162	0,265	0,427	0,105
Janvier**	8,00	4,05	0,164	0,270	0,434	0,097
Février**	8,05	4,15	0,156	0,305	0,461	0,085
Mars**	7,85	4,00	0,158	0,270	0,428	0,088
Avril**	8,00	4,05	0,162	0,268	0,430	0,087
Mai**	8,10	4,30	0,160	0,323	0,483	0,080
Juin**	8,05	4,10	0,158	0,305	0,463	0,096
Octobre**	7,95	4,20	0,163	0,335	0,498	0,093
Novembre**	7,85	4,15	0,159	0,310	0,469	0,083

(1): Eau de station de Douarat; (2): Eau des puits (Région d'El-Jadida).

(*): Eau du barrage de Ibn Batouta (Tanger); (**): Eau de la ville de Mohammedia.

Les **paramètres cinétiques** moyens sont **présentés** dans le tableau 2

Tableau 2: Valeurs moyennes des paramètres cinétiques de la consommation en chlore de l'eau à 20 °C et à différents taux de chloration pour une période d'une année.

Paramètres cinétiques	x
k ($l \text{ mol}^{-1} \cdot s^{-1}$)	0,088
b ($x \text{ } 104 \text{ mol.l}^{-1}$)	0,321
(b+DI)($x \text{ } 104 \text{ mol.l}^{-1}$)	0,499

CONCLUSION

Les **études** de chloration **effectuées** sur l'eau **traitée** (eau de robinet) **qui** est **déjà** chlorte ont **permis** de montrer que la vitesse de dégradation du chlore (**après** une demande initiale de 4h) peut être **exprimée** par une loi **cinétique** du deuxième ordre (premier ordre par rapport **au** substrat, premier ordre par rapport **au** chlore). Sa consommation en chlore est faible **mais** toutefois significative.

Les valeurs des **paramètres cinétiques** obtenues, la constante **cinétique** apparente (k) et le **potentiel** de demande **totale** en chlore (DI+b) sont **comparables** à celles de [22,26] et dépendent de la composition de l'eau, du pH et de **température**.

Le **modèle cinétique** développé par JADAS-HECART et **LEGUBE** s'applique **correctement** quels que **soit** le milieu **étudié**. **Notons** toutefois, qu'il n'est pas bien **vérifié si** la demande initiale de 4 heures n'est pas **déduite**, c'est **à** dire si le modèle est appliqué à **partir** de temps 0 d'expérimentation, avec qu'une **déduction** d'une demande initiale de 2 heures **permet** son application avec des **moins bons** coefficients statistiques.

RÉFÉRENCES

- [1] Maquenneham F et Glause J (1987) *l'Eau l'Industrie et les Nuisances* 113, 63-69.
- [2] Rook J.J. (1974) *Water Treat Exam.*, 23, 234-243.
- [3] Coleman W.E., Munch J.N., Kaylor W.H., Streicher R.P., Ringhand H.P. and Meier J.R. (1984) *Environ. Sci, Technol.*, 674-681.
- [4] Reckhow D.A and Singer P.C (1984) *J. Am. Water Works Assoc.* 76, 4, 151-157.
- [5] Crout J.P (1987) *Doctorat de 3^{ème} cycle. Université de Poitiers.*
- [6] Hemming J.B. Holmbom, Reunamen M. and Kronberg L (1986) *Chemosphere* 15, 549-556.
- [7] Kronberg L., Holmbom B and Tikkanen L (1987) "Identification of the strong mutagen 3-chloro-4(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H) furanone and its geometric isomer E-2-chloro-3-(dichlorométhyl)-4-oxo-butenoic acid in mutagenic fraction of chlorine treated humic water and in drinking waters", *Sixth Conference on Water Chlorination, Oak Ridge, Tennessee, May 3-4.*
- [8] Kringstad K.P, Ljungquist P.O, De soua F and Stronmberg L.M. (1983). *Environ. Sci. Technol.*, 17, 553-555.
- [9] Kool H.J., Van Kreijl C.F, Van oers H. (1984) *Chem.*, 7, 111-129.
- [10] Meier J.R, Ringhand H.P, Coleman W.E, Munch J.W., Streicher R.P, Kaylor W.H, Schenk K.M (1985) *Res.*, 157, 111-122.
- [11] Glaze W.H., Salley F.Y and Kinstley W. (1980) -"Characterization of non-volatile halogenated compounds formed during water chlorination", *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Jolley R.L., Brungs W.A., and Cumming R.B., Eds (Ann arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc), vol.3, 99-108.
- [12] Sigleo A.C, Helz G.R and Zoller W.H (1980) *Environ. Sci. Technol.*, 14, 673-679.
- [13] Helz G.H., Doston D.A and Sigleo A.C (1983) -"Chlorine demand: Studies concerning its chemical basis", *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, JOLLEY R.L., BRUNGS W.A., and CUMMING R.B., Eds (Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc), vol.4, 181-190.
- [14] Jadas-Hécart (1989), *Doctorat d'Université de Poitiers (France)*, N° d'ordre 282.

- [15] **Doston D.** et **Helz G.R.** (1985) Chlorine decay chemistry in natural waters. In water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects (Edited by **Jolley R.L.**, **Brungs W.A.** and **Cumming R.B.**), vol.5, pp. 713-722. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
- [16] **Christman R.F.** and **Ghassimi M.J.** (1976). *J. Awwa*, vol. 58, pp. 773.
- [17] **Babcock D.B.** and **Singer P.C.** (1979) *J. Am. Water Works Assoc.*, 1979, 71, 149-152.
- [18] **Reckhow D.A.** (1984) **Ph.D.** Thesis, Departement of Environmental Sciences and Engineering, CHAPEL HILL (N.C).
- [19] **Saunier B.M.** and **Sellek R.E.** (1979) *J.Awwa*, 164-172.
- [20] **Strandbro W.D.** and **Smith W.D.** (1979) *Envir. Sci. Technol.* 13,446-451.
- [21] **Hand V.C.** et **Margerum D. W.** (1983) *Inorg. Chem.* 22, 1449-1456.
- [22] **Jadas-Hécart A.**, **EL Morer A.**; **Stitou M.**; **Bouillot P.** et **Legube B.** (1992) *Wat. Res.* vol. 26, N°8, pp. 1073-1884.
- [23] **Nicolson. N.J.** (1965) *the Analyst* 90, 1069, 187-197.
- [24] **Struplr N.** et **Rouault J.** (1979) *J. Fr. Hydrol.*,10, fasc. 2, 29, 113-124.
- [25] **Palin A.T.** (1957) *J. of Amer. Water Works Assoc.*, 49, 873-880.
- [26] **Stitou M.** (1995) **Doctorat de l'Université de Poitiers** (France).