

INSTITUT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

DES PÊCHES MARITIMES

ASPECTS CHIMIQUES DE LA CHLORATION
DE L'EAU DE MER

par

ALAIN ABARNOU



ASPECTS CHIMIQUES DE LA CHLORATION
DE L'EAU DE MER

par

ALAIN ABARNOU

ASPECTS CHIMIQUES DE LA CHLORATION
DE L'EAU DE MER

Etude et rapport réalisés par : Alain ABARNOU

Dactylographie : Raimonde EMONNET

Août 1981

Contrat E.D.F. Direction de l'Equipement de Paris
Etude expérimentale des effets des échauffements sur la vie marine des
côtes de l'Atlantique et de la Manche.

AVANT-PROPOS

- Ce travail a été réalisé dans le cadre des Etudes générales destinées à préciser les effets des échauffements et de la chloration sur la vie marine.

Parallèlement aux études des effets biologiques immédiats de la chloration sur la vie marine on s'est intéressé aux "Aspects chimiques de la chloration de l'eau de mer".

La composition de l'eau de mer modifie les mécanismes de la chloration observés dans les eaux douces pour lesquelles on dispose d'une longue expérience.

C'est ces mécanismes que nous avons souhaité préciser par cette étude : la nature des réactions produisant la consommation des oxydants, l'identification des produits formés et les conditions de leur formation.

SOMMAIRE

	Pages
I. - <u>ETAT DES CONNAISSANCES</u>	6
1. - Position du problème : la pratique de la chloration	6
2. - Disparition du chlore dans le milieu	6
3. - Chimie du chlore dans l'eau	9
4. - Chimie du chlore dans l'eau de mer	11
5. - Chimie du chlore dans l'eau de mer en présence d'ammonium	14
6. - Evolution du brome	17
7. - Réactions du chlore avec les composés organiques dissous	17
II. - <u>METHODES ANALYTIQUES</u>	20
1. - Analyse des oxydants	20
2. - Analyse des caractéristiques physico-chimiques du milieu	21
3. - Analyse des composés organohalogénés	21
III. - <u>MISE EN EVIDENCE DES SOUS-PRODUITS DE LA CHLORATION</u>	24
1. - Formation des trihalométhanés	24
2. - Importance du bromoforme	26
3. - Formation d'espèces oxydantes combinées	28
IV. - <u>ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FORMATION DU BROMOFORME</u>	34
1. - Cinétique de la formation du bromoforme	34
2. - Influence de la matière organique dissoute	34
3. - Influence de la concentrations en réactants	34
4. - Importance de la concentration en ammonium dissous	38
5. - Effet de la température	41
6. - Effet de la température et de l'ammonium	41

V. - <u>FORMATION DU BROMOFORME ET CONDITIONS DU MILIEU</u>	47
1. - Formation des trihalométhane et caractéristiques physico-chimiques	47
2. - Formation du bromoforme lors de faibles chlorations	50
3. - Interprétation des résultats	55
VI. - <u>EVALUATION DES NUISANCES</u>	60
1. - Le brome et les bromamines	60
2. - La monochloramine	62
3. - Le bromoforme	65
4. - Estimation de l'impact de la chloration	67
CONCLUSION	72
BIBLIOGRAPHIE	74
ANNEXES	82

I. - ETAT DES CONNAISSANCES

La pratique, courante et déjà ancienne, de la désinfection des eaux au chlore s'est progressivement accompagnée d'une meilleure connaissance de la chimie du chlore en solution, de la nature des produits formés et de leurs conséquences éventuelles pour la santé publique et la qualité de l'environnement.

La synthèse bibliographique qui suit présente les récentes acquisitions dans le domaine de la chimie du chlore dans l'eau de mer, de ses réactions avec les composés organiques et l'ammonium dissous.

1. - Position du problème : la pratique de la chloration

La chloration systématique de l'eau est un des procédés les plus utilisés pour protéger les circuits de refroidissement des fixations de moules et d'autres encrassements d'origine biologique (FIQUET, 1977).

Le tableau 1 présente quelques régimes de chloration suivis dans des centrales thermiques (classiques ou nucléaires) fonctionnant en circuit ouvert sur le milieu marin. Très variables, ils dépendent de plusieurs facteurs aussi divers que la puissance thermique à évacuer, les caractéristiques de l'eau de mer utilisée comme fluide réfrigérant, les cycles biologiques pouvant s'y dérouler.

Des traitements au chlore à des taux aussi faibles que le mg/l entraînent cependant une importante consommation en halogène, justifiant des études sur le devenir de cet élément dans le milieu marin.

2. - Disparition du chlore dans le milieu

De nombreux auteurs ont présenté des courbes de disparition du chlore dans l'eau de mer. Elles présentent l'allure classique de courbes de décroissance exponentielle (fig. 1).

HØSTGAARD-JENSEN et Coll. (1977), EPPLEY (1976) se sont intéressés à la cinétique de cette décroissance et ont observé que la disparition du chlore dépendait aussi de la concentration initiale. WONG et DAVIDSON (1977) ont émis

Références	Protocole de la chloration	Concentrations en chlore
Danemark HØSTGAARD-JENSEN 1977	Discontinue 3 x 10 mn/jour	Injection : 2 - 5 mg/l Résiduel après le condenseur 1 mg/l
Grande-Bretagne COUGHLAN 1977	Continue (de avril à novembre) Discontinue en hiver	Injection : 1 mg/l
Etats-Unis Nord-Californie HERGOTT 1978	Discontinue Injections pendant 15-30 mn de 1 injection/semaine à 4 injections/jour	Résiduel entrée du condenseur 0,5 mg/l
Estuaire Delaware LEE 1979	Discontinue 3 x 20 mn/jour alternée par tranche	Injection : 1 - 2 mg/l Résiduel après le condenseur 0,2 - 0,5 mg/l
France FIQUET 1977		
Sites Manche	Continue si T > 10°C eau de mer	Injection : 1 mg/l Résiduel > 0,2 mg/l entrée condenseur
Martigues-Ponteau	Discontinue si T < 10°C	Injection : 2 mg/l

Tabl. 1. - Exemples de pratique de la chloration dans plusieurs usines de production d'électricité.

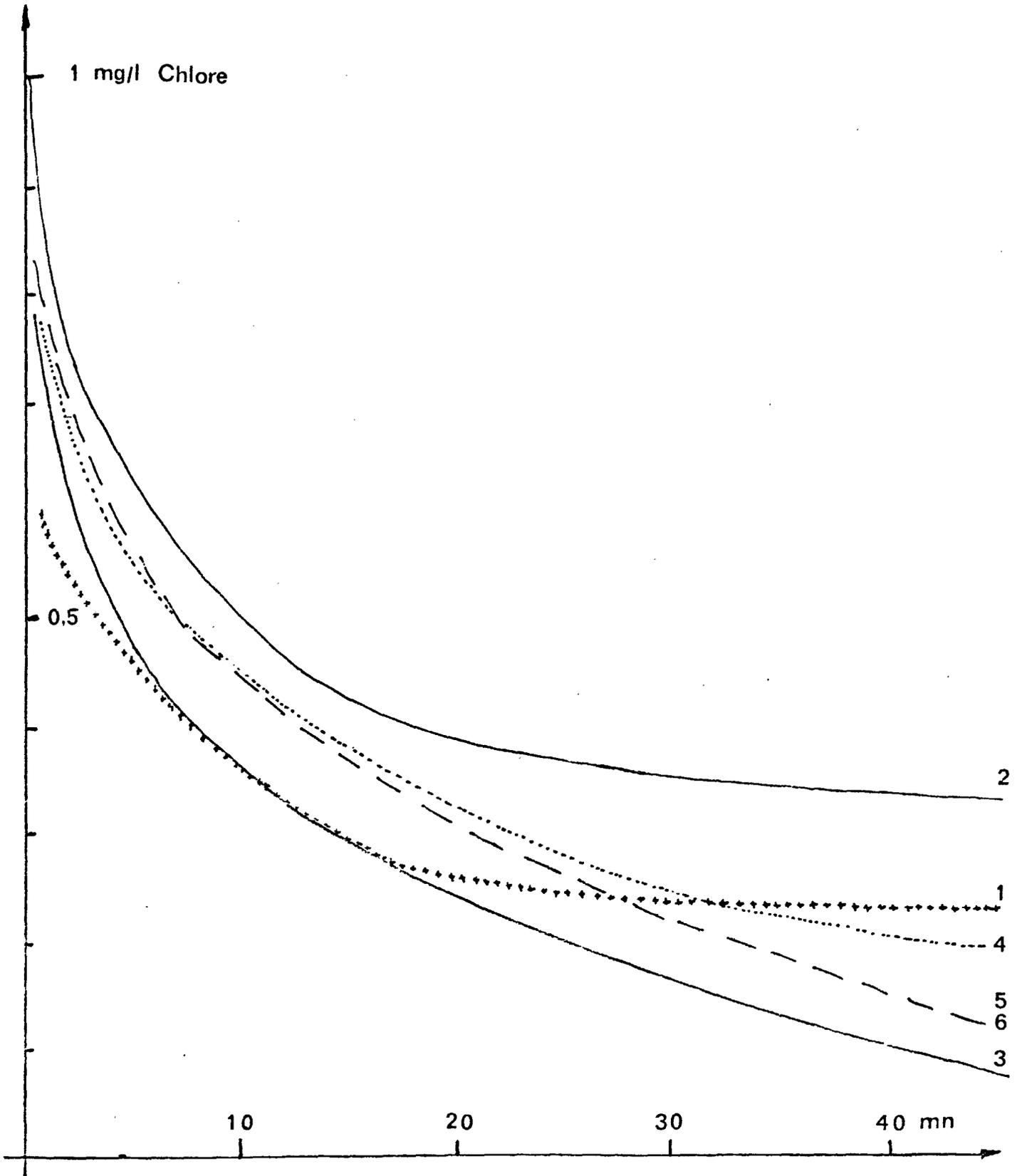


Fig. 1. - Cinétiques de disparition du "chlore libre" dans l'eau de mer.

l'hypothèse d'une décroissance en deux étapes : la première, rapide et instantanée correspondant à la consommation du chlore par les composés réducteurs, la seconde à des réactions plus lentes de décomposition des oxydants, ou à leur action sur les composés moins réactifs. Cette hypothèse, vraisemblable, va dans le sens du mécanisme cinétique proposé par HØSTGAARD-JENSEN et Coll. (1977) : "la disparition du chlore résiduel est décrite en prenant en compte deux réactions parallèles : la première instantanée, la deuxième du second ordre par rapport au chlore".

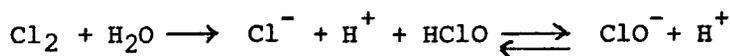
Les exemples de disparitions des oxydants représentés (fig. 1) ne mettent pas en évidence les deux étapes de la décroissance. Plusieurs cinétiques peuvent tout aussi bien décrire ce phénomène. En fait, la première étape est trop brève et trop rapide pour être mesurée. Par ailleurs l'imprécision des mesures ne permet pas le choix entre plusieurs modèles cinétiques de la décroissance des oxydants.

D'un point de vue pratique, le phénomène de la décroissance des oxydants ne dure que pendant la période du transit par l'installation industrielle, car lors du rejet il y a dilution du résiduel dans le milieu qui apporte sa "demande en chlore".

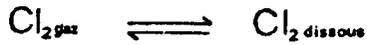
3. - Chimie du chlore dans l'eau

L'intérêt du chlore dans le traitement des eaux, comme dans le traitement antisalissures provient de son caractère oxydant et donc de sa grande réactivité. Le tableau 2 présente les principales réactions de cet élément dans l'eau, en présence de composés dissous.

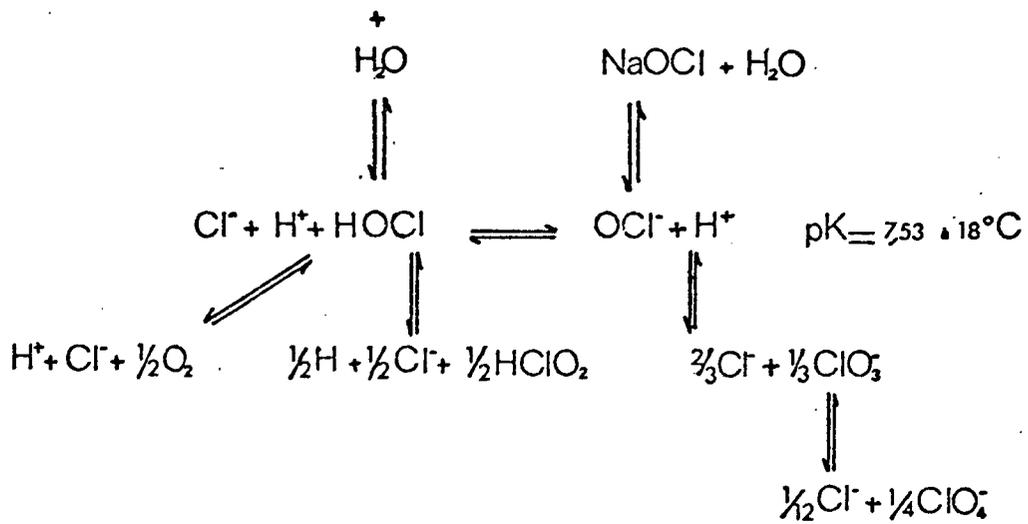
Dès son introduction dans l'eau, sous forme gazeuse ou d'hypochlorite, le chlore donne de l'acide hypochloreux qui se dissocie selon la réaction :



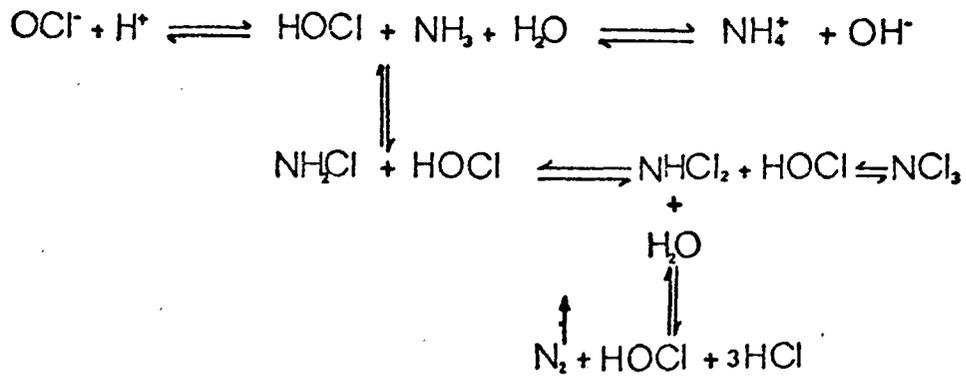
$$\text{pK} = 7,6$$



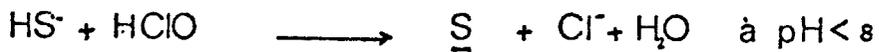
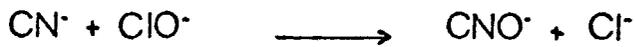
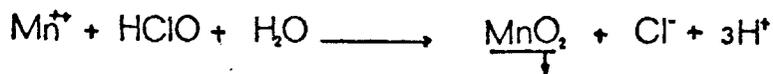
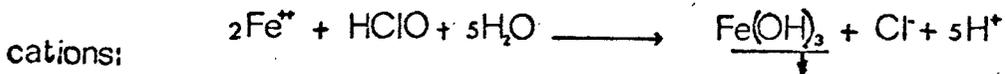
- 10 -



Réactions d'élimination de l'ammoniaque :



Réactions d'oxydation :



Tabl. 2. - Réactivité du chlore dans l'eau : réactions principales.

Le chlore actif libre, constitué d'acide hypochloreux et d'hypochlorite, est consommé par la demande en chlore de l'eau due à l'ensemble des composés dissous réducteurs.

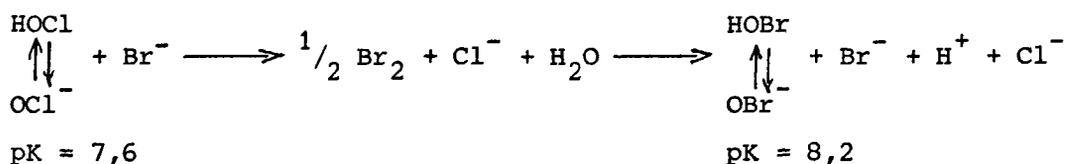
En présence d'ammonium, le chlore libre produit le chlore actif combiné ou chloramines. STRUPLER (1973), SAUNIER (1976) ont montré que la formation des chloramines et leur degré de substitution dépendait du pH et du rapport molaire N/Cl. Dans les conditions habituelles de pH la monochloramine est l'espèce prédominante.

La courbe de chloration (fig. 2) ou courbe du point de rupture ("break-point") traduit cette succession de réactions. Elle représente, pour un temps de contact défini, la concentration en chlore libre résiduel en fonction de la concentration initiale. Elle est ainsi caractéristique de l'eau étudiée, selon WHITE (1976).

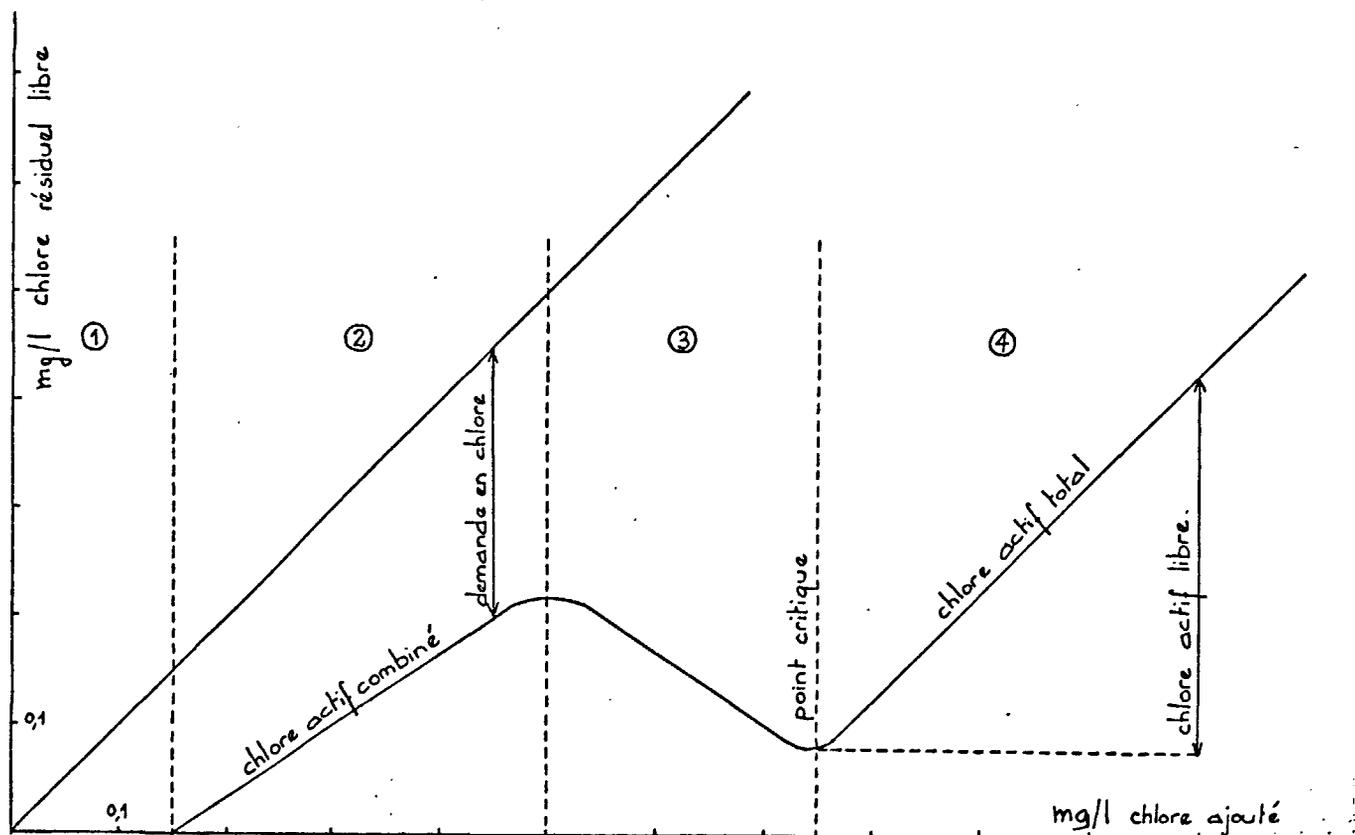
4. - Chimie du chlore dans l'eau de mer

L'eau de mer est un milieu réactionnel complexe caractérisé par la présence de nombreux ions dissous (tabl. 3), par un pH compris entre 7,8 et 8,3 tamponné par les carbonates et par une force ionique élevée. Ces caractéristiques sont susceptibles de modifier les schémas réactionnels de la chloration généralement admis dans les eaux naturelles.

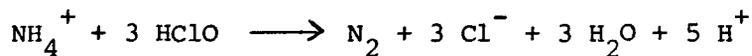
La présence des bromures, à la concentration de 65 mg/l ($0,8 \times 10^{-3}$ M), distingue fondamentalement la chloration de l'eau de mer de celle des eaux douces. Le chlore libre oxyde totalement les bromures en brome libre :



Cette réaction, étudiée à des fins analytiques (FARKAS et LEWIN, 1947) a été réexaminée dans le contexte des études de la chloration de l'eau de mer.



- ① - le chlore actif libre est consommé par les composés dissous réducteurs
- ② - il y a formation de chlore combiné : les chloramines
- ③ - il y a destruction complète des chloramines par le chlore en excès, et élimination de l'ammonium suivant l'équation globale



- ④ - au-delà du point de rupture le résiduel est proportionnel au chlore introduit. Les substances dissoutes ont été oxydées et le chlore actif introduit se retrouve entièrement sous forme libre.

Fig. 2. - Courbe de chloration (ou courbe de "break-point").

Cl	19 000 mg/l	Cl ⁻
Na	10 500	Na ⁺
Fe	0,01	Fe (OH) ₃
Mn	0,002	Mn ²⁺ ; Mn SO ₄
Br	65	Br ⁻
I	0,06	IO ₃ ⁻ ; I ⁻
S	885	SO ₄ ²⁻
Composés azotés		
NH ₄ ⁺ + NH ₃	0 - 500 µg/l	
NO ₃ ⁻	0 - 15 000 "	
NO ₂ ⁻	0 50 "	
Composés organiques dissous		
T.H. CHURCH, 1975		
Matière organique	1 500 µg C/l	
Glucose	50	
Ac. aminés libres	30	
Ac. gras libres	15	
Urée	10	
Hydrocarbures totaux	30	
Hydrocarbures chlorés	0,01	

Tabl. 3. - Concentrations et formes chimiques de composés présents dans l'eau de mer susceptibles d'intervenir dans les mécanismes de la chloration.

Ainsi lors de l'introduction du chlore dans l'eau de mer :

- . la transformation de la fluorescène en éosine caractérise la présence d'espèces bromées (EPPELLEY et Coll., 1976) ;
- . les spectres dans l'ultra-violet présentent une bande d'absorption à 320-330 nm due à la formation d'hypobromite (WONG et DAVIDSON, 1977 ; PERON et COURTOT-COUCPEZ, 1980) ;
- . le chlore libre, dosé par la méthode spécifique au chlorure de cyanogène est absent du milieu (FIQUET, 1978) ;
- . le dosage des oxydants par la méthode au rouge de phénol révèle la présence d'espèces bromées (PERON et COURTOT-COUCPEZ, 1978).

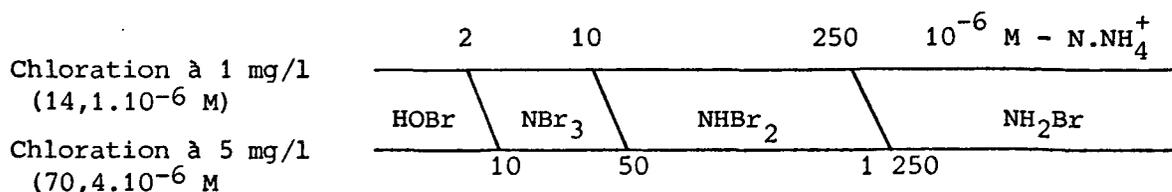
Pour de faibles chloration, la transformation des bromures en brome est totale et instantanée en moins de 10 secondes à pH8 selon SUGAM et HELZ (1977). FIQUET (1978) a montré que la réaction était effective en moins d'une minute indépendamment du pH.

Dans l'eau de mer, les espèces oxydantes actives sont des espèces bromées et ce sont elles qui vont réagir avec les autres composés dissous.

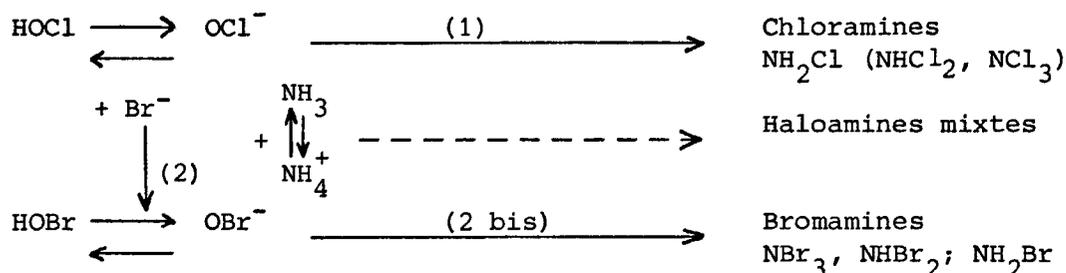
5. - Chimie du chlore dans l'eau de mer en présence d'ammonium

On peut prévoir la formation de bromamines suivant des mécanismes réactionnels analogues à ceux de la formation des chloramines en eau douce.

JOHNSON et OVERBY (1971) ont étudié la formation de bromamines lors du traitement au brome de solutions diluées d'ammonium. En admettant l'oxydation des bromures totale et immédiate, la chloration de l'eau de mer équivaut à une bromation et on peut appliquer les conclusions de leurs travaux. On aurait ainsi, à pH8 la répartition des espèces suivantes, en fonction de la concentration en azote ammoniacal total.

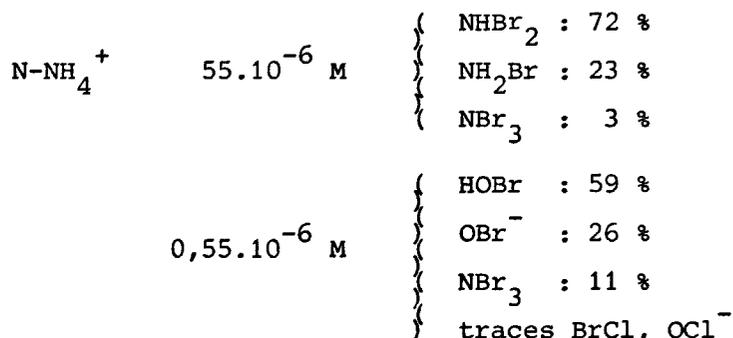


Un tel raisonnement, basé sur l'hypothèse de l'oxydation instantanée des bromures est inexact en présence d'ammonium. Dans ce cas, il faut prendre en compte deux réactions parallèles rapides.



La concentration totale en ammonium détermine la nature des produits formés : aux concentrations faibles il y a formation d'acide hypobromeux suivant (2) et évolution vers les bromamines, alors que la monochloramine est produite suivant 1 aux valeurs supérieures. La formation d'haloamines mixtes (NHBr Cl, NBr₂Cl et NCl₂Br) n'est pas exclue.

Sur la base de données de thermodynamique chimique, SUGAM et HELZ (1977) proposent une nouvelle distribution des espèces produites lors de la chloration à 1 mg/l d'eau de mer de salinité 35 ‰.



Les résultats de JOHNSON (1977) concernant l'étude comparée des cinétiques de formation de la monochloramine et de l'acide hypobromeux, lors de chloration de solutions de bromures ($0,8 \times 10^{-3} \text{ M Br}^-$) et d'ammonium en concentrations variables, permettent de proposer la répartition suivante des espèces.

	Bromamines	NH ₂ Cl + Bromamines	NH ₂ Cl	$10^{-6} \text{ M} \left[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ \right]$
HOBr	3	35	340	

Aux concentrations en ammonium comprises entre 3 et $340 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ il y a formation d'espèces combinées, dont la monochloramine, espèce qui devient prédominante lorsque la concentration en azote ammoniacal s'élève.

INMAN et JOHNSON (1978) ont identifié, par leur spectre UV, les espèces produites lors de chlorations à 5 mg/l d'eau de mer enrichie en ammonium. La répartition des espèces dépend du rapport molaire Cl/N. Pour des valeurs de ce rapport élevées ($\text{Cl/N} > 4,5$ ou $(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+) < 16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) il y a formation de tribromamine. Aux concentrations supérieures en ammonium ($\text{Cl/N} < 2$ ou $(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+) > 35 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) il y a formation de dibromamine et de monochloramine, cette dernière devenant prépondérante au delà de $85 \mu\text{M}$ d'ammonium.

Les travaux de PERON et COURTOT-COUCPEZ (1980 a, b) confirment ces résultats. L'étude des spectres UV des produits formés lors de chlorations d'eau de mer synthétique, d'eau de mer photooxydée, d'eau de mer naturelle leur permet de conclure :

- . à la formation de brome libre lorsque le rapport Cl/N est supérieur à 1,5 ;
- . à la formation, pour des valeurs inférieures de ce rapport, de dibromamine et de monochloramine qui seule persiste dans le milieu après 30 minutes ;
- . à la disparition rapide des espèces oxydantes dans l'eau de mer naturelle en raison de la matière organique dissoute.

FIQUET (1978, 1979) a réalisé plusieurs observations sur l'influence de l'ammonium sur la chloration. Ainsi, les courbes de chloration, effectuées sur des eaux de mer côtières présentent-elles l'allure classique. En présence d'azote ammoniacal en fortes concentrations (eau de mer du Havre) un ajout d'ammonium ne modifie pas l'allure de ces courbes de chloration : les oxydants présents sont sous forme combinée. Lorsque l'eau en est dépourvue ces courbes ne présentent pas de point de rupture, lequel n'apparaît qu'après addition d'ammonium.

Parmi les composés susceptibles de se former dans l'eau de mer contenant de l'ammonium, compte tenu de la faible réactivité de la monochloramine avec la DPD dans les conditions de dosage, FIQUET conclue à la présence de bromamines. L'expérience acquise en exploitation démontre leur efficacité dans la lutte contre les encrassements biologiques et leur élimination rapide du milieu.

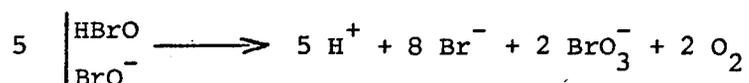
JOHNSON et OVERBY (1971) ont attribué à ces espèces combinées un pouvoir biocide équivalent à celui du brome et une grande instabilité : les durées de 1/2 vie calculées sont inférieures à 5 et 95 minutes respectivement pour la tribromamine et la dibromamine.

Ainsi, la formation d'espèces combinées est possible lors de la chloration de l'eau de mer. En raison de sa persistance, c'est la formation de monochloramine qui est préoccupante. Le problème se pose en zone estuarienne, où faibles salinités et charges importantes en azote ammoniacal contribuent à favoriser sa formation.

6. - Evolution du brome

En règle générale, les concentrations en ammonium restent faibles dans l'eau de mer et ainsi la quasi-totalité des oxydants produits est constituée de brome libre. Ce produit peut évoluer de différentes façons dans le milieu.

MACALADY et Coll. (1977) ont mis en évidence la formation de bromate dans l'eau de mer chlorée suivant la réaction de dismutation de l'acide hypobromeux :



Cette observation n'a pas été confirmée depuis.

D'autres possibilités d'action, telles que la formation de composés interhalogénés (BrCl , BrCl_2^-) ou d'oxydation des iodures, existent mais ne semblent pas contribuer de façon significative au bilan réactionnel.

La disparition du brome libre se fait surtout par réaction avec les composés organiques dissous suivant des mécanismes analogues à ceux du chlore observés dans les eaux douces.

7. - Réactions du chlore avec les composés organiques dissous

La réactivité du chlore permet l'oxydation de la matière organique dissoute et la formation de composés organohalogénés. Ainsi, de nombreux produits ont été décelés dans divers effluents traités au chlore (tabl. 4). Certains auteurs se sont intéressés à la chloration de certains composés (tabl. 5).

KLEOPFER	1972	Eaux de boisson USA	Organochlorés volatils chlorobenzènes
NOVAK	1973	Eaux de boisson Prague	Organochlorés volatils
DRAPEAU	1975	Synthèse bibliographique	Trihalométhanes
SYMONS	1975	Eaux de boisson dans 80 circuits de distribution aux USA	Recherche des trihalométhanes du 1-2 dichloroéthane, du tétrachlorure de carbone
KEITH	1976	Eaux de boisson USA	Trihalométhanes
CABRIDENC	1976	Eaux de boisson revue bibliographique	Dérivés organochlorés
HARTEMAN	1977	Eaux de boisson	Trihalométhanes - effets biologiques
ROOK	1974	Eaux de rivière	Trihalométhanes
JOLLEY	1975 1977	Eaux résiduaires Eaux de refroidissement	50 composés organochlorés acides aromatiques chlorés, chlorophénols
BELLAR	1974	Eaux usées	Trihalométhanes, di-trichlorobenzènes
GLAZE	1975	Eaux usées surchlorées	36 composés organochlorés
Agence de Bassin	1980	Eaux usées	Haloformes produits à différentes étapes du traitement
EKLUND	1978	Effluent d'usine de blanchissement de pâte à papier	Composés lipophiles organochlorés et organobromés

Tabl. 4. - Présence de composés organohalogénés dans divers effluents.

MURPHY	1975	Classement des composés en fonction de la facilité de leur chloration
<u>REACTION HALOFORME</u>		
ROOK	1974	Acides humiques \longrightarrow Chloroforme Trihalométhanes
ARGUELLO	1979	Tableau des composés donnant les trihalométhanes
DORE	1978 1979 1980	Détermination des conditions de formation des haloformes : conditions du milieu réactionnel, composés précurseurs, influence de l'ammonium.
BUNN	1975	Effet des halogénures sur la réaction haloforme.
SCHNOOR	1979	Influence du poids moléculaire sur la chloration de macromolécules dissoutes.
<u>CHLORATION DES PHENOLS</u>		
BATTAGLIA	1973	Oxydation des phénols et chloration.
SMITH	1975 1976	Formation de benzoquinones, réactions de chloration.
LARSON	1979	Chloration d'acides aromatiques. Effets de substituants.
<u>CHLORATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES</u>		
REINHARD	1976	Fraction aromatique d'un fuel 1-3-5 triméthylbenzène \longrightarrow monochloromésitylène (mésitylène)
	1979	p - xylène \longrightarrow 2 chloro p-xylène
OYLER	1978	Diminution de la concentration des PAH par chloration.
CARLSON	1978	Formation de PAH chlorés ou de quinones.
<u>CHLORATION DE BIPHENYLES</u>		
GAFFNEY	1977	Formation de biphényles chlorés.
SNIDER	1979	Cynétique de chloration du biphenyl : mono et dichlorobiphényles.
<u>CHLORATION D'ACIDES AMINES</u>		
STANBRO	1977	Formation de chloramines organiques (produits instables).

Tabl. 5. - Réactions de chloration sur les composés dissous.

Dans l'eau de mer la matière organique est dissoute en quantité très faible de l'ordre de quelques mg de carbone par litre. La composition, assez mal connue, est sujette à des variations en relation avec les cycles de la matière vivante, avec des apports fluviaux éventuels. Lors de chloration, il peut y avoir formation de très nombreux produits en très faibles concentrations.

Les composés organohalogénés, du type trihalométhanes ont été fréquemment mis en évidence dans les eaux de surface, témoignant de la facilité de leur formation. Des produits de ce type ont été identifiés dans l'environnement marin : MURRAY et RILEY (1973) ont décelé du chloroforme dans l'eau de mer à des concentrations de l'ordre de 10^{-8} g/l.

II. - METHODES ANALYTIQUES

1. - Analyse des oxydants

Plusieurs auteurs ont souligné la difficulté de la mesure du chlore en solutions diluées : NICHOLSON (1965), MARKS (1971), RODIER (1975). La plupart des méthodes mesurent le caractère oxydant global du milieu sans fournir d'indication sur la nature des espèces chimiques concernées.

Dans toutes les expériences, on a utilisé la méthode colorimétrique à la DPD (N-N diéthylparaphénylène diamine) suivant le protocole préconisé par FIQUET (1978) qui tient compte des particularités de l'eau de mer.

En milieu oxydant, la DPD produit un composé coloré dont l'absorbance, mesurée à 510 nm est proportionnelle à la concentration en oxydants.

L'étalonnage se fait par dilution de chlore dans une eau à "demande en chlore" nulle contenant des bromures en concentration égale à celle de l'eau de mer. Les ajouts de chlore se font à partir d'une solution d'hypochlorite de sodium au titre déterminé par iodométrie en milieu acétique.

Dans l'eau de mer, cette méthode dose un ensemble d'oxydants, constitué en général de brome libre (HOBr , OBr^-) et éventuellement de bromamines. Ces composés réagissent de la même façon que le brome libre à la DPD. Leur identification a pu dans certains cas être réalisée par spectrométrie dans l'ultra-violet.

Dans les conditions habituelles du dosage, la monochloramine ne réagit pas. Ce composé peut être identifié dans l'eau de mer par la méthode à la DPD en présence d'un excès de iodure.

2. - Analyse des caractéristiques physico-chimiques du milieu

Les paramètres physico-chimiques de l'eau de mer étudiée sont mesurées par les techniques habituelles (STRICKLAND et PARSONS, 1972).

Les mesures de l'ammonium dissous sont réalisées par la méthode classique au bleu d'indophénol en pratiquant la technique des ajouts internes. Il est à noter que lors de ce dosage, l'espèce intermédiaire est une monochloramine. Cette méthode ne convient donc pas pour suivre l'évolution de la concentration en ammonium lors de la chloration.

La présence de composés organiques dissous a été évaluée par la mesure de la DCO (demande chimique en oxygène) selon la méthode de MICHEL (1972) au dichromate de potassium.

3. - Analyse des composés organohalogénés

L'analyse des composés organiques dissous comprend leur extraction de l'eau, leur identification et mesure par chromatographie en phase gazeuse.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour isoler les trihalométhanes : l'extraction par solvants (HENDERSON, 1977 ; MIEURE, 1977 ; VAN RENSBURG, 1978), l'adsorption sur résines (KISSINGER, 1976 ; RENBERG, 1978), l'entraînement des substances dissoutes par gaz et le piègeage sur absorbant (BELLAR, 1976 ; LANDEN, 1979).

La technique dite du "headspace", déjà utilisée, convient à l'analyse de composés volatils comme le chloroforme. Elle consiste à maintenir en bain thermostaté l'échantillon placé dans un flacon hermétiquement clos. La température favorise le transfert de constituants volatils vers la phase aérienne au-dessus du liquide. C'est cette vapeur qui est analysée par chromatographie en phase gazeuse. La difficulté de prélever de façon reproductible un volume d'air est éliminée en pratiquant un étalonnage interne au tétrachlorure de carbone.

La formation du bromoforme a été mise en évidence par cette méthode mais il est dosé de façon beaucoup plus facile après l'extraction au pentane à raison de 5 ml de solvant pour 100 ml d'échantillon. L'extraction est quantitative.

La chromatographie en phase gazeuse est pratiquée sur un appareil TRACOR 560 Isotherme, muni d'un détecteur à conductivité électrolytique, fonctionnant en mode chlore.

Les conditions matérielles sont :

colonne en verre, longueur : 3 m, diamètre intérieur : 4 mm

phase stationnaire : 3 % OV₁ sur chromosorb W HP

gaz vecteur : Hélium 30 ml/mn

détecteur : HALL 700 A

T pyrolyse : 850°C Hydrogène : 60 ml/mn

Solvant : eau-npropanol (1-1) 1 ml/mn.

La figure 3 représente des exemples de chromatogrammes : solutions étalons de trihalométhanes et bromoforme.

Suivant ces méthodes, les limites de sensibilité sont de l'ordre du microgramme par litre pour le chloroforme et le bromoforme.

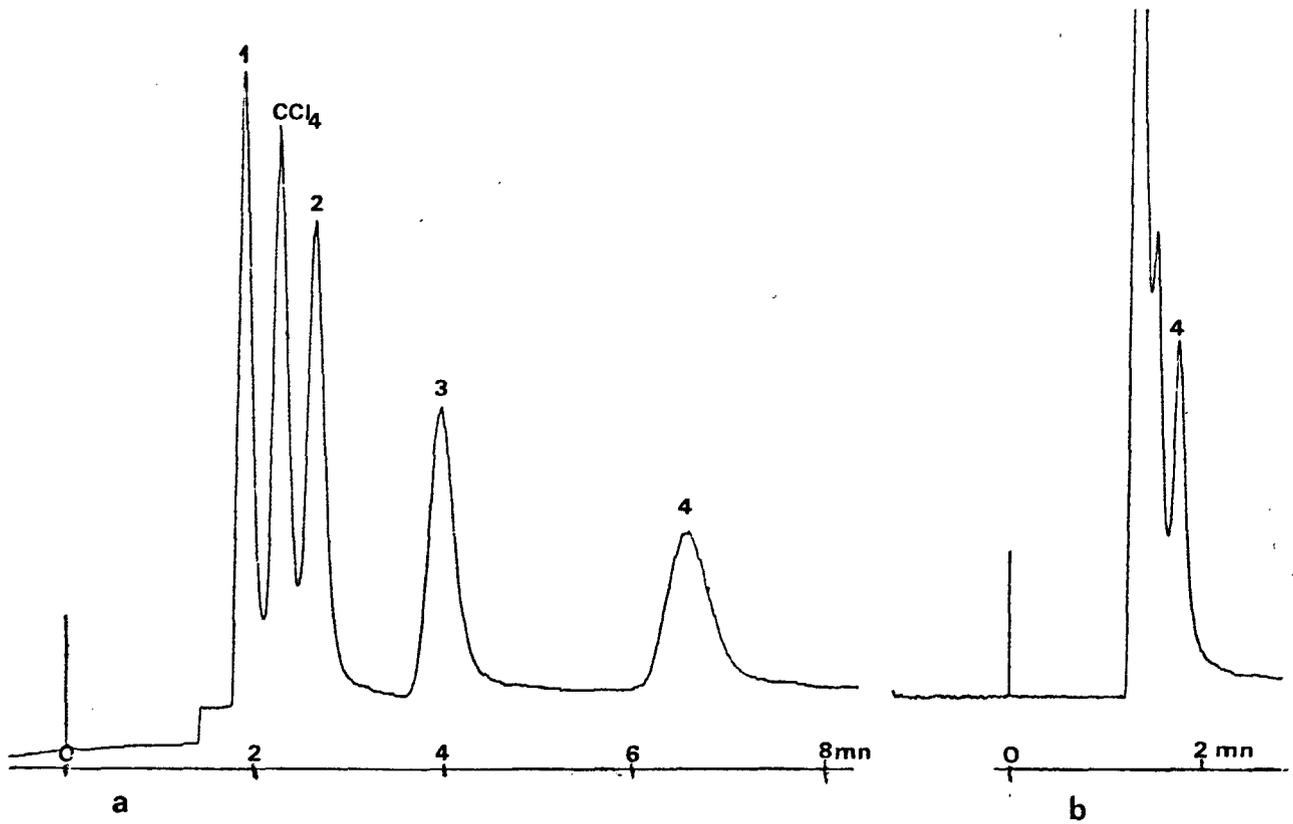


Fig. 3. - a) Analyse de trihalométhanés

T four : 70°C T injecteur : 80° C T transfert : 250°C

b) Analyse du bromoforme

T four : 150°C T injecteur : 160°C T transfert : 250°C

- 1 - Chloroforme : 2 ng
Tétrachlorure de carbone 2 ng
- 2 - Dichlorobromométhane 4 ng
- 3 - Chlorodibromométhane 4 ng
- 4 - Bromoforme 4 ng

III. - MISE EN EVIDENCE DE SOUS-PRODUITS DE LA CHLORATION

1. - Formation des trihalométhanes

Des chlorations comprises entre 1 et 100 mg/l (14 - 1400 μ M) de chlore sous forme d'hypochlorite de sodium ont été réalisées sur une même eau de mer, prélevée en estuaire de Loire. Après un temps de contact prolongé, à température et lumière ambiantes, on neutralise les oxydants en excès et on effectue l'analyse des mélanges réactionnels par chromatographie en phase gazeuse selon la méthode du "headspace" avec étalonnage interne au tétrachlorure de carbone.

Les chromatogrammes obtenus (fig. 4) mettent en évidence :

- . la présence d'un composé dans l'eau de mer initiale qui précède le pic dû au tétrachlorure de carbone (temps de rétention relatif au CCl_4 = 0,83) ;
- . l'apparition de deux nouveaux composés lorsque le taux de chlore augmente de 5 à 20 mg/l (temps de rétention relatif 3 et 1,80) ;
- . la formation d'un autre dérivé au temps de rétention relatif 1,20.

Ces temps de rétention relatifs sont très voisins de ceux des trihalométhanes : les chromatogrammes sont identiques à ceux de la solution étalon. Compte tenu d'une part de la facilité avec laquelle ces composés se forment, d'autre part de la sensibilité du détecteur utilisé aux composés organohalogénés, on est autorisé à conclure à la formation de trihalométhanes lors de la chloration de l'eau de mer.

Dans l'eau de mer initiale, la présence de chloroforme s'explique plus par une contamination que par sa formation lors de la chloration car quel que soit le taux de chlore on n'observe pas de variation significative de la réponse R avec le taux de chlore. La réponse R, rapport des hauteurs de pic traduit, à concentration constante en tétrachlorure de carbone, la formation de chloroforme.

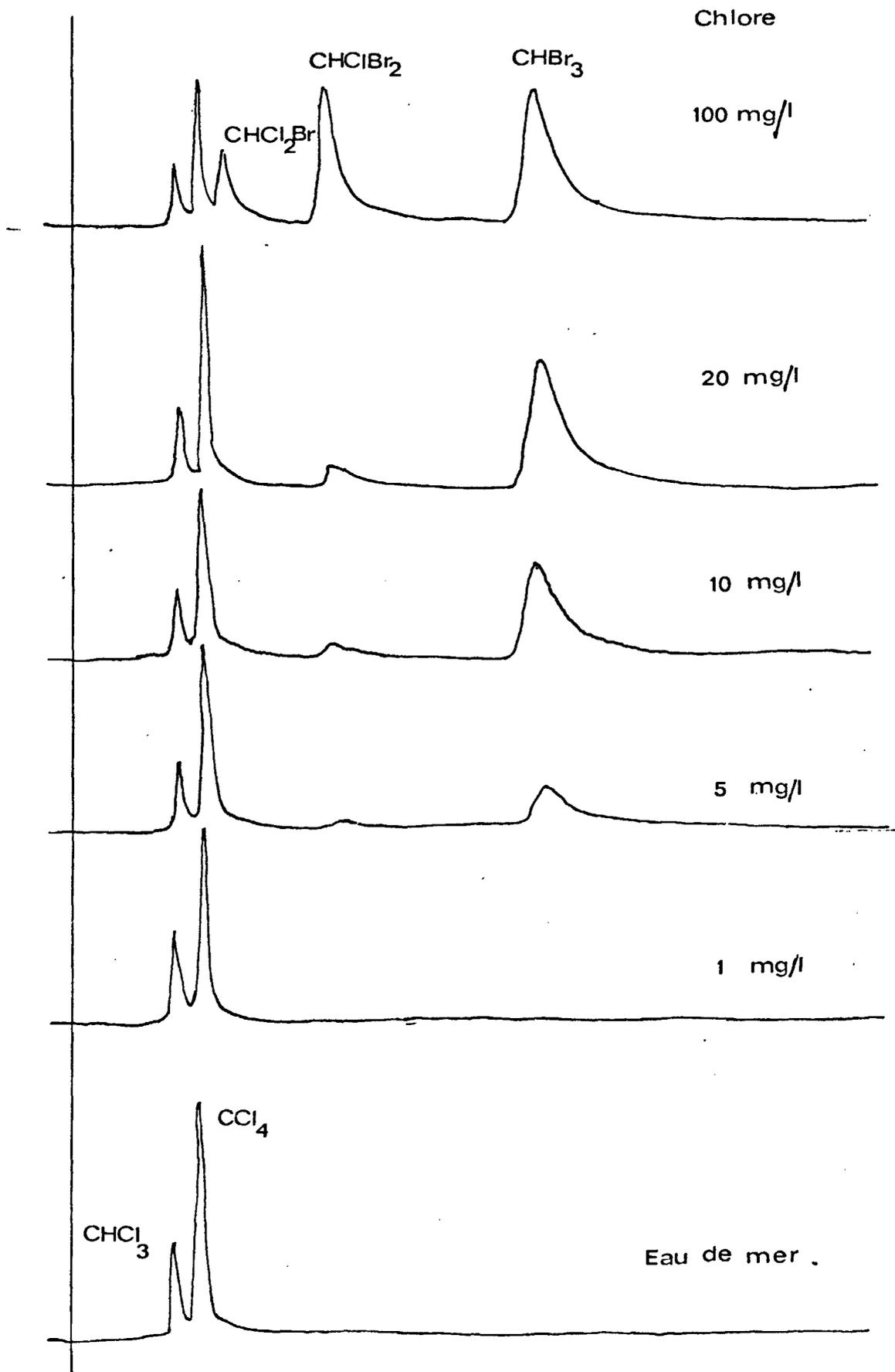


Figure 4 Chromatogrammes montrant la formation des trihalométhanes au cours de chlorations croissantes de l'eau de mer.

Chlore mg/l	0	1	5	10	20	100
$R = \frac{h\text{CHCl}_3}{h\text{CCl}_4}$	0,360	0,426	0,371	0,393	0,333	0,400

Par contre, la formation du bromoforme dès la chloration à 5 mg/l et l'augmentation de la hauteur du pic avec le taux de chlore traduisent l'importance de ce dérivé formé lors de la chloration de l'eau de mer.

La formation d'espèces chlorobromées CClBr_2 et CCl_2Br , pour des taux de chlore élevés s'explique par la présence de deux oxydants, chlore et brome, dans l'eau de mer chlorée. Ces espèces n'apparaissent que pour des valeurs élevées du taux de chlore, bien supérieures à celles habituellement pratiquées.

2. - Importance du bromoforme

L'expérience précédente a montré la formation du bromoforme. Ce composé peu volatil, par rapport au chloroforme, est certainement sous-estimé par la technique du "headspace", dans les conditions opératoires suivies.

Pour confirmer ces premiers résultats on a suivi la formation du chloroforme et du bromoforme par les deux techniques analytiques complémentaires que sont le "headspace" et l'extraction par solvant. Le tableau 7 donne les résultats concernant la production du chloroforme et du bromoforme lors de chloration à des taux de plus en plus élevés sur une eau de mer d'origine estuarienne, à priori riche en composés organiques dissous.

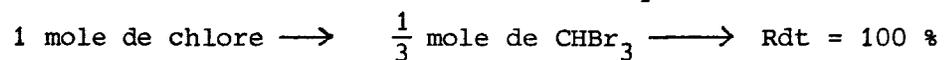
La production de chloroforme est très réduite et stable aux taux de chlore inférieurs à 100 mg/l. Celle du bromoforme, au contraire, apparaît dès l'addition de chlore et augmente avec l'intensité de la chloration.

Les mécanismes de la réaction haloforme sont présentés dans l'annexe 1. La production de bromoforme, de façon prépondérante aux autres haloformes confirme le caractère instantané de la réaction d'oxydation des bromures dissous dans l'eau de mer lors de l'introduction du chlore. Le brome libre est alors l'espèce réactive prépondérante.

Chlore		Chloroforme $R = \frac{hCHCl_3}{hCCl_4}$	Bromoforme		
mg/l	10^{-6} M		μ g/l	10^{-6} M	Rdt %*
0		0,47	0		
1	14,1	0,18	36,8	0,145	3,08
2	28,2	0,16	58,9	0,233	2,48
5	70,4	0,13	108,8	0,430	1,83
10	141	0,23	135,8	0,537	1,15
20	282	0,13	127	0,502	0,534
50	704	0,29	144,8	0,573	0,244
100	1410	0,99	157,7	0,624	0,133

Tabl. 7. - Production de chloroforme et du bromoforme lors de la chloration d'eau de mer.

* Les rendements sont calculés suivant l'équivalence :



Ces résultats sont en accord avec ceux de HELZ et HSU (1978) qui ont mesuré les concentrations des quatre haloformes produits lors de chlorations d'eau de mer de salinité variables (fig. 5). Le bromoforme est produit de façon exclusive par chloration à 1 mg/l lorsque la salinité est supérieure à 3,7 ‰.

En admettant un rapport Br/Cl constant et égal à 0,00347 suivant MORRIS et RILEY (1966), on peut calculer le taux de chlore nécessaire à l'oxydation des bromures dissous dans l'eau de mer de salinité connue. Lors d'une chloration à un taux supérieur, il peut y avoir formation de trihalométhanes chlorés (CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl), cela dans la mesure où il reste encore suffisamment de composés précurseurs dans le milieu.

Ainsi dans la plupart des cas concernés par cette étude, faibles taux de chlore, la chloration de l'eau de mer entraîne essentiellement la formation de bromoforme. Dans ces conditions il y a toujours suffisamment de composés organiques précurseurs d'haloformes dans le milieu.

3. - Formation d'espèces oxydantes combinées

La formation d'espèces combinées, essentiellement la monochloramine, est bien connue dans les eaux douces. De telles réactions entre les oxydants libres (brome) et l'ammonium peuvent avoir lieu dans l'eau de mer comme le montrent les courbes de disparition des oxydants et les courbes de chloration.

Ces observations ont été réalisées sur une eau de mer vieillie, pauvre en composés organiques oxydables et en ammonium dissous. On a fait varier la concentration en azote ammoniacal. On a suivi la disparition des oxydants produits par une chloration à 1 mg/l ($14 \cdot 10^{-6}$ M) et établi les courbes de chloration. Les courbes (fig. 6) montrent que la disparition des oxydants ne dépend pas uniquement de la "demande en chlore" mais aussi de la concentration en azote ammoniacal.

Ces mesures permettent le calcul des ordres apparents pour la réaction de disparition des oxydants produits par une chloration à 1 mg/l selon la méthode décrite en annexe (annexe 2). Ces ordres varient avec la concentration en ammonium entre 1,16 et 7,87 (tabl. 8).

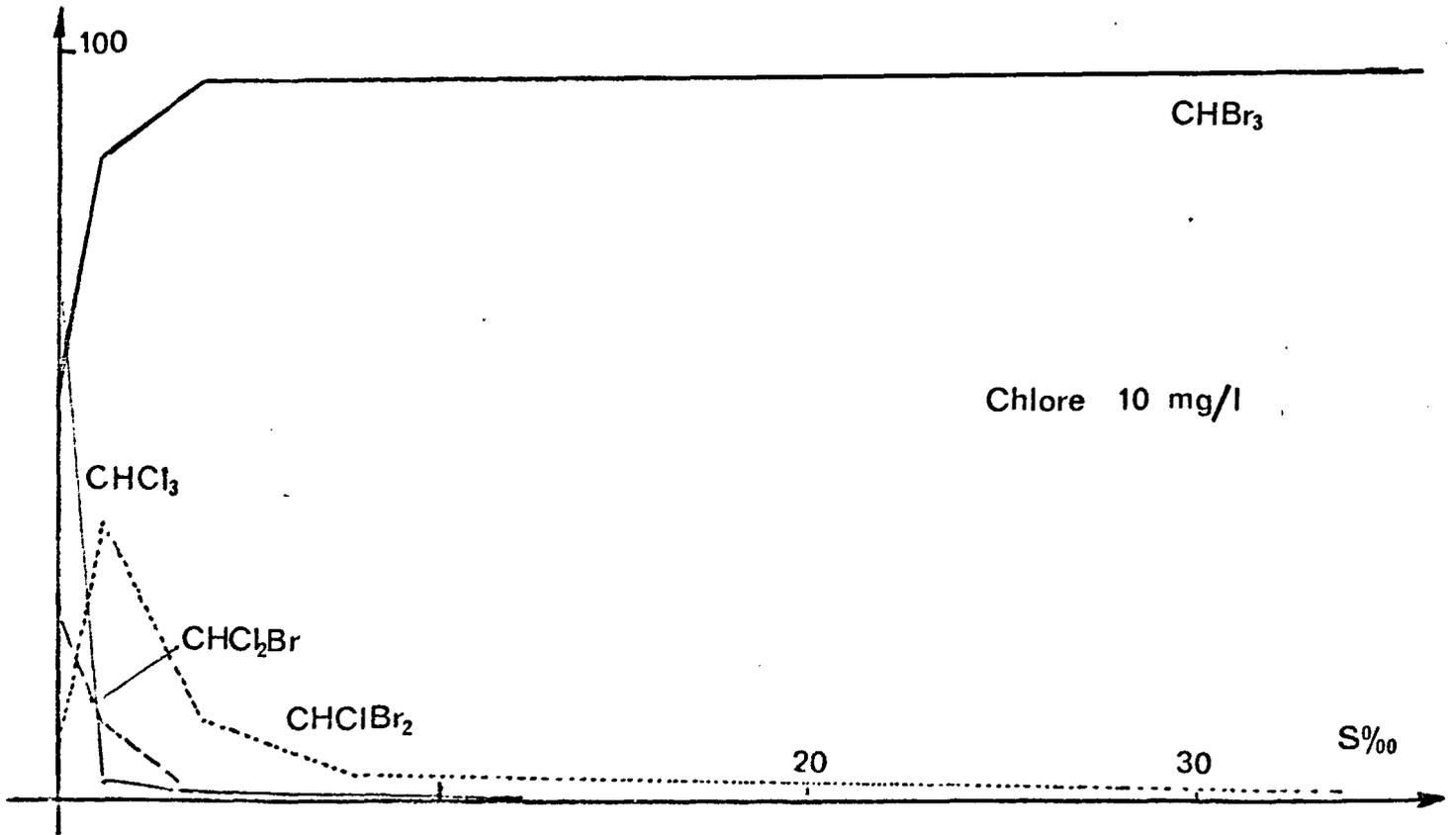
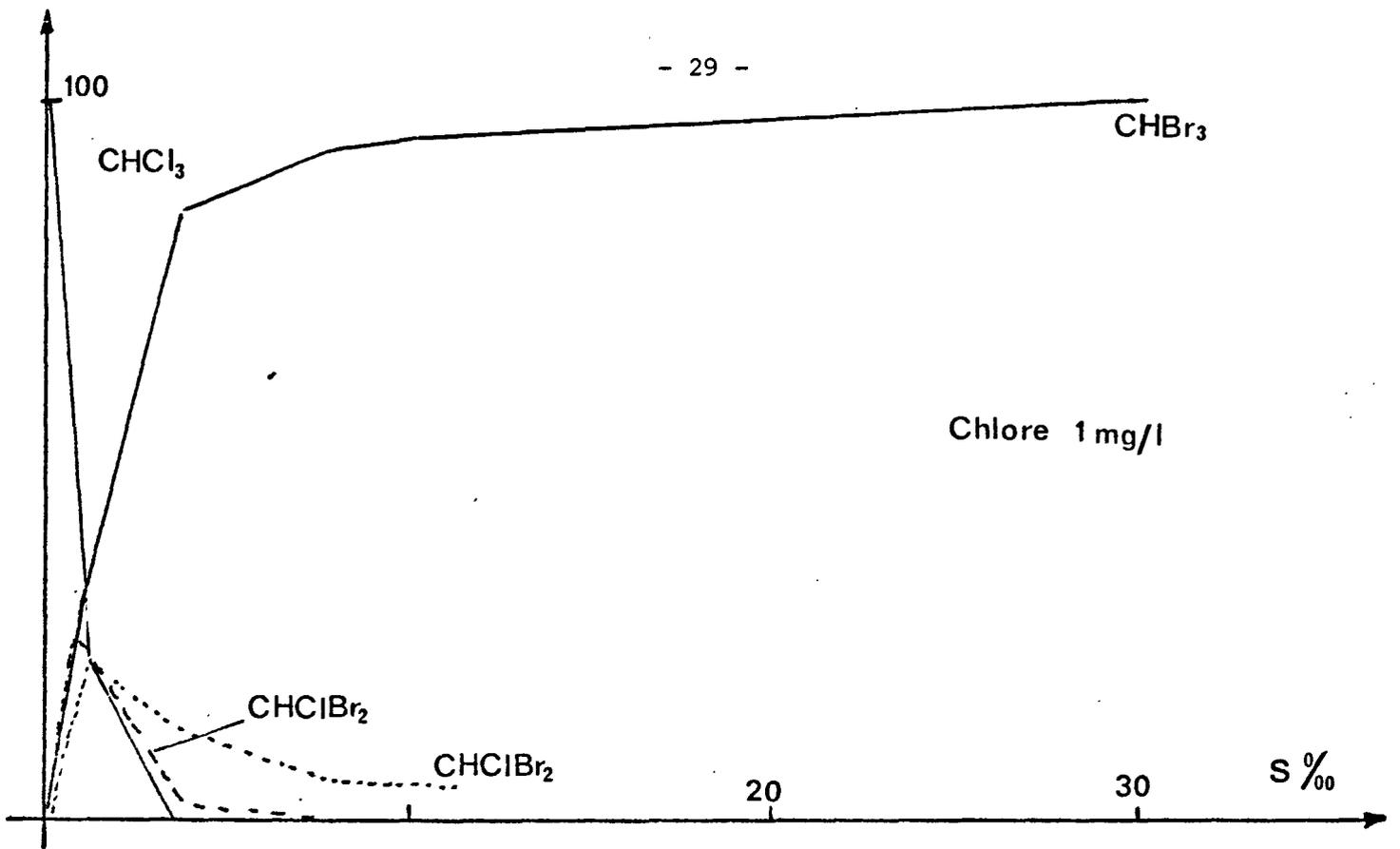


Figure 5 : Variation avec la salinité de l'importance relative des haloformes produits par chloration de l'eau de mer . [HELZ G.R. et HSU R.Y.] 1978

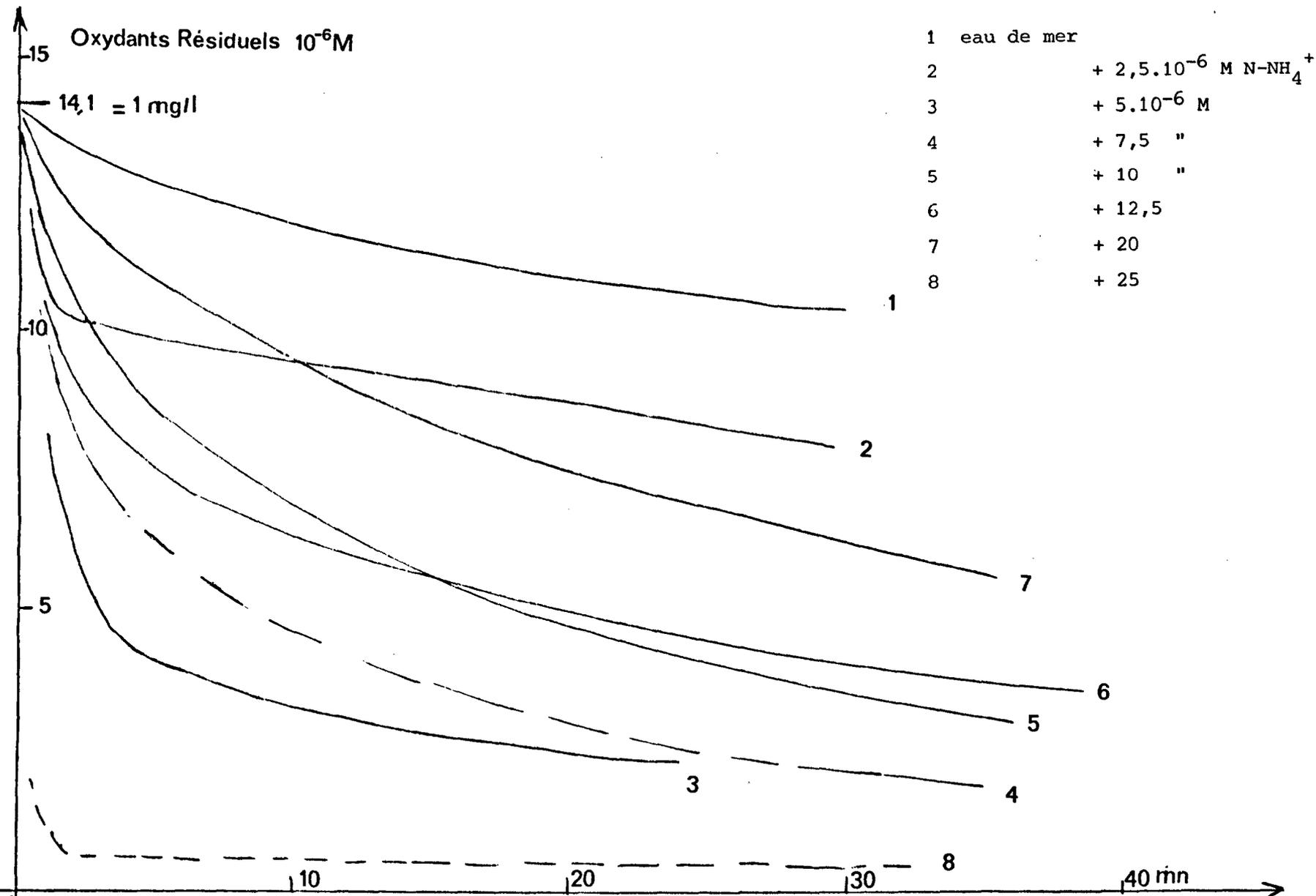


Fig. 6. - Effets de la concentration en ammonium sur la disparition des oxydants produits par la chloration de l'eau de mer à 1 mg/l.

$(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ 10^{-6} M	Disparition des oxydants (Ordre apparent. Coeff. de corrélation. Nombre de couples pour la détermination)			Point de rupture	
	m	r	$(\log(C/\text{CO})/\log V)$	$R = \text{Ox}/N$	(Ox résiduel) 10^{-6} M
Eau de mer	4,351	0,9701	6		
+ 1	7,025	0,9866	6		
+ 2	5,478	0,9836	9		
+ 3	4,014	0,9948	5	$2,83 \pm 0,33$	2
+ 4	4,363	0,9896	5	$2,75 \pm 0,25$	1,4
+ 5	2,638	0,9981	7	$2,6 \pm 0,20$	2,5
+ 5	3,888	0,9987	7	$2,8 \pm 0,20$	2
+ 7,5	1,288	0,9951	8	$2,13 \pm 0,13$	2
Eau de mer	6,204	0,6275	5		
+ 2,5	7,87	0,9511	5		
+ 10	1,164	0,9927	9	$2,05 \pm 0,1$	2
+ 10	1,896	0,9866	6	$2,20 \pm 0,1$	2
+ 12,5	2,336	0,9646	6	$1,68 \pm 0,1$	3,2
+ 20	1,35	0,9652	7	$1,75 \pm 0,1$	3
+ 25	4,945	0,9227	7	$1,72 \pm 0,1$	4,5

Tabl. 8. - Effets de la concentration en ammonium sur les mécanismes réactionnels de la chloration. Disparition des oxydants produit par une chloration à 1 mg/l ; détermination de l'ordre apparent. Caractéristiques des courbes de chloration au "break-point".

Ces résultats diffèrent très notablement de ceux proposés par HØSTGAARD-JENSEN et Coll. (1977). Si l'addition de l'ammonium produit une modification de l'ordre de la réaction de disparition des oxydants, toutes les autres caractéristiques du milieu restant inchangées, c'est qu'il y a modification des mécanismes réactionnels par formation d'espèces combinées distinctes.

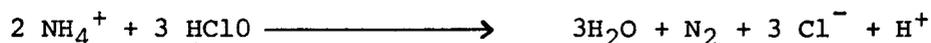
Les courbes de chloration révèlent la formation de telles espèces combinées, réagissant avec la DPD, par le phénomène de "point de rupture". Celui-ci apparaît pour les concentrations en ammonium supérieures à 3×10^{-6} M (tabl. 8), se déplace vers les concentrations plus grandes en oxydant lorsque la teneur en azote ammoniacal augmente.

La valeur du rapport R au "break point" (R = rapport de la concentration molaire en oxydants à celle en ammonium total) varie suivant la relation expérimentale établie sur 10 couples (R, N).

$$R = - 0,0543 (N) + 2,8$$

$$r = 0,8506$$

Ce rapport reste supérieur au rapport théorique de 1,5 correspondant à la stoechiométrie de la réaction globale d'élimination de l'ammoniaque.



Ceci peut s'expliquer par la présence de composés organiques dissous qui masquent le point de rupture, par les conditions du milieu favorables à la formation de nitrates lors de l'élimination de l'ammonium (SAUNIER, 1976).

Les courbes de chloration montrent également que la concentration en "oxydants résiduels" n'est pas nulle au point de rupture et que celle-ci augmente avec la concentration en ammonium (tabl. 8).

La présence du point de rupture explique maintenant l'allure des courbes de disparition des oxydants lors de la chloration à 1 mg/l, soit 14×10^{-6} M d'oxydants introduits initialement.

Avant le point de rupture, il y a des oxydants combinés dans le milieu. Ce sont des bromamines réactives avec la DPD, vraisemblablement NBr_3 et NHBr_2 . Ces composés ne persistent pas dans l'eau de mer mais sont cependant plus stables que

les oxydants libres ($\text{HBrO} + \text{BrO}^-$). Lors d'une chloration à 1 mg/l, c'est ce qui se produit pour des concentrations en ammonium inférieures à $5 \cdot 10^{-6}$ M d'ammonium.

Au voisinage du point de rupture, il y a décomposition par les oxydants en excès, des formes combinées. Cela se traduit par une disparition rapide des espèces réagissant à la DPD. C'est ce qu'on observe sur les courbes de disparition des oxydants aux concentrations en ammonium de l'ordre de 10×10^{-6} M.

Si la teneur en azote ammoniacal augmente encore au-delà de $12,5 \cdot 10^{-6}$ M il y a formation d'espèces combinées stables. Les mesures à la DPD fournissent une courbe montrant une disparition des oxydants plus lente.

Enfin deux cas extrêmes s'expliquent facilement. Lorsque la concentration en azote ammoniacal reste faible ($< 3-4 \cdot 10^{-6}$ M), la disparition immédiate des oxydants est rapide car il s'agit d'oxydants libres très réactifs vis-à-vis d'autres constituants du milieu. Si par contre l'eau de mer est très chargée en ammonium ($25 \cdot 10^{-6}$ M) on observe une disparition quasi immédiate des oxydants mesurés à la DPD. Il s'agit dans ce cas de monochloramine qui est insensible au dosage dans ces conditions.

L'interprétation des courbes de chloration et des courbes de disparition des oxydants fournit des arguments prouvant la formation d'espèces combinées entre les oxydants et l'ammonium. La nature de ces espèces, suivant les concentrations en azote ammoniacal, est supposée à partir de travaux antérieurs (JOHNSON et OVERBY, 1971).

L'identification de ces espèces n'a pas pu être réalisée dans ces conditions de faibles concentrations. La spectrophotométrie dans l'ultraviolet (annexe 3) a permis une identification des espèces formées lors de chloration plus intense. En faisant varier le rapport Ox/N par des ajouts d'ammonium dans l'eau de mer (additionnée de Br^-) on a réalisé les spectres au cours du temps.

Par la considération des longueurs d'onde d'absorption maximale et de la disparition des espèces, on a pu mettre en évidence la formation de monochloramine pour des valeurs élevées en azote ammoniacal (Ox/N = 1).

IV. - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FORMATION DU BROMOFORME

Dans les conditions habituelles de faibles concentrations en azote ammoniacal dans l'eau de mer, la chloration induit la formation de brome libre et le bromoforme apparaît comme le produit prépondérant.

1. - Cinétique de la formation du bromoforme

On a suivi au cours du temps la production de bromoforme après chloration à 10 mg/l d'une eau de mer enrichie en acétone (5×10^{-4} M). Les mesures (fig. 7) montrent que cette formation de bromoforme n'est pas immédiate et qu'elle augmente rapidement au-delà d'un certain temps de latence. Ce type de cinétique caractérise un mécanisme réactionnel complexe mettant en jeu des espèces chimiques intermédiaires.

2. - Influence de la matière organique dissoute

La formation du bromoforme dépend de la présence de composés précurseurs d'haloformes dans le milieu. Dans l'eau de mer ces composés sont en concentration variable et leur composition méconnue. L'acétone, composé simple, précurseur bien connu des haloformes, a été choisie pour l'étude de l'influence de la charge en matière organique sur la production du bromoforme.

Lors de chlорations d'eau de mer (10 mg/l de chlore, 2 heures de temps de réaction) la production de bromoforme (fig. 8) augmente sensiblement lorsque la concentration en acétone dépasse 10^{-5} M. Les rendements de la réaction restent faibles.

Par contre, il y a toujours suffisamment de composés organiques dans l'eau de mer pour donner du bromoforme après addition du chlore.

3. - Influence de la concentration en réactants

On a mesuré les concentrations en bromoforme produit lors de chlорations variables (1 - 2 - 5 - 10 mg/l) d'eau de mer enrichie en acétone (tabl. 9).

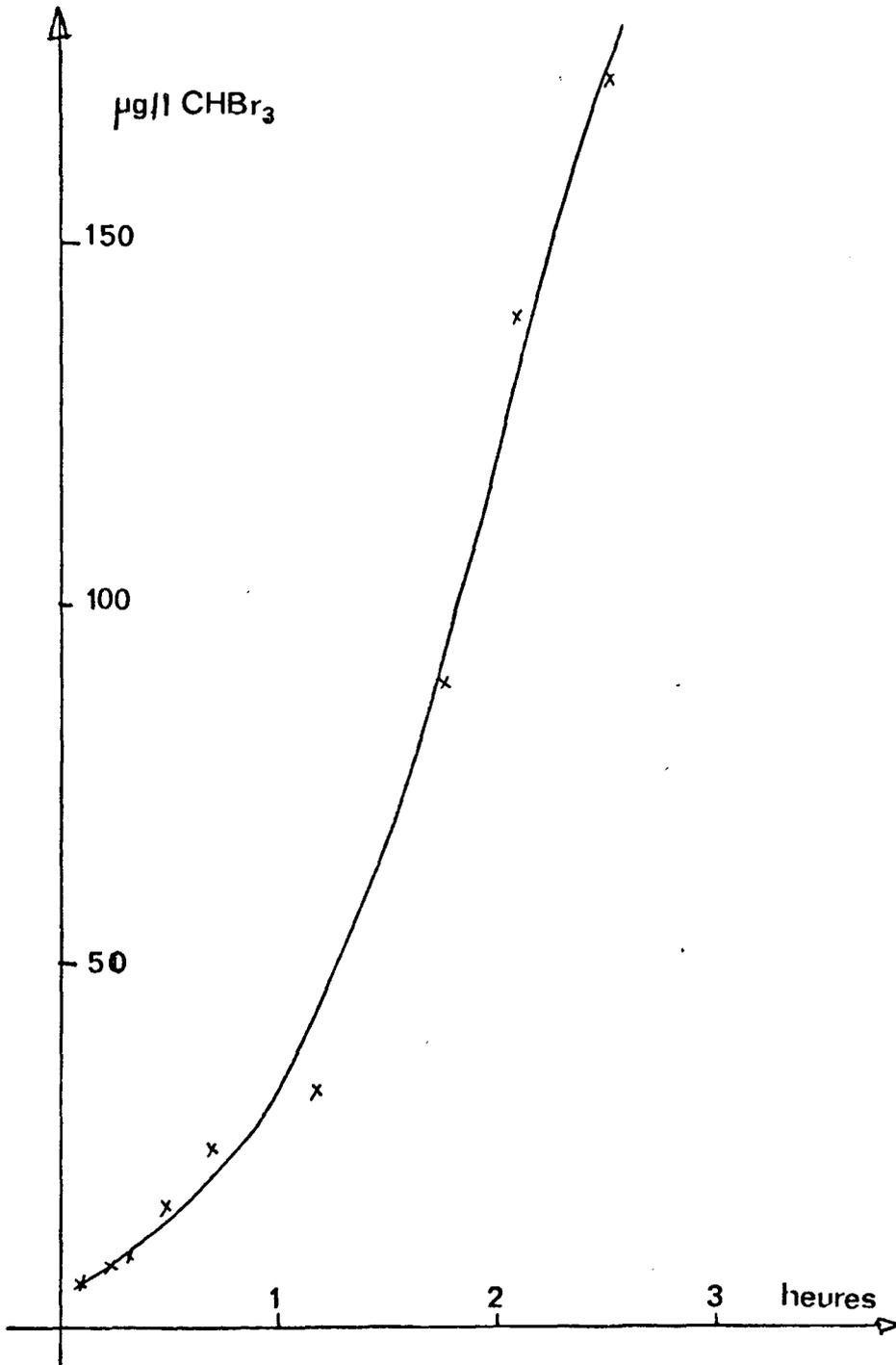


Fig. 7. - Production du bromoforme au cours du temps.

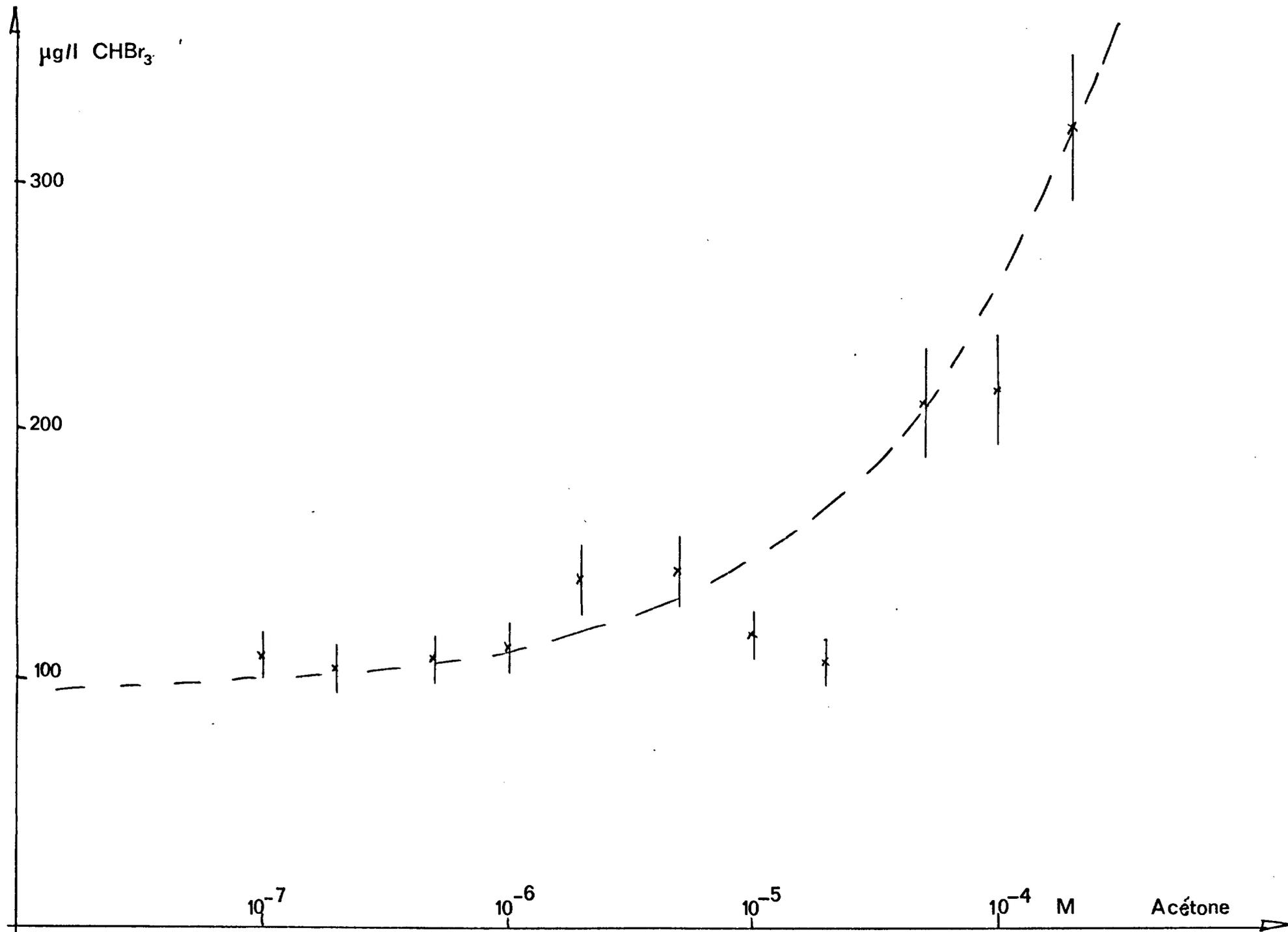


Fig. 8. - Effet de la concentration en acétone sur la production de bromoforme (chlore 10 mg/l, temps de contact 2 h).

Chlore mg/l μM	1	2	5	10
Acétone M	14,1	28,2	70,4	141
10^{-5}	70	85	92	97
$2 \cdot 10^{-5}$	78	86	88	105
$4 \cdot 10^{-5}$	75	102	110	134
10^{-4}	90	145	198	253
$2 \cdot 10^{-4}$	78	160	227	320

Tabl. 9. - Influence de la concentration en chlore et en acétone sur la formation du bromoforme (température 20°C, temps de contact 2 h).

Lors de chlorations constantes, l'augmentation des composés précurseurs favorise la production de bromoforme et ceci, d'autant plus que la chloration est intense. Pour une chloration faible (1 mg/l ou $14,1 \cdot 10^{-6}$ M) la présence de matière organique crée une "demande en oxydants" plus importante qui explique la production du bromoforme en concentration sensiblement stable. Cela signifie, que si pour observer la formation du bromoforme on utilise une eau de mer enrichie en acétone, on doit compenser la nouvelle demande en oxydants en utilisant des taux de chlore supérieurs.

A concentration en acétone constante, la production du bromoforme augmente avec le taux de chlore.

4. - Importance de la concentration en ammonium dissous

La formation d'espèces combinées entre le chlore et l'ammonium est de nature à réduire le rendement de la réaction haloforme.

Les mesures (tabl. 10) montrent effectivement une réduction de la production de bromoforme sensible avec la concentration en ammonium dissous et le temps de contact.

Ces observations ont été confirmées par des calculs de constantes de vitesse, dans l'hypothèse simplificatrice d'un ordre global nul pour la réaction de formation du bromoforme = (loi de vitesse de la forme : $(\text{CHBr}_3) = kt$. t étant le temps en minute et k la constante de vitesse apparente en mole $l^{-1} \text{ mn}^{-1}$ (tabl. 11).

Le rapport k/k_N traduit la réduction de la production de bromoforme causée par la formation d'espèces combinées entre les oxydants et l'azote ammoniacal. Ce rapport passe de 3,5 à 2,45 lorsque le taux de chlore change de 5 à 10 mg/l. Au taux de chlore supérieur (10 mg/l) la réduction de la réaction haloforme est moins sensible parce qu'on se trouve bien au-delà du point de rupture donc en présence de brome actif libre.

Etudiant la chloration des eaux résiduaires fortement chargées en ammonium, DORE (1979) a observé une semblable réduction de la production de chloroforme.

Temps mn	Eau de mer	+ 2	+ 4	+ 10	+ 20
6	5 (100)	10 (200)	9 (180)	12 (240)	13 (260)
12	29 (100)	23 (79,3)	23 (79,3)	19 (65,5)	-
18	31 (100)	26 (83,9)	27 (87,1)	26 (83,9)	27 (87,1)
28	35 (100)	35 (100)	34 (97,1)	34 (97,1)	29 (82,9)
60	153 (100)	154 (100)	140 (91,5)	128 (83,7)	113 (73,9)
100	345 (100)	334 (96,8)	318 (92,2)	286 (82,9)	242 (70,1)

Tabl. 10. - Effet de la concentration en ammonium (10^{-6} M) sur la production du bromoforme exprimée en $\mu\text{g/l}$ et en pourcentage du témoin. Chlorations à 10 mg/l.

Chloration à 5 mg/l				Chloration à 10 mg/l			
Eau de mer		Eau de mer + 10 $\mu\text{AtgN} - \text{NH}_4^+/\text{l}$		Eau de mer		Eau de mer + 10 $\mu\text{AtgN} - \text{NH}_4^+/\text{l}$	
t mn	CHBr ₃ $\mu\text{g/l}$	t	CHBr ₃	t	CHBr ₃	t	CHBr ₃
1 30	30	2 30	31,7	3	36	5	38,5
4	33	5	33,3	6	42	8 30	42,2
8	35,8	7 30	40,4	9 30	47,5	11	46
12	41,7	12 30	35,8	18	86	13 30	51,7
18	50,1	20	49,3	25	134	18	62,1
42	105,3	30	58,9	34	206,5	23	74,4
55	170	40	68	47	338	30	96,2
68	222,5	54	94	63	525	48	144
83	267	73	98			60	242,5

Constantes apparentes k en mole l⁻¹ mn⁻¹

$k_5 = 0,0137 \times 10^{-6}$; $k_{5N} = 0,0039 \times 10^{-6}$; $k_{10} = 0,0388 \times 10^{-6}$; $k_{10N} = 0,0158 \times 10^{-6}$

Tabl. 11. - Effet de l'ammonium sur la production du bromoforme.

5. - Effet de la température

A la chloration de l'eau de mer dans une installation industrielle est associée une brusque élévation de température. On peut s'attendre à un effet favorable de ce facteur sur les réactions de chloration et donc sur la production du bromoforme.

Le tableau 12 présente les résultats obtenus lors d'expérimentations à différentes températures. La production en bromoforme augmente avec la température, d'autant plus que la chloration est intense, soit par le temps de contact, soit par le taux de chlore.

Des mesures complémentaires ont permis la détermination des constantes de vitesse apparentes à différentes températures. La formation du bromoforme suivrait une loi de la forme : $(\text{CHBr}_3) = kt + b$ t en minutes
CHBr₃ en µg/l

Le tableau 13 présente ces résultats qui satisfont assez bien la relation d'ARRHENIUS exprimant la variation de la constante de vitesse avec la température : $\log k_T = A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$ (fig. 9).

On peut, à partir de cette relation expérimentale, déterminer les constantes de vitesse à différentes températures et ainsi estimer l'effet de ce facteur sur la production de bromoforme (tabl. 14). Ainsi, celle-ci, évaluée par exemple à 10 µg/l à 16°C, passerait à 30 µg/l lors d'une élévation de température à 28°C.

6. - Effet de la température et de l'ammonium

Dans le modèle précédent on a supposé que la réaction haloforme était la seule réaction consommatrice d'oxydants dans le milieu. On majore ainsi l'effet de la température sur la production de bromoforme.

Température et ammonium ont des effets antagonistes sur la production du bromoforme, de nature à expliquer l'allure des courbes de la figure 10. Ces courbes montrent la variation de la concentration en bromoforme produit lors de chloration (2 mg/l chlore) d'eau de mer à trois températures différentes (22, 26 et 29°C) en présence d'ammonium à des concentrations de l'ordre de 2 à 12.10⁻⁶ M.

Température °C	Chlore		1 mg/l		5 mg/l		10 mg/l	
	30 mn	120	30	120	30	120	30	120
25	13	27	21	53	22	62		
29,5	17	33	51	51	28	62		
35,5	22	47	41	74	38	96		
41	31	41	45	120	56	176		

Tabl. 12. - Influence de la température sur la production de bromoforme ($\mu\text{g/l}$) mesurée pour des temps de contact de 30 mn ou 2 h lors de chlorations d'eau de mer enrichie en acétone (10^{-5} M).

Acétone $5 \cdot 10^{-3}$ M		
Chlore 2 mg/l		
Série 1		
k 20	= 5,338	r = 0,9896
k 25	= 11,917	r = 0,9706
k 30	= 17,307	r = 0,9698
k 35	= 18,509	r = 0,9900
Série 2		
k 21	= 2,595	r = 0,9666
k 30	= 12,965	r = 0,9708
k 36,5	= 19,911	r = 0,9993
k 41	= 20,421	r = 0,9375
Série 3		
k 19	= 2,6491	r = 0,9676
k 30	= 10,9046	r = 0,9400
k 41	= 8,7479	r = 0,8828
Série 4		
k 25	= 8,0534	r = 0,9827
k 29,5	= 6,767	r = 0,9965
k 39	= 32,818	r = 0,9764

Tabl. 13. - Effets de la température sur la production de bromoforme.
Détermination de constantes de vitesse apparentes.

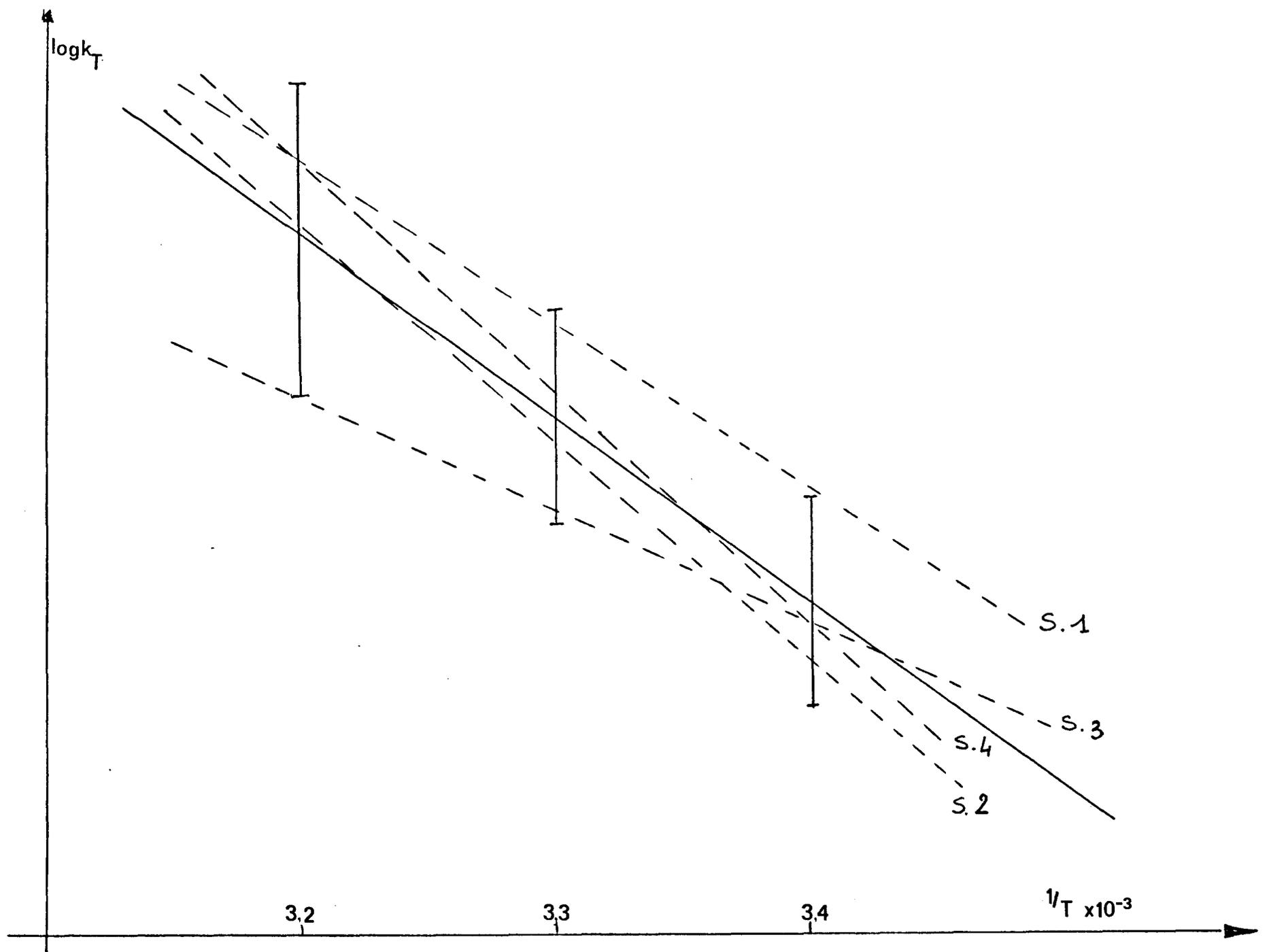


Fig. 9. - Effet de la température sur les constantes de vitesse apparentes.

	T°C	log k	k	CHBr ₃ µg/l
T. initiale	16	0,4233	2,650	10 concentration supposée
ΔT : 10	26	0,8319	6,792	25,6
12	28	0,9104	8,136	30,7
15	31	1,0264	10,627	40,1
17	33	1,1025	12,662	47,8
T. initiale	20	0,5896	3,887	10 concentration supposée
ΔT : 10	30	0,9893	9,757	25,1
12	32	1,0353	10,847	27,9
15	35	1,1775	15,049	38,7
17	37	1,2518	17,856	45,9

Tabl. 14. - Production de bromoforme susceptible de se former lors de chlorations associées à des élévations de température.

Aux faibles teneurs en azote ammoniacal, une élévation de température favorise la formation du bromoforme. On retombe dans la situation décrite au paragraphe précédent. La présence d'azote ammoniacal en concentrations élevées atténue complètement la production du bromoforme. Ces résultats sont difficilement interprétables. La température agit sur l'ensemble des réactions consommatrices d'oxydants : demande en chlore immédiate, formation d'espèces combinées. Son effet sur la production de bromoforme n'est perçu que s'il reste encore suffisamment d'oxydants libres dans l'eau de mer.

Enfin, l'élévation de température introduit une plus grande incertitude sur les mesures en accélérant l'élimination de constituants volatils formés.

V. - FORMATION DU BROMOFORME ET CONDITIONS DU MILIEU

L'étude expérimentale précédente a montré la difficulté de l'interprétation de la formation du bromoforme en raison de l'interdépendance des mécanismes réactionnels de la chloration de l'eau de mer. L'extrapolation des résultats obtenus aux situations réelles de chloration reste délicate et réclame d'autres expérimentations sur des eaux de mer différentes dans des conditions de travail plus proches de la pratique.

1. - Formation des trihalométhanes et caractéristiques physico-chimiques du milieu

Une première série de chloration a été réalisée sur des prélèvements d'eau de mer, d'origine estuarienne, caractérisés par leurs paramètres hydrologiques, leur production en bromoforme et chloroforme (tabl. 15) et par leurs courbes de chloration (fig. 11).

La salinité permet de calculer la concentration en bromures dissous et la concentration en chlore nécessaire à leur oxydation totale.

Les concentrations en sels nutritifs, supérieures aux valeurs habituellement mesurées en milieu marin, caractérisent des eaux estuariennes. Ces composés ne participent pas, à l'exception de l'ammonium, aux mécanismes réactionnels de la chloration.

Essai		1	2	3	4	5	6
Salinité ‰		12,5	13,8	25,5	27,8	13,4	25,8
Chlore théorique mg/l		21,6	23,8	44,4	48,6	23,2	45
Sels nutritifs 10 ⁻⁶ M							
N-NH ₄ ⁺		8,5	12,2	10	4,5	11,1	4,8
N-NO ₃ ⁻		84	80	25,1	17,5	75	31
N-NO ₂ ⁻		1,7	1,7	0,85	0,70	1,70	0,80
P-PO ₄ ³⁻		2,6	2,5	6,05	0,97	2,70	1,90
Si-Si(OH) ₄		95	87	28,5	18,1	91	38
Demande chimique en oxygène, mg/l O ₂		5,5	7,2	6,8	5,9	6,9	-
(a) Chloroforme et (b) bromoforme en µg/l							
Chlore mg/l							
0	a	-	-	-	-	-	5
	b	-	-	-	-	-	-
1	a	-	-	-	3	2	11
	b	200	130	125	255	100	177
5	a	-	-	-	4	3	10
	b	750	383	330	380	183	283
10	a	-	-	-	17	6	16
	b	1 580	489	364	710	565	325
50	a	-	-	-	43	12	23
	b	1 950	615	506	865	825	389

Tabl. 15. - Caractéristiques physico-chimiques et production de composés trihalométhanes.

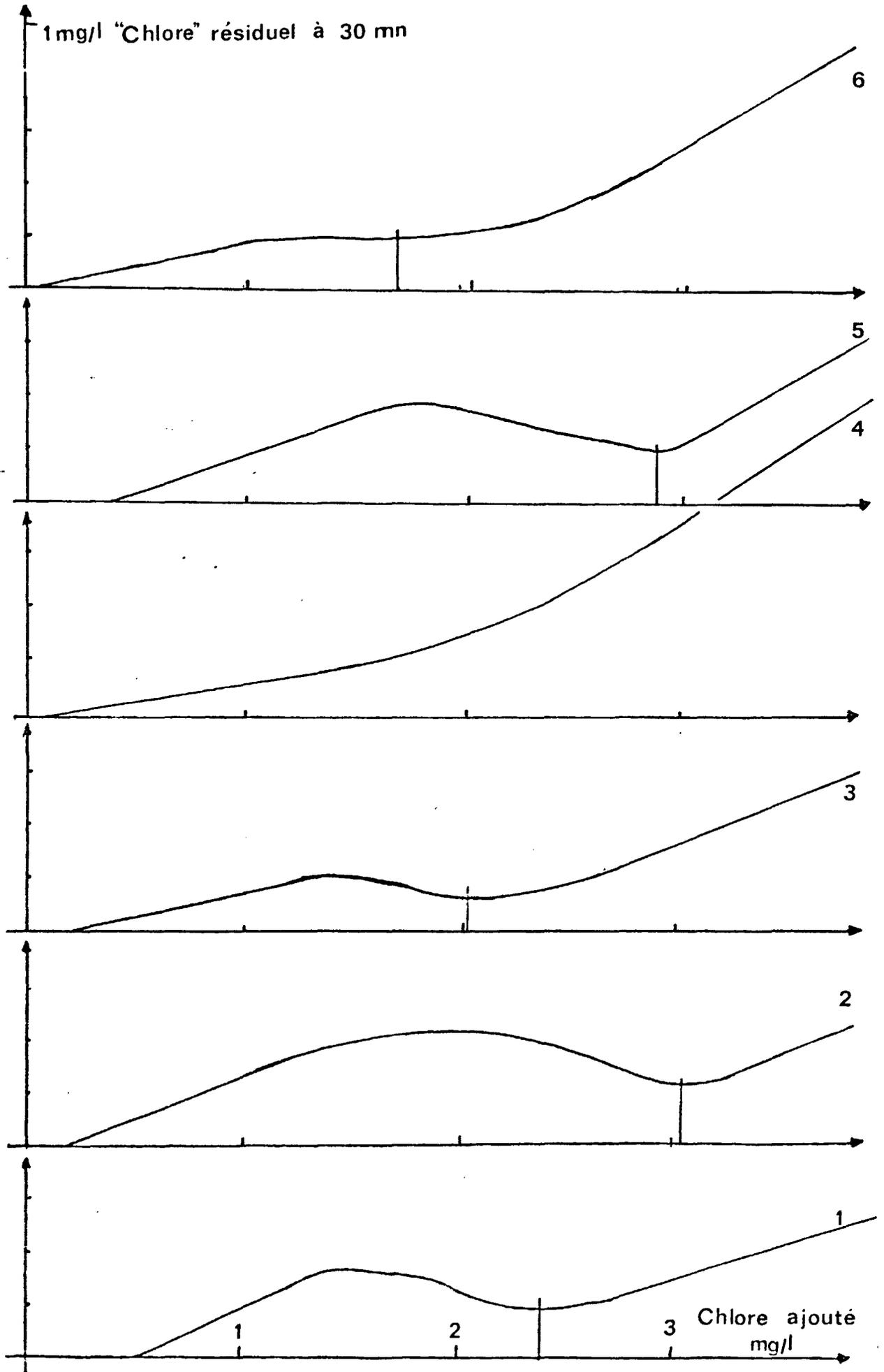


Fig. 11. - Courbes de chloration.

Les courbes de chloration (fig. 11) différencient les prélèvements en mettant en évidence les points de rupture pour différentes valeurs du rapport Ox/N . Au-delà du point de rupture, le "chlore résiduel" mesuré varie linéairement avec le taux de chlore initial.

Les pentes, bien inférieures à l'unité, sont caractéristiques d'eaux de mer à forte "demande en chlore". La mesure de la demande chimique en oxygène est une autre évaluation de ces composés organiques dissous.

La production de chloroforme, voisine du seuil de détection, augmente peu lors de faibles chloration. Des taux élevés en chlore, supérieurs aux concentrations théoriques nécessaires à l'oxydation des bromures, produisent la formation de chloroforme en quantité mesurable, et de trihalométhanes chlorés.

Les résultats primordiaux concernent la production du bromoforme. Ce composé apparaît en concentrations comprises entre 100 et 200 $\mu g/l$ lors de chloration à 1 mg/l et augmentent très largement aux taux de chlore supérieurs ($CHBr_3 \approx 2 mg/l$).

Ces concentrations importantes en bromoforme sont dues à la présence de composés précurseurs en concentration élevée, ce qui apparaît sur les courbes de chloration : la pente des droites au-delà du point de rupture est faible.

La prépondérance du bromoforme sur les autres composés trihalométhanes, déjà signalée par HELZ et HSU (1978) attestent de l'importance de la réaction d'oxydation des bromures dans les mécanismes réactionnels de la chloration de l'eau de mer.

Dans ces conditions, on a limité la suite de l'étude des sous-produits de la chloration à la formation du bromoforme.

2. - Formation du bromoforme lors de faibles chloration

Une nouvelle série d'expériences a été réalisée pour appréhender la formation du bromoforme dans des conditions plus proches de la pratique : par le taux de chlore (0,5 - 5 mg/l), par la présence de composés dissous faiblement dégradés (préservation des échantillons de l'oxydation avant la chloration).

Les 18 prélèvements étudiés sont caractérisés par la production de bromoforme, après 30 minutes, par leur salinité et leur concentration en ammonium dissous (tabl. 16), par leurs courbes de chloration à 30 minutes (fig. 12).

La production de bromoforme est effective à des chlорations aussi faibles que 0,5 mg/l. Le tableau 17 donne les concentrations moyennes produites à chaque taux de chlore. Pour une chloration à 1 mg/l, la formation de bromoforme est de 25 µg/l.

Dans ces essais, la salinité variable entre 20,5 et 34,4 ‰, caractéristique d'eaux estuariennes, est telle que, aux taux de chlore pratiqués, la chloration ne produit que des espèces bromées.

L'ammonium est présent en quantité suffisante pour donner lieu à la formation d'espèces combinées.

En effet, les courbes de chlорations (fig. 12) présentent le phénomène du point de rupture pour tous les essais, excepté le second qui est dépourvu d'azote ammoniacal.

Le rapport molaire $R = \text{Ox}/N$ au point de rupture varie entre 2,16 et 5,35 en diminuant lorsque la concentration en ammonium augmente suivant la corrélation, établie sur 17 couples (N, R)

$$R = - 0,211 [N] + 4,63$$

Le caractère lâche de cette corrélation ($r = 0,5898$) s'explique par le fait qu'il s'agit d'eaux de mer distinctes, dans lesquelles les composés oxydables dissous, en concentrations variables, peuvent masquer le phénomène de point de rupture.

On peut aussi caractériser les différents prélèvements par les coefficients de la droite de chloration (portion rectiligne de la courbe de chloration au-delà du point de rupture). Cette droite a une équation de la forme :

$$\text{Ox}_{\mu\text{M mesuré}} = m \text{Ox}_{\mu\text{M introduit}} + b$$

Une pente m faible et une abscisse à l'origine $x' = - b/m$ élevée caractérisent une forte demande en oxydants (tabl. 18).

Essai n°	Bromoforme produit (µg/l) par additions de chlore mg/l							Salinité ‰	N-NH ₄ ⁺ µAtg.l ⁻¹	Ox/N
	0,5	1	1,5	2	3	4	5			
1	20	32	35	45	53	56	NA	28,6	8,6	2,56
2	14	24	50	55	73	77	79	32,2	0	-
3	8	22	29	38	68	72	NA	31,5	8,85	2,82
4	6	12	25	29	34	35	40	34,4	2,80	5,35
5	14	45	66	77	177	193	196	27,1	9,60	3,02
6	20	23	30	30	37	38	42	34,1	7,5	2,67
7	12,5	26	34	46	66	77	75	20,8	5,1	4,12
8	15	23	35	55	72	86	86	22,3	5,95	3,70
9	10,5	18	28	24	36	48	44	32,5	5,25	2,67
10	18	29	45	47	55	59	55	32,3	4,2	3,33
11	16	37	50	79	98	112	118	20,5	6	3,83
12	19	24	36	38	47	49	54	30,2	7,85	2,16
13	15	28	35	36	37	37	NA	33,0	2,9	3,45
14	14	22	30	37	43	44	NA	31,2	6,1	2,70
15	13	21	26	35	40	42	NA	30,3	7,8	2,70
16	13	24	30	39	45	55	NA	28,9	7,2	2,92
17	5	16	23	26	59	70	NA	25,4	8,0	3,56
18	5	12	18	19	35	31	NA	25,1	9,4	3,30

Tabl. 16. - Bromoforme formé lors de chlorations faibles - Variation avec le taux de chlore et paramètres physico-chimiques.

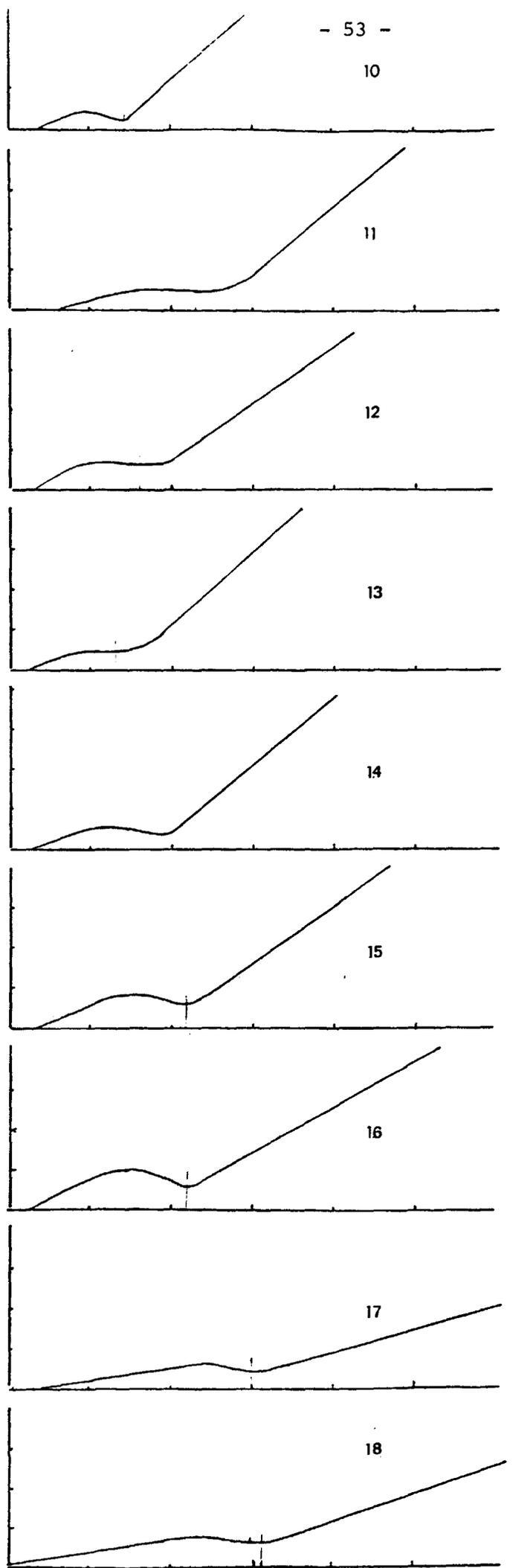
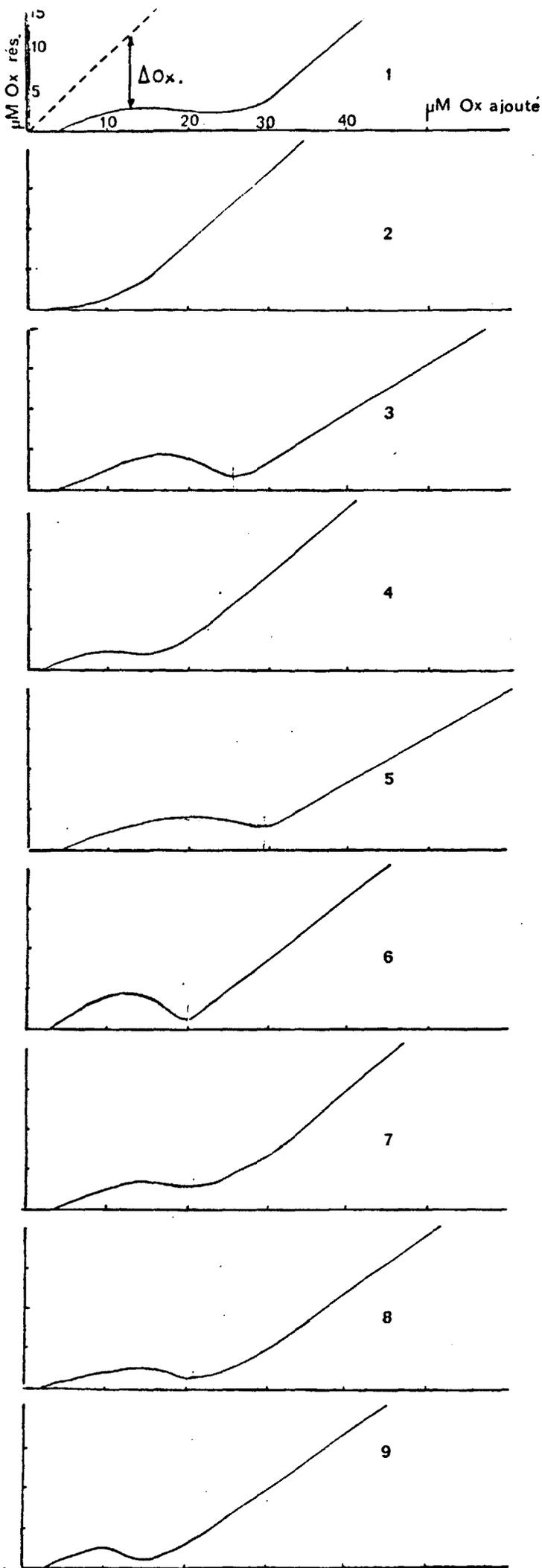


Fig. 12. - Courbes de chloration.

Chlore introduit		Bromoforme		Rendement %
mg/l	μ M	μg/l	μ M	
0,5	7,04	13,20 ± 2,30	0,052	2,22
1	14,1	24,3 ± 3,9	0,096	2,04
1,5	21,1	33,0 ± 6,5	0,137	1,95
2	28,2	41,9 ± 7,9	0,166	1,77
3	42,2	59,7 ± 16,4	0,237	1,68
4	56,3	65,6 ± 18,3	0,259	1,38
5	70,4	78,9 ± 31,6	0,312	1,33

* 3 moles chlore → 1 mole bromoforme

Tabl. 17. - Production de bromoforme.

Essai	m	b	x'
1	0,641	- 13,7	21,4
2	0,870	- 8,7	10,0
3	0,587	- 13,6	23,1
4	0,832	- 12,9	15,5
5	0,518	- 13,2	25,5
6	0,742	- 13,5	18,2
7	0,856	- 18,6	21,8
8	0,709	- 16,3	22,9
9	0,708	- 11,1	15,7
10	0,942	- 12,7	13,5
11	0,842	- 20,8	24,7
12	0,765	- 12,0	15,6
13	0,878	- 11,5	13,1
14	0,839	- 14,7	17,6
15	0,723	- 13,5	18,7
16	0,545	- 9,4	17,2
17	0,241	- 5,0	17,9
18	0,366	- 9,1	24,8

Tabl. 18. - Coefficients des droites Ox résiduel, f(chlore), au-delà du "point de rupture". m = pente, b = ordonnée à l'origine, x' = abscisse à l'origine.

3. - Interprétation des résultats

On peut établir une corrélation entre la production de bromoforme et la demande en oxydants ΔOx , déterminée à partir de la courbe de chloration. Les résultats (tabl. 19) montrent que cette corrélation est significative.

La relation moyenne :

$$(\text{CHBr}_3) \text{ } \mu\text{g/l} = (2,32 \pm 0,73) 10^{-6} \text{ M } \Delta\text{Ox} - (1,89 \pm 3,2)$$

permet une estimation de la production de bromoforme simplement à partir de la demande en oxydants.

Ainsi, la chloration à 2 mg/l d'une eau de mer ayant une demande en oxydants de $15 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, produirait une concentration en bromoforme comprise entre 24 et 47 $\mu\text{g/l}$. Cette estimation ne fait pas valoir l'importance de la durée de réaction. Elle correspond à une production de bromoforme après le même temps de contact que celui pris lors de la réalisation des courbes de chloration : dans ce cas 30 minutes.

L'ensemble des droites représentant la production de bromoforme en fonction de la demande en oxydants se situe dans le domaine délimité par la relation moyenne précédente par laquelle on dispose d'un moyen d'estimer la production du bromoforme.

Cependant, l'examen de quelques cas particuliers permet d'expliquer l'incertitude sur l'évaluation du bromoforme. Ces exemples (essais 5, 2, 10 et 11) sont représentés dans les figures 13 A et 13 B.

La figure 13 A représente la variation du bromoforme, déterminée à partir de la demande en oxydants. Les essais 2 et 5 sont caractérisés par des productions élevées en bromoforme. L'essai 2, dépourvu d'ammonium, a également une faible demande en chlore. Dans ce cas, les oxydants sont disponibles pour la réaction haloforme qui est limitée par l'absence de composés organiques précurseurs, comme le montre la courbe de la figure 13 B relative à cet essai qui atteint un palier au-delà de 3 mg/l de chlore.

Essai	m'	b'	r
1	1,27	14,0	0,9820
2	6,48	- 28,8	0,9508
3	2,04	- 3,5	0,9663
4	1,84	- 5,4	0,9790
5	4,81	- 14,3	0,9663
6	0,83	15,3	0,9877
7	2,92	- 8,9	0,9651
8	2,57	- 5,5	0,9776
9	1,44	1,5	0,9517
10	3,44	- 2,5	0,9041
11	4,03	- 13,9	0,9873
12	1,54	10,4	0,9887
13	1,84	6,4	0,9680
14	1,72	3,1	0,9792
15	1,25	6,8	0,9892
16	1,30	8,6	0,9895
17	1,63	- 7,2	0,9793
18	0,73	2,8	0,9433

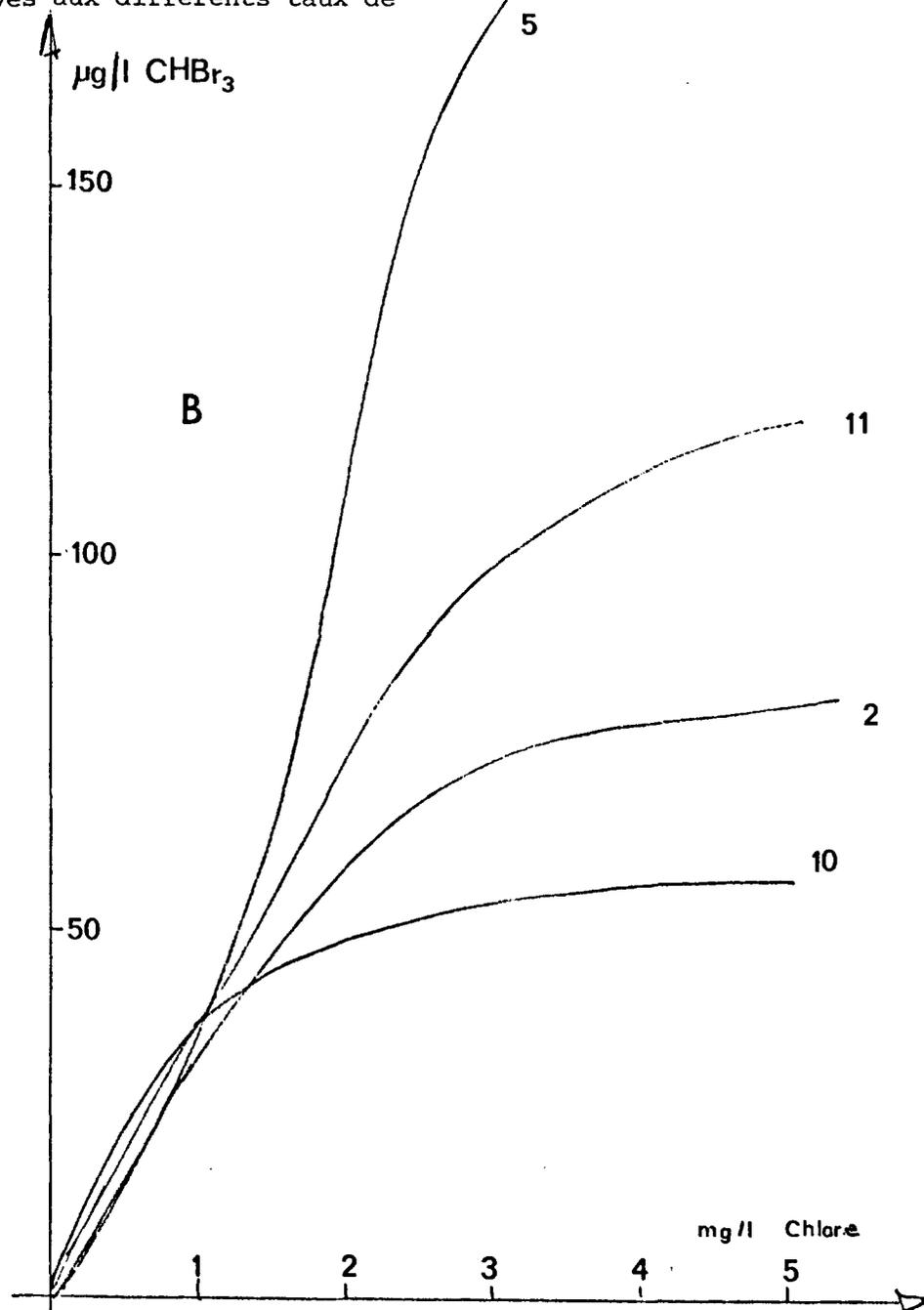
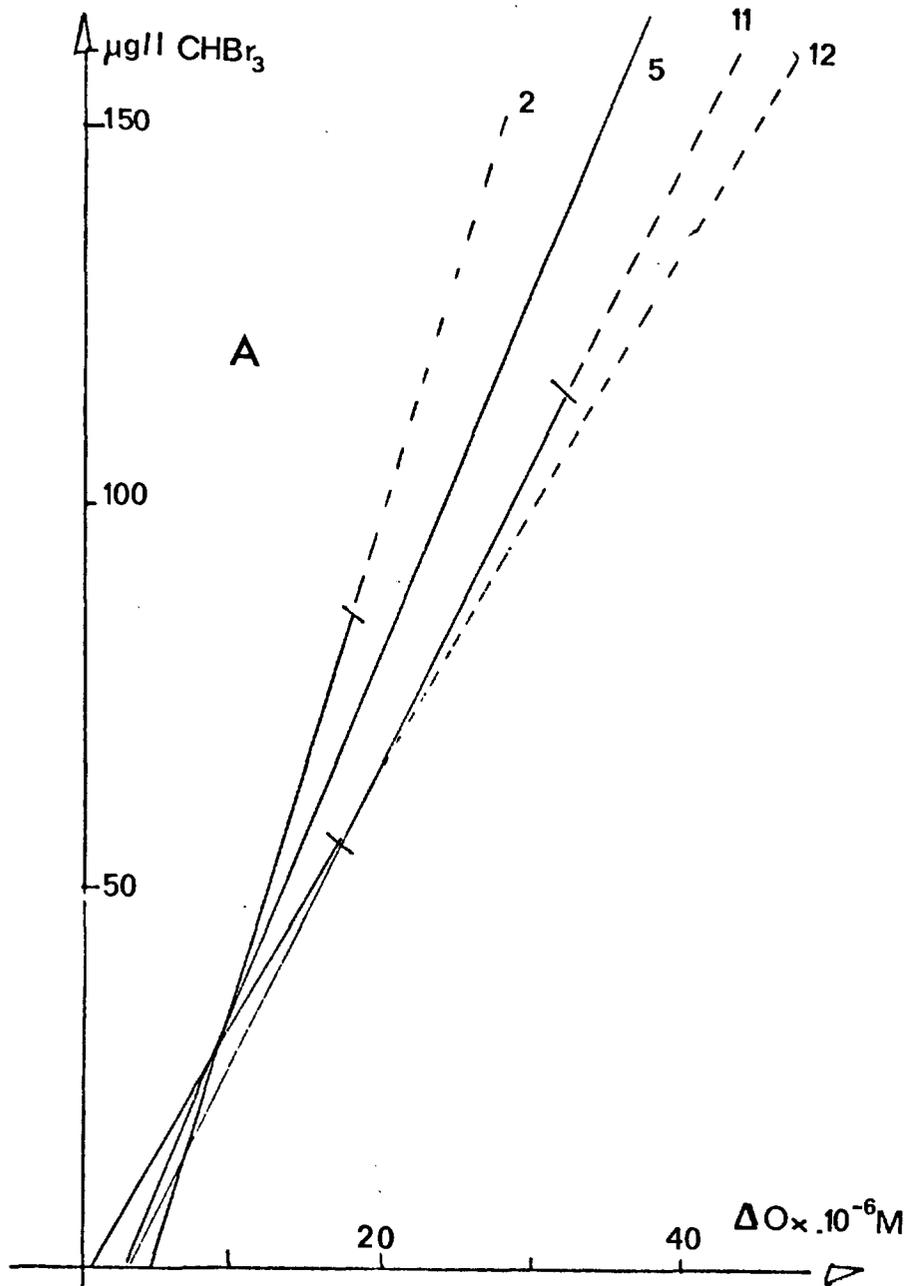
Tabl. 19. - Coefficients de corrélation reliant la concentration du bromoforme produit à la consommation des oxydants dans l'eau de mer.

$$(\text{CHBr}_3 \text{ } \mu\text{g/l} = m' \Delta\text{Ox}_{\mu\text{M}} + b')$$

Fig. 13. - Production du bromoforme.

A - Relation avec la demande en oxydants

B - Concentrations effectives aux différents taux de chlore.



A l'opposé, dans l'essai 5, les composés organiques précurseurs sont abondants (ΔO_x grand, $m = 0,520$). Si une chloration, à taux de chlore identique, ne produit pas davantage de bromoforme dans l'essai 5 que dans l'essai 2, c'est en raison de la présence d'azote ammoniacal. D'ailleurs, la courbe 5 dans la figure 13 B varie de façon brutale au-delà de 2 mg/l de chlore, dose nécessaire au dépassement du point critique et à l'oxydation de nombreux composés oxydables.

Les productions de bromoforme, dans les essais 10 et 11 sont relativement semblables lorsqu'on considère les valeurs estimées (fig. 13 A) et diffèrent sensiblement selon les valeurs mesurées (fig. 13 B). Les concentrations en ammonium, dans ces essais, ne sont pas très élevées et suffisamment différentes pour expliquer totalement les écarts de la production en bromoforme. Le prélèvement 11 peut contenir davantage de composés précurseurs de la réaction haloforme ($m_{11} < m_{10}$).

Cette discussion, limitée à quelques essais, permet de dégager les tendances générales expliquant la formation du bromoforme.

La relation moyenne établie précédemment permet en première approximation l'estimation de la concentration en bromoforme en connaissant la demande en oxydant, c'est-à-dire en réalisant la courbe de chloration de l'eau.

En fait, cette réaction haloforme est la dernière étape d'un mécanisme réactionnel comprenant l'oxydation des bromures, l'oxydation des composés minéraux réducteurs, l'oxydation de la matière organique dissoute, la formation d'espèces combinées entre l'azote et les oxydants. Ainsi, une formation de bromoforme en concentration élevée est le fait soit de l'abondance de composés précurseurs, soit de l'absence de composés ammoniacaux. Cette situation se trouve en milieu estuarien contaminé par des apports fluviaux de matière organique lorsque la demande immédiate en oxydants a été satisfaite et le "point de rupture" dépassé par un taux de chlore suffisant.

Par contre, dans le cas de faibles chloration (1-2 mg/l), la production de bromoforme serait accentuée en milieu côtier où la concentration en ammonium est faible.

VI. - EVALUATION DES NUISANCES

Ce travail sur la chloration de l'eau de mer permet une estimation des nuisances basée sur la connaissance des produits formés, de leur devenir dans le milieu et de leurs effets biologiques.

Pour évaluer l'impact de la chloration, il faut prendre en compte les caractéristiques hydrologiques du site qui déterminent les différentes possibilités réactionnelles.

1. - Le brome et les bromamines

Lors de la chloration de l'eau de mer il y a formation de brome libre et en présence d'ammonium de bromamines.

Les méthodes analytiques utilisées ne distinguent pas ces différentes espèces, connues pour leur pouvoir désinfectant (JOHNSON et OVERBY, 1971 ; ROGER A. et ROGER F., 1974 ; SAUNIER et Coll., 1973).

Ce pouvoir biocide, utilisée dans le traitement "antifouling", peut atteindre les organismes non visés.

Plusieurs auteurs (CARPENTER, 1974 ; KHALANSKI, 1977 ; ERICKSON, 1980) ont observé une réduction de la production primaire et de la biomasse planctonique causée par des rejets chlorés dans le milieu marin.

Les études en laboratoire sur les organismes phytoplanctoniques (tabl. 20) démontrent la sensibilité de ces espèces aux oxydants produits par la chloration.

La réalisation et l'interprétation de ces études sont délicates. D'un point de vue chimique, les difficultés proviennent :

- . de la méthode analytique utilisée qui ne permet pas de distinguer les espèces oxydantes produites par la chloration,
- . des caractéristiques de l'eau de mer, variables par nature, rendant difficile la réalisation d'expérimentations reproductibles.

DASTE	1978	Croissance comparée au témoin		
		<i>Navicula ostrearia</i> (D.)	4 mg/l	75 %
			20 mg/l	50 %
		<i>Stauroneis loustaudi</i> (D.)	4 mg/l	92 %
		<i>Chlamydomonas concordia</i> (V.)	4 mg/l	87 %
VIDEAU	1979	Mortalité exprimée par rapport à la densité cellulaire initiale (10 ³ cell/ml)		
		<i>Phaeodactylum tricorutum</i> (D.)	0,6 mg/l	20 %
			0,8 mg/l	100 %
		<i>Pavlova lutheri</i>	4 mg/l	50 %
		<i>Dunaliella primolecta</i> (F.)	0,4 mg/l	20 %
			0,6 mg/l	100 %
MAGGI	1980	Retard au développement		
		<i>Gyrosigma spencerei</i> (D.)	0,5 mg/l	1-8 j
		<i>Dunaliella tertiolecta</i> (F.)	0,5 mg/l	4-6 j
Ce retard varie avec le temps de contact (5-40 mn) et la température.				
Dans ces trois études, le chlore est injecté ponctuellement sous forme d'hypochlorite de sodium.				

Tabl. 20.- Exemples d'études sur les effets de la chloration sur les organismes phytoplanctoniques.

La courbe de chloration permet de situer le taux de chlore injecté par rapport au "point de rupture" et d'attribuer le pouvoir biocide au brome libre ou aux bromamines.

L'expérience acquise en exploitation (FIQUET, 1978) permet d'attribuer aux bromamines des effets identiques à celui du brome. Ces produits réputés plus toxiques que les chloramines sont instables et redonnent de l'acide hypobromeux.

Dans une installation industrielle fonctionnant en circuit ouvert sur le milieu marin, les nuisances chimiques immédiates sont des espèces oxydantes bromées. Leur action ne se manifeste qu'au cours du transit de la masse d'eau par l'installation, parce que ces composés sont rapidement consommés. Lors du rejet d'effluents chlorés, ils seront vraisemblablement éliminés par dilution et par la nouvelle demande en oxydants apportée par l'eau du milieu de réception.

Dans cette perspective, il n'apparaît pas nécessaire de préconiser la déchloration de l'eau chlorée avant le rejet en milieu. Par ailleurs, il est vraisemblable que les autres traitements chimiques antisalissures, proposés en remplacement de la chloration, n'apportent pas, dans le cas de l'eau de mer, de nettes améliorations ; dans tous les cas, les procédés basés sur des composés oxydants conduisent aux espèces bromées.

2. - La monochloramine

La formation de monochloramine, très possible lors de la chloration des eaux douces, est réduite dans l'eau de mer. Elle n'est importante que pour des rapports Ox/N inférieurs à deux, soit aux concentrations en ammonium supérieures à 7×10^{-6} M pour un taux de chlore de 1 mg/l.

Ainsi ce produit ne se forme pas en quantité appréciable dans la majorité des cas. La formation de monochloramine n'est à redouter qu'en estuaires où, faibles salinités et concentrations élevées en ammonium, contribuent à favoriser cette réaction.

Selon INMAN et JOHNSON (1978) la formation de monochloramine est effective, dans une eau de mer de faible salinité et devient prédominante sur les bromamines pour une valeur du rapport molaire N/Br supérieur à 0,008. A salinité et concentration en azote ammoniacal constantes, une baisse du pH de 8 à 7,5 réduit la proportion d'ammoniac et donc la formation de monochloramine.

Même si la monochloramine se forme en quantité réduite, on doit tenir compte de sa relative stabilité, par rapport aux bromamines.

On a déterminé une durée de demi-vie de l'ordre de 15 h pour la monochloramine dans l'eau de mer à la concentration de 1,5 mg/l, soit une persistance plus grande que la dibromamine (95 mn). Les résultats ne font pas apparaître de dépendance entre la vitesse de disparition de la monochloramine et la concentration en ammonium (en 10^{-6} M).

	Eau de mer	$2 \cdot 10^{-6}$	10	20	100	200
t 1/2	13 h 16	14 h 50	12 h 54	16 h 59	15 h 56	21 h 12

Récemment, TROFE et Coll. (1980) ont établi la cinétique de décomposition de la monochloramine dans l'eau de mer. Elle est de la forme :

$$\frac{d(NH_2Cl)}{dt} = k (H^+) (Br^-) (NH_2Cl)$$

et conduit à des durées de demi-vie comprises entre 7 h 45 et 9 h 45, à pH 8 et salinité de 35 ‰. Cette décomposition de la monochloramine s'accompagne de formation de bromo-chloramine $NHBrCl$.

On peut attribuer à la plus grande stabilité de la monochloramine sa toxicité vis-à-vis des organismes marins (tabl. 21). La comparaison des valeurs de la concentration létale (LC 50) du chlore et de la monochloramine présentée par GOLDMAN (1978) sont à comparer entre elles. Les valeurs absolues ne peuvent avoir qu'un rôle indicateur compte-tenu des variations des conditions du milieu qui introduisent la possibilité de réactions chimiques parallèles différentes.

	LC ₅₀ Chlore mg/l	LC ₅₀ Chloramine mg/l
<i>Crassostrea virginica</i> larves de 7 jours exposition de 30 mn à 25°C	0,12	< 0,01
<i>Brachionus plicatilis</i> adultes 30 mn à 20°C	0,18	0,02
<i>Acartia tonsa</i> adultes 30 mn à 10°C	0,82	0,34
<i>Homarus americanus</i> larves stade I 60 mn à 25°C	2,9	0,30
larves stade IV 60 mn	3,95	1,3
<i>Pseudopleuronectes americanus</i> juvéniles 30 mn à 25°C	0,55	2,55
<i>Stenotomus versicolor</i> juvéniles 30 mn à 25°C	0,65	3,10
<i>Fundulus heteroclitus</i> juvéniles 30 mn à 25°C	0,65	1,20

Tabl. 21. - Effets comparés du chlore libre et de la monochloramine exprimée en LC₅₀ pour différents organismes d'après GOLDMAN et Coll., 1978.

On se rend compte ainsi, que les concentrations néfastes pour les organismes marins, particulièrement les invertébrés, peuvent être dépassées lors de chloration d'eau de mer très chargée en azote ammoniacal. Cette situation est possible lors de la chloration d'eaux estuariennes. Dans le cas où de telles pratiques ne peuvent être évitées, il y a lieu de traiter les effluents avant leur rejet si la dilution n'est pas suffisante.

3. - Le bromoforme

La chloration de l'eau de mer à de faibles taux de chlore produit du bromoforme en concentration de quelques dizaines de microgrammes par litre, susceptibles de nuire à la qualité du milieu naturel.

Selon STEWART et Coll. (1979), de semblables concentrations provoquent des mortalités de larves d'huîtres.

Ces résultats diffèrent notablement de ceux d'autres auteurs (tabl. 22) et de nos observations.

Des tests, réalisés sur des organismes marins aussi variés que *Artémia salina*, larves d'étrilles (*Macropipus puber*), larves de crevettes (*Palaemonetes varians*), civelles (post larves d'*Anguilla anguilla*), n'ont pas révélé de mortalité à des concentrations de 25 mg/l, mille fois supérieures à celles susceptibles de se former.

L'absence de toxicité apparente de ce produit peut s'expliquer par sa grande volatilité. Les durées de demi-vie dans l'eau de mer, déterminées expérimentalement, s'échelonnent entre 27 et 40 mn, en accord avec les travaux de DILLING et Coll. (1975) relatifs aux vitesses de disparition des composés organovolatils de bas poids moléculaires. HELZ et HSU (1978) ont calculé pour le bromoforme, des durées de demi-vie supérieures, de l'ordre de 17 h, dans une colonne d'eau de 1 m de haut.

De si brèves persistances du bromoforme dans l'eau réduisent les possibilités d'accumulation du bromoforme par les organismes filtreurs (GIBSON, 1980).

ERICKSON (S.J.), 1978	<p>Algues phytoplanctoniques</p> <p><i>Glenodinium halli</i></p> <p><i>Skeletonema costatum</i></p> <p><i>Thalassiosira pseudonana</i></p> <p><i>Isochrysis galbana</i></p>										
Inhibition de la croissance de 25 % à 32 mg/l											
ERICKSON (S.J.), 1980	Le bromoforme est sans effet sur la productivité primaire à des concentrations de 0,5 ; 1 et 2 mg/l.										
STEWARD et Coll., 1979	Larves d'huîtres <i>Crassostrea virginica</i>										
	<table border="0"> <tr> <td>Mortalité en 48 h</td> <td>60</td> <td>50</td> <td>25</td> <td>20 %</td> </tr> <tr> <td>Concentration</td> <td>10</td> <td>1</td> <td>0,1</td> <td>0,05 mg/l</td> </tr> </table>	Mortalité en 48 h	60	50	25	20 %	Concentration	10	1	0,1	0,05 mg/l
Mortalité en 48 h	60	50	25	20 %							
Concentration	10	1	0,1	0,05 mg/l							
GIBSON (C.I.), 1980	<p>Accumulation du bromoforme et épuration</p> <p><i>Protothaca staminea</i></p> <p><i>Mercenaria mercenaria</i></p> <p><i>Crassostrea virginica</i></p> <p><i>Penaeus aztecus</i></p> <p><i>Brevoortia tyrannus</i></p>										

Tabl. 22. - Effets biologiques du bromoforme.

Le caractère mutagène des composés trihalométhanes et du bromoforme a été mis en évidence.

Dans la pratique, il est vraisemblable que la chloration systématique des eaux de refroidissement entraîne des nuisances dues au bromoforme inférieures à celles prédites par des études en laboratoire.

Si ce composé est bien produit en concentrations de l'ordre de quelques dizaines de microgrammes par litre lors de chloration d'eau de mer prélevée à l'entrée d'une centrale, sa présence n'est pas décelée dans les rejets (HELZ et HSU, 1978 - Centrale de Chalk Point, Maryland, Chloration à 2 mg/l).

L'élévation de température lors du passage dans les condenseurs favorise l'ensemble des réactions consommatrices d'oxydants (réactions rapides de la demande en oxydants) au détriment des réactions lentes entre les oxydants et la matière organique. La faible concentration en chlore est le facteur limitant de ces réactions.

Si la production du bromoforme a partiellement lieu, le composé est rapidement éliminé du milieu, par évaporation et brassage des eaux, au cours du rejet.

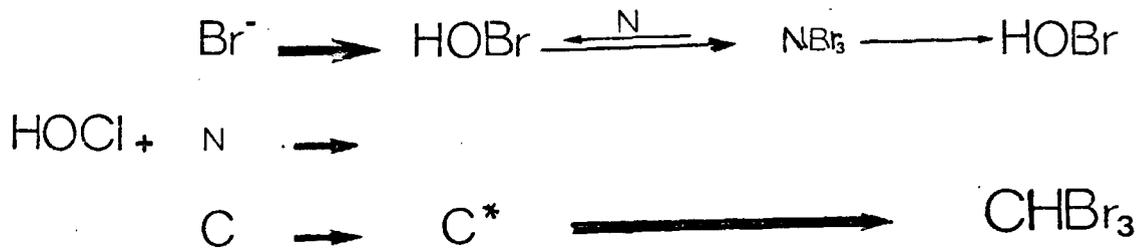
4. - Estimation de l'impact de la chloration

Les conditions hydrologiques du milieu déterminent les voies réactionnelles préférentielles. Leur connaissance permet l'estimation qualitative des nuisances. La demande en oxydants et la concentration en ammonium dissous sont de ce point de vue particulièrement intéressantes.

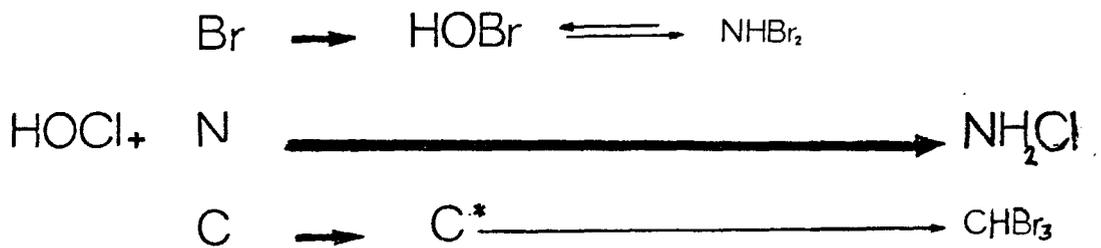
Le tableau 23 présente quelques schémas réactionnels simplifiés.

Le premier exemple correspond au cas d'une eau de mer dépourvue d'ammonium ($< 3.10^{-6}$ M $N-NH_4^+$ /l). Lors de chloration, l'acide hypobromeux réagit avec les composés organiques dissous pour former du bromoforme en quantité importante.

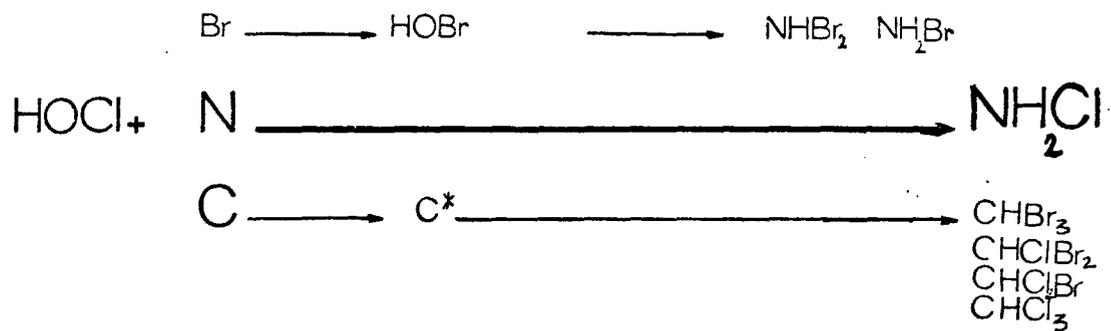
EAU DE MER PAUVRE EN AMMONIUM



EAU DE MER CONTENANT DE L'AMMONIUM



EAU D'ESTUAIRE CHARGÉE EN MATIÈRES ORGANIQUES ET AMMONIUM



Tabl. 23. - Schémas réactionnels simplifiés de la chloration dans l'eau de mer.

Le deuxième schéma décrit la situation en eau de mer contenant de l'ammonium en quantités appréciables. La formation de bromamines et de faibles proportions de monochloramine réduit la production de bromoforme.

Le dernier exemple présente la situation dans une eau de mer estuarienne de faible salinité et riche en composés dissous. Il y a formation de monochloramine ; la production de trihalométhanes est réduite. Parmi ceux-ci, la proportion des composés chlorés augmente si la salinité est très faible.

Selon INMAN et JOHNSON (1978) la formation de monochloramine dans l'eau de mer a lieu pour des rapports N/Br supérieurs à 0,008.

Le diagramme (fig. 14) représente les zones de prédominance des principales espèces haloaminées produites lors de la chloration, dans une représentation salinités-concentrations en ammonium, exprimées en unités logarithmiques. La monochloramine apparaît aux salinités faibles ou aux très fortes concentrations en ammonium.

Il apparaît, selon le diagramme (fig. 15), que de telles situations hydrologiques sont rares. Ce diagramme, superposable au précédent, représente des eaux de mer d'origines diverses, caractérisées par leurs extremums en ammonium et en salinité (données du RNO, année 1979, n° station et Point d'appui RNO, Plogoff, données CNEXO-COB, mai 1980).

Une telle estimation des nuisances produites par la chloration n'a pris en compte que la formation d'espèces prépondérantes : monochloramine et bromoforme.

Cette évaluation reste entachée de l'incertitude rencontrée lors de la transposition au réel de résultats expérimentaux fragmentaires. Compte-tenu des nombreuses possibilités réactionnelles et des conditions variables du milieu, l'estimation complète des nuisances causées par la chloration, basée sur un bilan global du chlore reste encore une entreprise délicate.

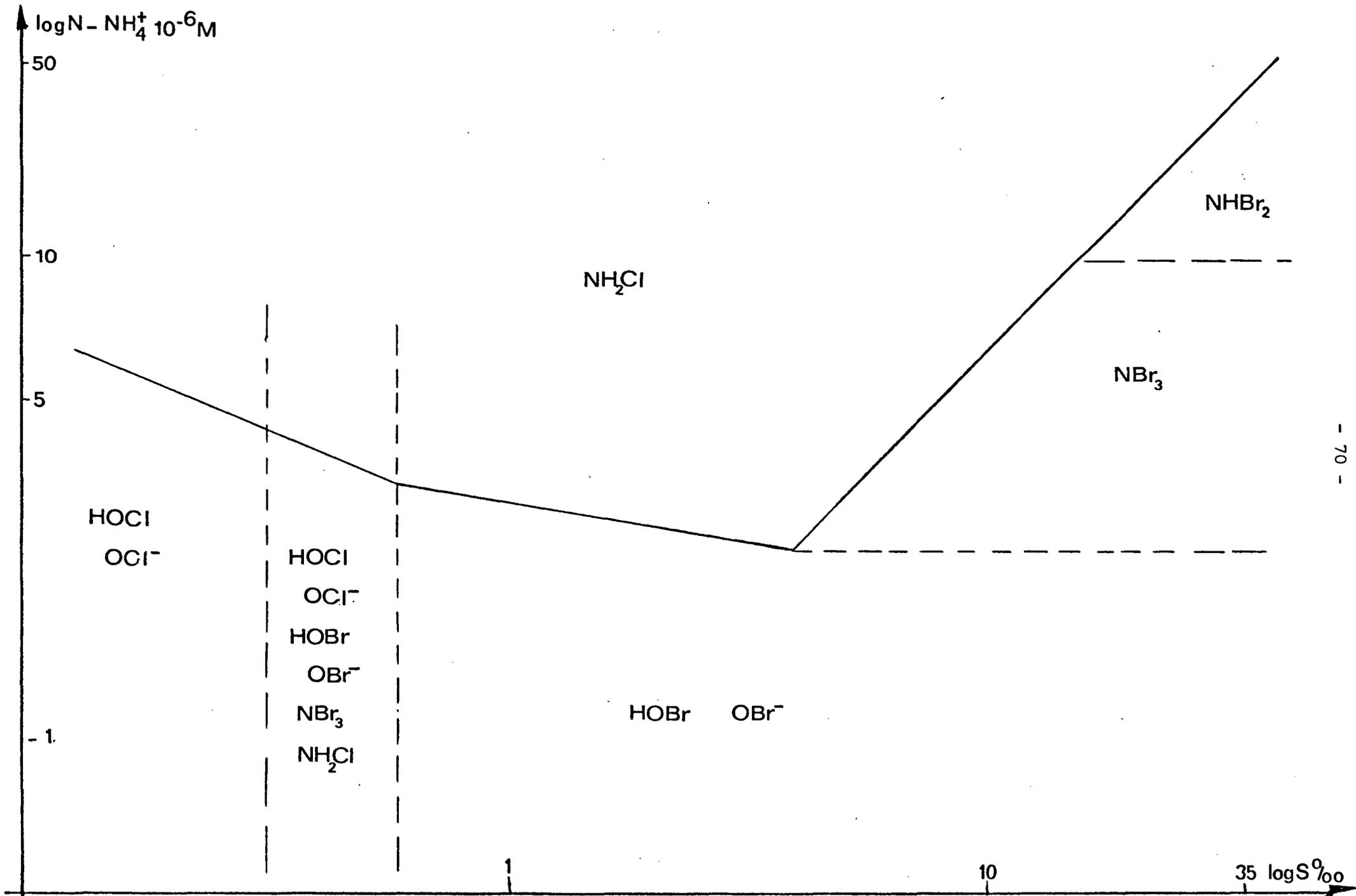


Fig. 14. - Domaines de prédominance des espèces produites par la chloration de l'eau de mer.

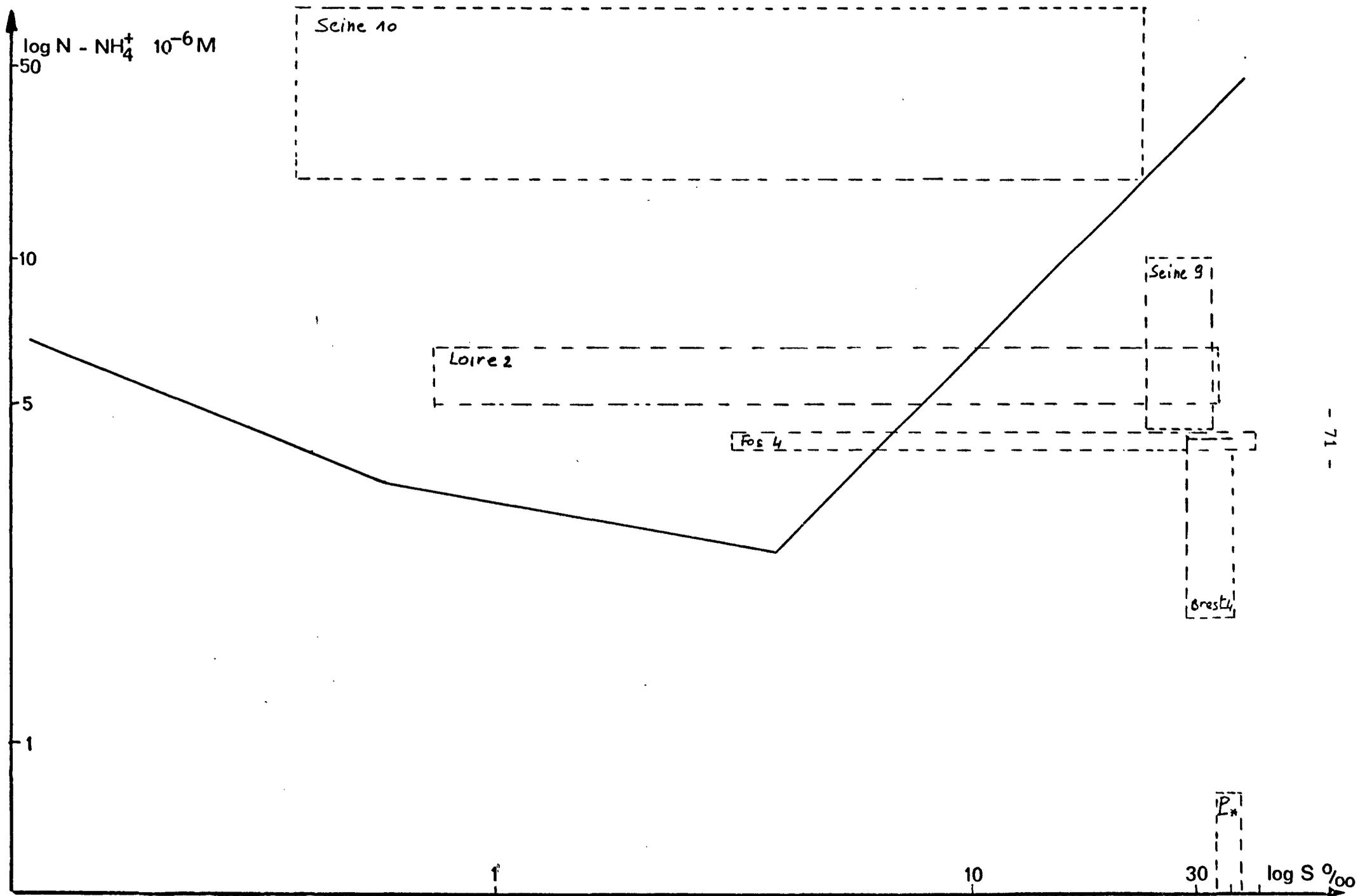


Fig. 15. - Domaine de variations des caractéristiques d'eaux de mer estuariennes.

CONCLUSION

Jusqu'à ces dernières années (1975 environ) les problèmes nés de la pratique de la chloration de l'eau de mer étaient appréhendés de la même façon que ceux rencontrés lors du traitement des eaux douces.

Les premiers travaux dans ce domaine ont révélé l'importance des bromures dans l'eau de mer qui lors de la chloration sont instantanément oxydés en brome libre. C'est ce composé qui est l'élément réactif, différenciant ainsi la chloration des eaux marines de celle des eaux douces.

La formation de sous-produits bromés : bromoforme et bromamines constitue une preuve supplémentaire de la présence de brome réactif.

En présence d'ammonium, le brome forme des bromamines mises en évidence par les courbes de chloration et identifiées par la spectrophotométrie dans l'ultraviolet dans des conditions de concentrations supérieures. Ces espèces combinées sont instables dans l'eau de mer et redonnent le brome libre.

En excès d'ammonium, la formation de monochloramine n'est pas exclue puisqu'il y a alors compétition entre les bromures et l'azote ammoniacal pour réagir avec le chlore libre. Le risque de formation de ce composé, aussi toxique que le chlore libre mais plus stable dans le milieu, n'apparaît que pour des concentrations en ammonium élevées (10×10^{-6} M N-NH_4^+) bien supérieures à celles mesurées en milieu marin ouvert.

L'action du brome libre sur les composés organiques dissous produit du bromoforme. Ce composé représente la quasi-totalité des composés trihalométhanes formés dans l'eau de mer chlorée aux taux habituels. L'application d'une dose de chlore de 1 mg/l produit du bromoforme en concentration de l'ordre de 25 µg/l.

Des concentrations élevées en chlore ou en composés organiques dissous favorisent la formation du bromoforme. Une élévation de température a un semblable effet, si les oxydants sont présents en concentration suffisante dans le milieu. L'effet antagoniste de l'ammonium sur cette réaction s'explique par la formation d'espèces combinées, mobilisatrice d'une fraction du pouvoir oxydant.

Les courbes de chloration (courbes du "break point") illustrent la succession des réactions qui se déroulent lors de la chloration : satisfaction de la "demande immédiate en oxydants", formation et décomposition d'espèces combinées, oxydation de la matière organique dissoute. Ce sont ainsi des caractéristiques de l'eau de mer étudiée. Elles permettent aussi une rapide estimation de la production de bromoforme dans l'eau de mer chlorée par la détermination de la demande en oxydants.

La connaissance des sous-produits de la chloration, des conditions de leur formation, de leur devenir dans le milieu, de leurs propriétés toxiques doit permettre une meilleure évaluation de l'impact sur le milieu naturel. Celle-ci doit prendre en compte la répartition des espèces potentiellement toxiques, répartition qui dépend des conditions hydrologiques de chaque site.

Les nuisances produites par la chloration de l'eau de mer sont causées par trois types de composés :

- . les oxydants énergiques, toxiques et instables dans le milieu : brome libre, bromamines ;
- . la monochloramine, toxique et relativement stable (durée de demi-vie de 15 h dans l'eau de mer) ;
- . le bromoforme volatil, de toxicité mal connue.

Ainsi, la monochloramine constitue un risque potentiel pour la faune marine particulièrement en milieu estuarien où faibles salinités et charge en azote ammoniacal favorisent sa formation.

Une telle évaluation des nuisances conserve la part habituelle d'incertitude liée à la transposition au réel des résultats expérimentaux qui sont encore limités et partiels.

En effet, on ne dispose pas encore d'un bilan réactionnel global de la chloration de l'eau de mer faisant ressortir toutes les voies de disparition des oxydants.

Enfin, on pourrait encore spéculer sur la formation à l'état de traces de substances organohalogénées stables et bioaccumulables, susceptibles d'introduire à long terme des nuisances graves pour le milieu.

BIBLIOGRAPHIE

- Agences de Bassin Adour-Garonne et Loire-Bretagne, 1980.- Désinfection des eaux usées par chloration. Etude expérimentale réalisée à la station d'épuration de La Tremblade, 51 p.
- ARGUELLO (M.D.), CHRISWELL (C.D.), FRITZ (J.S.), KISSINGER (L.D.), LEE (K.W.), RICHARD (J.D.) et SVEC (H.J.), 1979.- Trihalomethanes in water ; a report on the occurrence seasonal variation in concentrations, and precursors of trihalomethanes.- J. Am. Water Works Assoc., 71(9) : 504-508.
- BATTAGLIA (A.), 1973.- Contribution à l'étude et au contrôle de la chloration des eaux résiduaires. Application au phénol.- Thèse 3ème cycle, Marseille I.
- BELLAR (T.A.), LICHTENBERG (J.J.) et KRONER (R.C.), 1974.- The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters.- J. Am. Water Works Assoc., 66 (12) : 703-706.
- BELLAR (T.A.), LICHTENBERG (J.J.) et EICHELBERGER (J.W.), 1976.- Determination of vinyl chloride at $\mu\text{g}/\text{l}$ level in water by gas chromatography.- Environm. Sci. and Technol., 10 (9) : 926-930.
- BRIDGE (N.K.) et MATHESON (M.S.), 1960.- The flash photolysis of halate and other ions in solution.- J. Phys. Chemistry, 64 : 1280-1285.
- BUNN (W.W.), HAAS (B.B.), DEAN (E.R.) et KLEOPFER (R.D.), 1975.- Formation of trihalomethanes by chlorination of surface water.- Environmental Letters, 10 (3) : 205-213.
- BURTON (D.T.) et LIDEN (L.H.), 1978.- Biofouling control alternatives to chlorine for power plant cooling water systems : an overview.- In : Water Chlorination, Vol. 2, Ed. JOLLEY, Ann Arbor Science Publishers : 717-734.
- BUTLER (E.C.V.) et SMITH (J.D.), 1980.- Iodine speciation in sea water : the analytical use of U.V. photooxydation and differential pulse polarography.- Deep Sea Res., 27 A : 489-493.
- CABRIDENC (R.), 1976.- Les dérivés organochlorés et notamment les pesticides peuvent-ils être présents dans les eaux distribuées.- T.S.M. L'eau, 10 : 415-424.
- CARPENTER (E.J.), PECK (B.) et ANDERSON (S.), 1972.- Cooling water chlorination and productivity of entrained phytoplankton.- Marine Biol., 16 : 37-40.
- CHARLOT (G.), 1966.- Les méthodes de la chimie analytique. 5ème édition.- MASSON et Cie édit., 1023 p.
- CHURCH (T.H.), 1975.- Marine chemistry in the coastal environment.- ACS Symposium Series 18. Washington DC.

- COUGHLAN (J.) et WHITEHOUSE (J.), 1977.- Aspects of chlorine utilization in the United Kingdom.- Chesapeake Sci., 18 (1) : 102-111.
- COURTOT (J.) et PERON (A.), 1978.- Etude physico-chimique de la chloration de l'eau de mer. Mise en évidence de la formation des dérivés du brome.- In : C.R. Journée d'Etude sur la chloration du 21 mars 1978 par KHALANSKI et LUTZ, EDF DER.
- CRECELIUS (E.A.), 1979.- Measurements of oxidants in ozonized seawater and some biological reactions.- J. Fish. Res. Bd. Can., 36 : 1006-1008.
- DASTE (P.), KHALANSKI (M.) et NEUVILLE (D.), 1978.- Effets de facteurs thermiques et chimiques, liés au refroidissement des centrales nucléaires, sur quatre espèces phytoplanctoniques cultivées in vitro.- C.R. Acad. Sci., Paris, 286, Série D : 1911-1913.
- DELATTRE (J.M.) et DELESMONT (R.), 1979.- Etude expérimentale des effets de chocs thermiques et de chloration sur les bactéries du milieu marin.- Rapport contrat EDF/IPL n° 16093.
- DESSART (H.), 1974.- Théorie et pratique de l'hypochloration des eaux.- Tr. CEBEDEAU, 362 : 31-44.
- DILLING (W.L.), TEFERTILLER (N.B.) et KALLOS (G.J.), 1975.- Evaporation rates and reactivities of methylene chloride, chloroform, 1-1-1 trichloroethane, trichloroéthylène, tetrachloroethylene and other chlorinated compounds in dilute aqueous solutions.- Environmental Sc. Technol., 9 (9) : 833-838.
- DORE (M.), MERLET (N.), BLANCHARD (T.), 1978.- Contribution à l'étude de la détermination des conditions de formation des haloformes.- Water Res., 12 : 427-434.
- DORE (M.), 1979.- Réactions secondaires du chlore : formation des halométhanés.- Journées d'information sur la désinfection des eaux usées. Rennes, E.N.S.P., mai 1979.
- DORE (M.), MERLET (N.), DE LAAT (J.), 1979.- Réactivité de quelques précurseurs de la réaction haloforme. Influence de l'ammoniaque.- J. Fr. d'Hydrologie, 10 (2) ; n° 29 : 131-140.
- DORE (M.), GOICHON (J.), 1980.- Etude d'une méthode d'évaluation globale des précurseurs de la réaction haloforme.- Water Res., 14 : 657-663.
- DRAPEAU (A.J.), 1976.- Formation de substances cancérigènes au cours de la chloration de l'eau potable.- La Technique de l'Eau et de l'Assainissement. 342 : 17-20.
- EKLUND (G.), JOSEFSSON (B.) et BJORSETH (A.), 1978.- Determination of chlorinated and brominated lipophilic compounds in spent bleach liquors from a sulphite pulp mill.- J. of Chromatography, 150 : 161-169.
- EPPLEY (R.W.), RENGER (E.H.) et WILLIAMS (P.H.), 1976.- Chlorine reactions with sea-water constituents and the inhibition of photosynthesis of natural marine phytoplankton.- Estuar. and Coastal Mar. Science, 4 : 147-161.

- ERB (F.), 1979.- La détermination des pesticides dans les eaux par chromatographie en phase gazeuse.- L'actualité chimique : 20-26.
- ERICKSON (S.J.) et FREEMAN (A.J.), 1978.- Toxicity screening of fifteen chlorinated and brominated compounds using four species of marine phytoplankton.- In : Water chlorination, Vol. 2, Ed. JOLLEY - Ann Arbor Science Publishers, 307-311.
- ERICKSON (S.J.) et HAWKINS (C.E.), 1980.- Effects of halogenated organic compounds on photosynthesis in estuarine phytoplankton.- Bull. Env. Contam. Toxicol., 24 : 910-915.
- FARKAS (L.) et LEWIN (M.), 1947.- Estimation of bromide in presence of chloride.- Anal. Chem., 19 (9) : 665-666.
- FIQUET (J.M.), 1977.- La lutte contre les salissures marines au moyen de la chloration.- In : Journées de la Thermoécologie, Brest COB, 15-16 novembre 1976, EDF Direction de l'Equipement.
- 1978.- Influence de l'ammoniaque dans le processus de chloration.- In : C.R. Journée d'Etude sur la Chloration du 21 mars 1978 par KHALANSKI et LUTZ, EDF DER.
- 1978.- Contribution à l'étude du dosage du chlore dans l'eau de mer.- T.S.M. L'Eau : 239-245.
- 1979.- La consommation du chlore par l'eau de mer.- Tr. du CEBEDEAU, 433 : 503-514.
- GAFFNEY (J.M.), 1977.- Chlorobiphenyls and PCB's formation during chlorination.- Jour. Water Poll. Control. Feder., 49 (3) : 402-404.
- GIBSON (C.I.), TONE (F.C.), SCHIRMER (R.E.) et BLAYLOCK (J.W.), 1980.- Bioaccumulation and depuration of bromoform in five marine species.- In : Water Chlorination, Vol. 3, Ed. JOLLEY, Ann Arbor Science Publishers, 517-533.
- GLAZE (W.H.) et HENDERSON (J.E.), 1975.- Formation of organochlorine compounds from the chlorination of a municipal secondary effluent.- Jour. Water Poll. Control Feder., 47 (10) : 2511-2515.
- GOLDMAN (J.C.), CAPUZZO (J.M.) et WONG (G.T.F.), 1978.- Biological and chemical effects of chlorination at coastal power plants.- In : Water Chlorination, Vol. 2, Ed. JOLLEY, Ann. Arbor Science Publishers : 307-311.
- HARTMAN (P.) et MALLEVIALLE (J.), 1977.- Les haloformes dans les eaux, mise en évidence et risques toxicologiques.- T.S.M. L'eau : 317-322.
- HELZ (G.R.) et HSU (R.Y.), 1978.- Volatile chloro and bromocarbons in coastal waters.- Limnol Oceanogr., 23 (5) : 858-869.
- HELZ (G.R.), SUGAM (R.) et HSU (R.Y.), 1978.- Chlorine degradation and halocarbon production in estuarine waters.- In : Water Chlorination, Vol. 2, Ed. JOLLEY, Ann Arbor Science Publishers : 209-221.

- HENDERSON (J.E.), PEYTON (G.R.) et GLAZE (W.H.), 1977.- A convenient L.L. extraction method for the determination of halomethanes in water at the ppb level.- In : Identification and analysis of organic pollutants in water. Ed. KEITH, Ann Arbor Science Publishers.
- HERGOTT (S.J.), JENKINS (D.) et THOMAS (J.F.), 1978.- Power plant cooling water chlorination in Northern California.- Jour. Water Poll. Control Feder., 50 : 2590-2601.
- HØSTGAARD-JENSEN, KLITGAARD (J.) et PEDERSEN (K.M.), 1977.- Chlorine decay in cooling water and discharge into seawater.- Jour. Water Poll. Control Feder., 49 : 1832-1841.
- INMAN (G.W.) et JOHNSON (J.D.), 1978.- The effect of ammoniac concentration on the chemistry of chlorinated sea water.- In : Water chlorination, Vol. 2, Ed. JOLLEY, Ann Arbor Science Publishers : 235-252.
- JOHNSON (J.D.) et OVERBY (R.), 1971.- Bromine and bromamine disinfection chemistry.- J. San. Eng. Div. ASCE, 97 : 617-628.
- JOHNSON (J.D.), 1977.- Analytical problems in chlorination of saline water.- Chesapeake science, 18 (1) : 116-118.
- JOLLEY (R.L.), 1975.- Chlorine containing organic constituents in chlorinated effluents.- J. Water Poll. Control Feder., 47 (3) : 601-618.
- JOLLEY (R.L.), JONES (G.Jr.), PITT (W.W.), THOMPSON (J.E.), 1977.- Determination of chlorination effects on organic constituents in natural and process waters using HPLC.- In : Identification and analysis of organic pollutants in water, Ed. KEITH Ann. Arbor Science Publishers : 233-247.
- JUNK (G.A.), RICHARD (J.J.), GRIESER (M.D.), WITIAK (D.); WITIAK (J.L.), ARGUELLO (M.D.), VICK (R.), SVEC (H.J.), FRITZ (J.S.) et CALDER (G.V.), 1974.- Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants.- J. of Chromatography, 99 : 745-762.
- KAISER (K.L.E.) et OLIVER (B.G.), 1976.- Determination of volatile halogenated hydrocarbons in water by gas chromatography.- Anal. Chem., 48 (14) : 2207-2209.
- KEITH (L.H.), GARRISON (A.W.), 1977.- Identification of organic compounds in drinking water from 30 US cities.- In : Identification and analysis of organic pollutants in water, Ed. KEITH Ann. Arbor Science publishers.
- KHALANSKI (M.), 1977.- Influence du fonctionnement d'une centrale thermique sur la production primaire planctonique du port de Dunkerque.- In : Journées de la Thermoécologie, Brest, 15-16 novembre 1976 : 101-144.
- KISSINGER (L.D.) et FRITZ (J.S.), 1976.- Analysis of drinking water for haloformes.- J. Amer. Water Works Assoc., 68 (8) : 435-437.

- KLEOPFER (R.D.) et FAIRLESS (B.J.), 1972.- Characterization of organic components in a municipal water supply.- Environmental Science Technology, 6 (12) : 1036-1037.
- LANDEN (W.O.Jr.), 1979.- Micro assay of carbon tetrachloride in beverages and in pharmaceutical preparations.- Bull. Envir. Contam. Toxicol., 22 : 431-438.
- LARSON (R.A.) et ROCKWELL (A.L.), 1979.- Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination.- Env. Sc. and Technology, 13 : 325-
- LEE (G.F.), 1979.- Persistence of chlorine in cooling water from electric generating station.- Proc. amer. Soc. Civ. Engrs., J. Env. Engng Div. USA 105, N° 4 : 757-773.
- MACALADY (D.L.), CARPENTER (J.H.) et MOORE (C.A.), 1977.- Sunlight induced bromate formation in chlorinated seawater.- Science, 195 : 1335-1337.
- MAC CONNELL (G.), FERGUSSON (D.M.) et PARSONS (C.R.), 1975.- Chlorinated hydrocarbons and the environment.- Endeavour, XXXIV, 121 : 13-18.
- MAGGI (P.), LASSUS (P.) et ABARNOU (A.), 1980.- Influence de chocs thermiques et d'un traitement au chlore sur la croissance d'organismes phytoplanctoniques marins. I : la diatomée *Gyrosigma spencerii*.- Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches marit., 301 : 1-15.
- MARKS (H.C.), 1971.- Residual chlorine analysis in water and waste water.- In : CIACCIO Water and Waste Water handbook, Vol. III.
- MICHEL (P.), 1972.- Mesure de la demande chimique en oxygène dans l'eau de mer.- Rev. Trav. Inst. Pêches marit., 36 (3) : 361-365.
- MIEURE (J.P.), 1977.- A rapid and sensitive method for determining volatile organohalides in water.- J. Amer. Water Works Assoc., 69 (1).
- MONTIEL (A.), 1979.- Méthode de dosage rapide et sensible des composés volatils et de leurs précurseurs dans les eaux.- Tr. CEBEDEAU, 422-423 : 23-30.
- MORRIS (A.W.) et RILEY (J.P.), 1966.- The bromide/chlorinity and sulphate/chlorinity ratio in sea water.- Deep Sea Res., 13 : 699-705.
- MURRAY (A.J.) et RILEY (J.P.), 1973.- Occurrence of some chlorinated aliphatic hydrocarbons in the environment.- Nature (Londres), 242 : 37-38.
- MURPHY (K.L.), ZALOUM (R.) et FULFORD (D.), 1975.- Effect of chlorination practice on soluble organics.- Water Res., 9 : 389-396.
- NICHOLSON (A.A.), MERESZ (O.) et LEMYK (B.), 1977.- Determination of free and total potential haloforms in drinking water.- Anal. Chem., 49 (6) : 814-819.
- NICOLSON (N.J.), 1965.- An evaluation of the methods for determining residual chlorine in water.- Analyst, 90 : 187-198.

- NEWELL (I.L.), 1976.- Naturally occurring organic substances in surface waters and effect of chlorination.- J.N. Engl. Water Works, 90 (4) : 315-340.
- NOVAK (J.), ZLUTICKY (J.), KUBELKA (V.) et MOSTECKY (J.), 1973.- Analysis of organic constituents present in drinking water.- J. of Chromatography, 76 : 45-50.
- OYLER (A.R.), 1978.- Determination of aqueous chlorination reaction products of PAH by reversed phase HPLC-GC.- Anal. Chem., 50 (7) : 837-842.
- PATTON (C.J.) et CROUCH (S.R.), 1978.- Spectrophotometric and kinetics investigation of the Berthelot reaction for the determination of ammonia.- Anal. Chem., 49 (3) : 464-469.
- PERON (A.) et COURTOT-COUCPEZ (J.), 1978.- Dosage du brome par le rouge de phénol. Application au dosage du brome dans l'eau de mer.- Analisis, 6 (9) : 389-394.
- 1980.- Etude physico-chimique de la chloration de l'eau de mer artificielle.- Water Res., 14 : 329-332.
- 1980.- Etude physico-chimique de la chloration de l'eau de mer artificielle contenant de l'azote ammoniacal.- Water Res., 14 : 883-890.
- REINHARD (M.), DREVENKAR (V.) et GIGER (W.), 1976.- Effect of aqueous chlorination on the aromatic fraction of diesel fuel.- J. of Chromatography, 116 : 43-51.
- RENBURG (L.), 1978.- Determination of volatile halogenated hydrocarbons in water with XAD₄ Resin.- Anal. Chem., 50 (13) : 1836-1838.
- RILEY (J.P.) et SKIRROW (G.), 1975.- Chemical oceanography. 2nd Ed., 6 volumes.
- RODIER (J.), 1975.- L'analyse de l'eau. Tome I.- DUNOD éd.
- ROGER (A.) et ROGER (F.), 1974.- Etude de l'activité virulicide du brome dans les conditions d'utilisation en eau de piscine.- Tr. CEBEDEAU, 367-368 : 309.
- ROOK (J.J.), 1974.- Formation of haloforms during chlorination of natural waters.- J. Wtr. Trtmt. Exam., 23 : 234.
- 1976.- Haloforms in drinking water.- J. Amer. Water Works Assos. : 168-172.
- SAUNIER (B.), 1976.- La cinétique de la chloration au point de rupture.- Communication, Paris, CIFEC, 14 mai 1976.
- SCHNOOR (J.L.), NITZSCHKE (J.L.), LUCAS (R.D.), VEENSTRA (J.N.), 1979.- Trihalomethane yields as a function of precursor molecular weight.- Envir. Sc. and Technology, 13 (9) : 1134-1138.

- SIMMON (V.F.) et TARDIFF (R.G.), 1978.- The mutagenic activity of halogenated compounds found in chlorinated drinking water.- In : Water Chlorination, Vol. 2, Ed. JOLLEY, Ann Arbor Science Publishers : 417-431.
- SMITH (J.G.), LEE (J.F.) et NETZER (A.), 1975.- Chlorination in dilute aqueous systems : 2, 4, 6, trichlorophenol.- Environmental Letters, 10 (1) : 47-52.
- 1976.- Model studies in aqueous chlorination : the chlorination of phenols in dilute aqueous solutions.- Water Res., 10 : 985-990.
- SNYDER (W.D.), 1978.- Automated analysis of volatile organic compounds in water.- Hewlett Packard Tech. Paper GC 71.
- STANBRO (W.D.), 1977.- The chemistry of amino acids and peptides in power plant cooling towers.- Chesapeake Science, Vol. 18, n° 1 : 126-128.
- STEWART (M.E.), BLOGOSLAWSKI (W.J.), HSU (R.Y.) et HELZ (G.R.), 1979.) By products of oxidative biocides : toxicity to oyster larvae.- Mar. Poll. Bull., 10 : 166-169.
- STRICKLAND (J.D.H.) et PARSONS (T.R.), 1972.- A practical handbook of sea water analysis.- Bull. Fish. Res. Bd. Can., n° 167.
- STRUPLER (N.), 1975.- Efficacité de la chloration des eaux et considérations analytiques.- Cons. sup. d'Hygiène Pub. de France, séance du 26 mai 1975.
- SUGAM (R.) et HELZ (G.R.), 1976.- Apparent ionization constant of hypochlorous acid in seawater.- Env. Sci. Technology, 10 (4) : 384-386.
- 1977.- Speciation of chlorine produced oxidants in marine waters : theoretical aspects.- Chesapeake Science, 18 (1) : 116-118.
- SYMONS (J.M.), BELLAR (T.A.), CARSWELL (J.K.), DE MARCO (J.), KROPP (K.L.), ROBECK (G.G.), SEEGER (D.R.), SLOCUM (C.J.), SMITH (B.L.), et STEVERS (A.A.) STEVENS (A.A.), 1975.- National organics reconnaissance survey for halogenated organics in drinking water.- J. Amer. Water Works Assoc., 634-647.
- TROFE (J.W.), INMAN (G.W.) et JOHNSON (J.D.), 1980.- Kinetics of monochloramine decomposition in the presence of bromine.- Env. Sci. Technol., 14 (5) : 544-549.
- VAN RENSBURG (J.F.J.), VAN HUYSSSTEEN (J.J.) et HASSETT (A.J.), 1978.- A semi automated technique for the routine analysis of volatile organohalogens in water purification processes.- Water Res., 12 : 127-131.
- VIDEAU (C.), KHALANSKI (M.), PENOT (M.), 1978.- Effets de la chloration sur des cultures monospécifiques de phytoplancton marin. Résultats préliminaires.- J. Rech. océanogr., 3 (2) : 19-28.

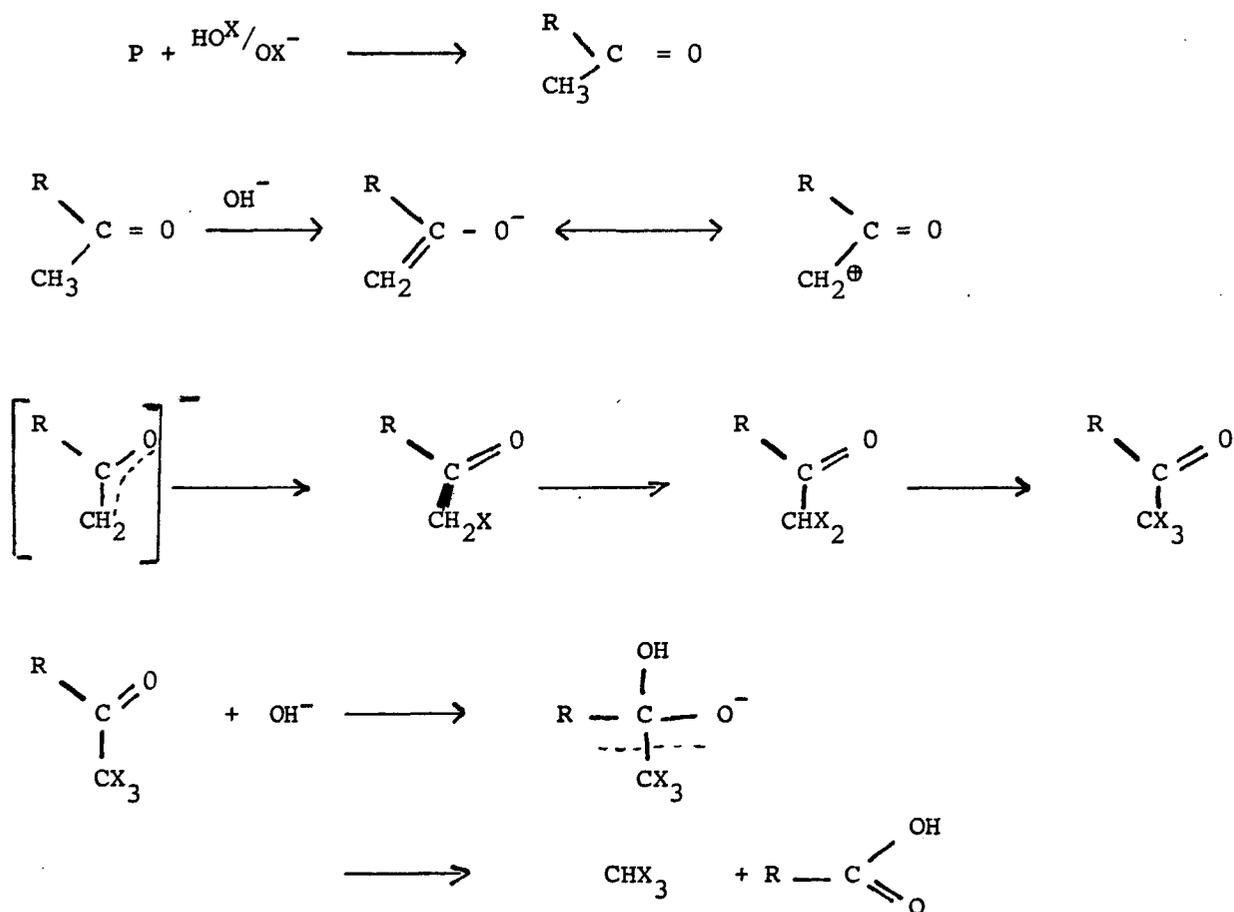
- WHITE (G.C.), 1976.- Pratiques courantes de la chloration et de la déchloration des eaux usées, des eaux recyclées et des eaux de refroidissement.- Conf. CIFEC, Paris, 14 mai 1976. L'eau et l'Industrie, mai 1976.
- WONG (G.T.F.) et DAVIDSON (J.A.), 1977.- The fate of chlorine in sea water.- Water Res., 11 : 971-978.
- ZIMMERMAN (G.) et STRONG (F.C.), 1957.- Equilibria and spectra of aqueous chlorine solutions.- J. Amer. Chem. Soc., 5 : 2063-2066.

A N N E X E S

ANNEXE 1

MECANISMES REACTIONNELS DE LA FORMATION DES TRIHALOMETHANES. DORE (1979, 1980) ; ROOK (1976)

Le mécanisme réactionnel de la formation haloforme comprend l'oxydation des composés dissous en composés possédant le groupement acétyl $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \end{matrix}$ précurseurs de la réaction haloforme, la substitution des halogènes aux atomes d'hydrogène portés par le carbone situé en α du groupement carbonyle $\begin{matrix} (\alpha) \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \end{matrix}$. Cette substitution se poursuit jusqu'à la formation d'une cétone trihalogénée qui se scinde en haloforme et acide carboxylique :



Les composés précurseurs des haloformes sont les méthylcétones, les β -dicétones, les polyphénols et les composés de types acide humique, de structures non totalement élucidées mais contenant des polyphénols.

Ces composés, présents dans l'eau de mer, donnent lieu à la réaction haloforme lors de la chloration.

L'effet des halogénures sur la formation des trihalométhanes a été étudié, KISSINGER et FRITZ (1975), BUNN et Coll. (1975). La chloration des composés organiques en présence d'iodure et de bromure peut théoriquement donner lieu à la formation de dix composés distincts (CHCl_3 , CHBr_3 , CHI_3 , CHCl_2Br , CHCl_2I , CHBr_2I , CHBr_2Cl , CHBrClI , CHI_2Br , CHI_2Cl).

Seuls les produits bromés et chlorés ont été décelés lors de la chloration de l'eau de mer et parmi ceux-ci le bromoforme prédomine.

L'absence d'iodoforme, réaction pourtant caractéristique des cétones, est une preuve de l'extrême dilution des iodures dans l'eau de mer. Par contre, l'importance du bromoforme, confirme le caractère total de l'oxydation des bromures par le chlore.

ANNEXE 2

COURBES DE CHLORATION

Les courbes de chloration (du "break-point") ont été utilisées au cours de ce travail pour mettre en évidence l'importance de l'ammonium dissous dans les mécanismes réactionnels de la chloration, et pour caractériser les différentes eaux de mer étudiées.

Ces courbes peuvent être modifiées par la présence de composés organiques dissous.

Une augmentation d'acétone (fig. A2) dans l'eau de mer a pour effet de diminuer la pente de la droite de chloration au-delà du point de rupture, d'augmenter l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisse et de masquer partiellement le phénomène de point de rupture.

En présence de composés naturels de types acides humiques, rajoutés en quantités croissante dans l'eau de mer, les courbes de chloration présentent les particularités : les consommations supplémentaires en oxydants ne sont pas proportionnelles aux ajouts de matière organique, ruptures de pentes apparaissent pour certains taux de chlore introduits.

Compte-tenu de la méconnaissance de la nature chimique et de la quantité des composés introduits dans le milieu (produit commercial Ac humique = produit naturel) on ne peut pas expliquer l'allure de telles courbes de chloration, analogues à celles observées en présence d'ammonium. On peut supposer que, à certains taux de chlore, il y a rupture des polycondensats constitutifs des acides humiques ayant pour effet de favoriser la consommation d'oxydants par addition et substitution. Cette constatation est à rapprocher de celle faite par DELATTRE et Coll. (1979) qui ont présenté des courbes de chloration d'eaux de mer avec deux points de rupture.

Les courbes de chloration peuvent varier avec le temps de contact. Un allongement de la durée d'action des oxydants a pour effet de réduire la pente m de la courbe de chloration et d'augmenter la demande immédiate en oxydants ($-x' = -b/m$).

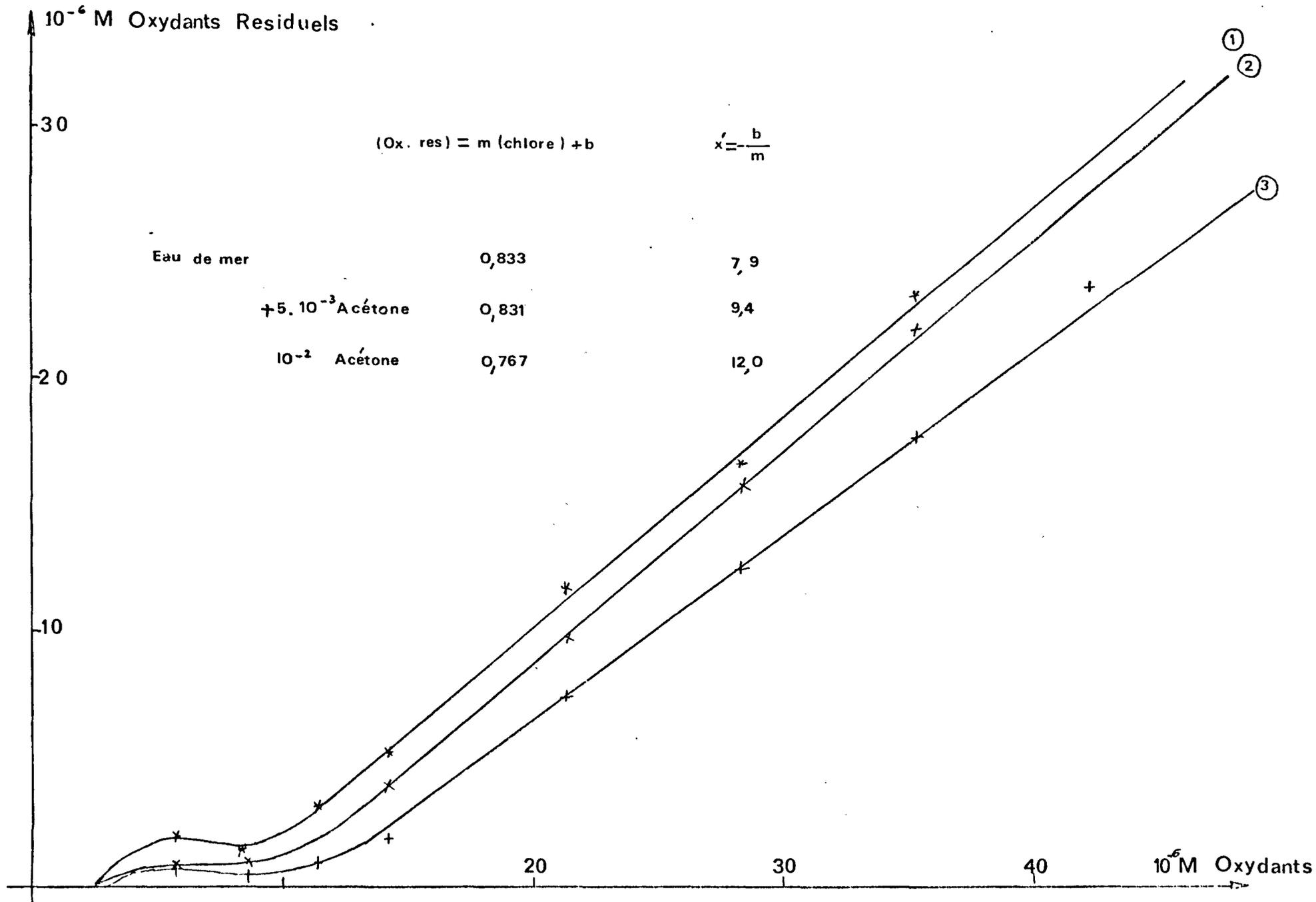


Fig. A2 a.- Effet de la concentration en acétone sur les courbes de chloration.

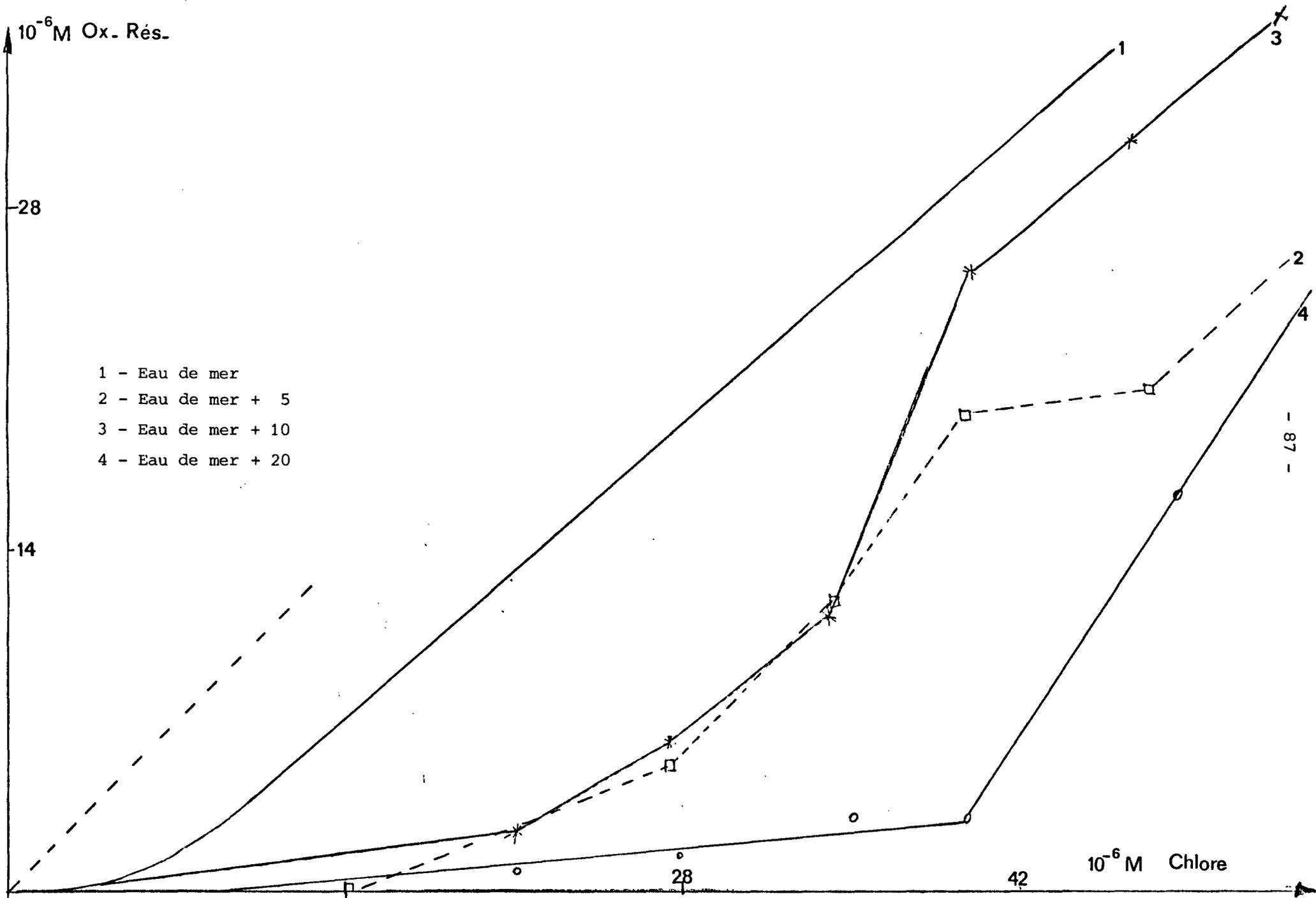


Fig. A2 b.- Effets d'ajouts d'acides humiques sur les courbes de chloration.

On a déterminé ces paramètres en réalisant pour différents temps de contact les courbes de chloration d'une eau de mer enrichie en composés organiques dissous.

Temps mn	m	b	$x' = - b/m$
1	0,797	- 1,41	1,76
10	0,788	- 3,46	4,39
15	0,802	- 3,90	4,86
30	0,754	- 4,20	5,59
60	0,595	- 2,71	4,55

Dans toute notre étude, le temps de contact a été maintenu à 30 minutes.

ANNEXE 3

RAPPELS DE CINÉTIQUE CHIMIQUE

1) Détermination de l'ordre initial de la réaction

Une réaction chimique admet un ordre global n lorsque sa vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$v = \frac{dc}{dt} = kC^n$$

On peut exprimer cette relation sous forme logarithmique
 $\log V = \log k + n \log C$ à l'instant $t = t_0$

$$\log V_0 = \log k + n \log C_0$$

En soustrayant, membre à membre, on obtient une relation permettant la détermination de l'ordre n à partir des mesures de concentration :

$$\log V = n \log C/C_0 + \log V_0$$

On a mesuré par la méthode à la DPD les concentrations instantanées en oxydants produits par chloration de l'eau de mer et déterminé des ordres par le calcul de régression de la forme $\log V$ ($V = -\frac{dc}{dt}$), $\log C/C_0$

2) Effet de la température sur la cinétique chimique

Lorsque la loi cinétique d'une réaction chimique est établie on observe que la constante de vitesse varie avec la température suivant la loi d'ARRHENIUS.

$$k_T = A e^{-E/RT}$$

E est l'énergie d'activation de la réaction,

R constante universelle des gaz,

T température absolue,

A facteur d'activation.

Cette loi permet l'estimation de l'effet de la température sur la constante de vitesse.

L'établissement de la cinétique d'une réaction dans l'eau de mer est impossible : composés formés à l'état de traces, milieu complexe. La formation du bromoforme suit globalement (avec une corrélation assez bonne) une relation de la forme $(\text{CHBr}_3) = kt + b$.

On a mesuré l'effet de la température sur la production de bromoforme au cours du temps dans une eau de mer enrichie en acétone soumise à des chlora-tions à 2 mg/l.

On a pu déterminer différentes constantes de vitesse apparentes k_T et établir la relation d'ARRHENIUS, compte tenu des hypothèses simplificatives (les coefficients A, E n'ont pas de sens physiques). Par contre, on peut estimer les valeurs de k à différentes températures pour des réactions de chloration dans des conditions identiques. La production de bromoforme, pour un même temps d'action, étant proportionnelle à la constante de vitesse, on peut l'estimer dans différentes conditions de température.

ANNEXE 4

SPECTRES DES ESPECES COMBINEES

Plusieurs auteurs (INMAN et JOHNSON, 1978 ; PERON et COURTOT-COUCPEZ, 1980) ont proposé une identification des produits de la chloration par spectrométrie dans l'ultra-violet.

Ce travail est rendu délicat par le manque de spécificité et de sensibilité de la méthode et l'instabilité des espèces formées.

Les spectres présentés sont ceux de solutions d'eaux de mer chlorées à 1 mM (70 mg/l chlore) dans lesquelles on fait varier la concentration en ammonium pour modifier le rapport Ox/N . L'eau de mer reçoit un excès de KBr (50 fois la concentration habituelle) pour retrouver les rapports entre les espèces réagissantes (Cl^I , Br^- , NH_4^+) identiques à ceux montrés dans le cas de faibles chloration.

Les spectres 1 et 2, pour des rapports Ox/N 10 et 5 respectivement, présentent une bande d'absorption à 325 nm, caractéristique de OBr^- . Cette absorption reste stable au cours du temps car la demande en oxydants du milieu est très largement inférieure au taux de chlore. Pour un rapport Ox/N , on observe un épaulement, situé vers 250 nm, qui décroît rapidement. Il peut s'agir de bromamines (NBr_3 et $NHBr_2$) et d'acide hypobromeux.

Les spectres 3 et 4 correspondent à des rapports Ox/N inférieurs pour lesquels on doit avoir formation de monochloramine. La bande d'absorption qui apparaît vers 240 nm semble le prouver. Dans un cas ($Ox/N = 2$) cette absorption décroît rapidement, il peut y avoir formation de dibromamine. Dans l'autre cas ($Ox/N = 1$) il s'agit de monochloramine qui est plus stable.

On peut penser que la valeur du rapport pour laquelle la formation de monochloramine a bien lieu, se situe entre ces deux valeurs ($Ox/N = 1,5$ selon COURTOT-COUCPEZ).

