





Pour l'obtention du grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS École nationale supérieure d'ingénieurs (Poitiers) Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP (Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac Secteur de recherche : Chimie et microbiologie de l'eau

> Présentée par : Diab Adams Freyfer

#### Sous-produits de chloration dans les eaux de piscine Effet de l'ozonation

Directeur(s) de Thèse : Joseph De Laat, Florence Berne

Soutenue le 12 décembre 2012 devant le jury

#### Jury:

Président	<b>Bernard Legube</b>	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Rapporteur	Pierre Le Cloirec	Professeur des Universités, École nationale supérieure de chimie de Rennes
Rapporteur	Jean-Luc Boudenne	Professeur des Universités, Université d'Aix-Marseille 1
Membre	Joseph De Laat	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Florence Berne	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Carole Catastini	Chef de projet, Agence nationale de sécurité sanitaire
Membre	Hervé Paillard	Directeur du Département procédés & industrialisation, Véolia Environnement

#### Pour citer cette thèse:

Diab Adams Freyfer. Sous-produits de chloration dans les eaux de piscine - Effet de l'ozonation [En ligne]. Thèse Chimie et microbiologie de l'eau. Poitiers : Université de Poitiers, 2012. Disponible sur Internet <a href="http://theses.univ-poitiers.fr">http://theses.univ-poitiers.fr</a>

#### **THESE**

Présentée à

#### L'UNIVERSITE DE POITIERS

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS ECOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'ENVIRONNEMENT GAY LUSSAC

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS (Diplôme national – Arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : CHIMIE ET MICROBIOLOGIE DE L'EAU

Par

#### **Diab Adams FREYFER**

Maître ès sciences

\_\_\_\_\_

#### Sous-produits de chloration dans les eaux de piscine Effet de l'ozonation

\_\_\_\_\_

Soutenance prévue le 12 décembre 2012, devant la commission d'examen :

Rapporteurs M. J.L. BOUDENNE

M. P. LE CLOIREC

Examinateurs M<sup>me</sup>. C. CATASTINI

M. B. LEGUBE

M. H. PAILLARD

Directeurs de thèse M. J. DE LAAT

M<sup>me</sup>. F. BERNE

A mes parents Georges et Jacqueline, A mon frère Marwan, et ma sœur Yara, A ma famille, et mes amis,...

#### **SOMMAIRE**

INTRODUCTION GENERALE	<u>1</u>
CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
CHAPTIKE I. STRITTESE BIBLIOGRAF HIQUE	<u></u>
I.1. Introduction	5
I.2. POLLUTION APPORTEE PAR LES BAIGNEURS	
I.3. FILIERE DE TRAITEMENT DES EAUX DE PISCINE	
I.3.1. REGLEMENTATION APPLIQUEE EN FRANCE	
I.3.2. SYSTEME CLASSIQUE DE TRAITEMENT DE L'EAU DU BASSIN	
I.3.3. CIRCULATION DE L'EAU	
I.3.4. BAC TAMPON	
I.3.5. FILTRATION	
I.3.5.1. La préfiltration	
1.3.5.2. La coagulation et la filtration	
I.3.6. REGULATION DU PH	
I.3.7. CHAUFFAGE DE L'EAU	
I.3.8. Desinfection	
I.3.9. Traitement de l'air	12
I.4. REACTIONS DU CHLORE AVEC LES COMPOSES APPORTES PAR LES BAIGNEURS	13
I.4.1. FORMATION DES CHLORAMINES MINERALES PAR REACTION DU CHLORE AVEC L'AMMONIAQUE	13
I.4.1.1. Mécanismes réactionnels	13
I.4.1.2. Applications aux eaux de piscine	14
I.4.2. REACTIONS DU CHLORE AVEC L'UREE	16
I.4.3. REACTIONS DU CHLORE SUR LA CREATININE	17
I.4.4. REACTIONS DU CHLORE SUR LES ACIDES AMINES	19
I.4.4.1. Mécanisme général d'action du chlore sur les acides aminés	19
I.4.4.2. Réactions du chlore sur les acides aminés majeurs des fluides corporels	
a) Mécanisme d'action du chlore sur la glycine	
b) Mécanisme d'action du chlore sur l'acide aspartique	
c) Mécanisme d'action du chlore sur la lysine	
d) Mécanisme d'action du chlore sur l'arginine	
e) Mécanisme d'action du chlore sur l'histidine	
I.4.5. REACTIONS DU CHLORE SUR L'ACIDE CITRIQUE	
I.4.6. FORMATION DE SOUS-PRODUITS A PARTIR DE LA POLLUTION PARTICULAIRE	23
I.5. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DE CHLORATION DANS LES EAUX DE PISCINE	25
I.5.1. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS	25
1.5.2. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DE CHLORATION DANS LES EAUX DE PISCINE	25
I.5.3. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DANS L'ATMOSPHERE DES PISCINES COUVERTES	33
I.6. STABILITE DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION EN MILIEU AQUEUX	35
I.7. ALTERNATIVES DE TRAITEMENT	37
I.7.1. STRIPPAGE DANS LE BAC TAMPON	27
I.7.1. STRIPPAGE DANS LE BAC TAMPON	
1.7.3. OZONATION DES EAUX DE PISCINE	
ILVINI DECIMATION DES EAUN DE L'ISCHIE	

CHAPITRE II. ETUDE DE LA REACTIVITE DU CHLORE VIS-A-VIS DE L'UREE	<u> 44</u>
II.1. Introduction	44
II.2. MATERIELS ET METHODES	
II.2.1. Preparation des solutions	
II.2.1. PREPARATION DES SOLUTIONS	
II.2.3. CONDITIONS DE PRELEVEMENT ET DE STOCKAGE DES ECHANTILLONS	
II.2.4. METHODES ANALYTIQUES	
II.2.4.1. Dosage du chlore	
b) Méthode spectrométrique à la DPD	
c) Méthode titrimétrique à la DPD/FAS	
d) Dosage du chlore libre et combiné – Méthode de terrain	
II.2.4.2. Dosage du carbone organique et de l'azote total	
II.2.4.3. Dosage de l'urée	
II.2.4.4. Analyse des ions chlorate et nitrate par chromatographie ionique	49
II.2.4.5. Autres méthodes analytiques	50
II.3. RESULTATS ET DISCUSSION	51
II.3.1. CONCENTRATIONS EN UREE RETROUVEES DANS LES EAUX DES PISCINES	51
II.3.1.1. pH, chlore libre et chlore combiné	
II.3.1.2. TAC	
II.3.1.3. Concentration en carbone organique	
II.3.1.4. Concentrations en azote total et en nitrate	
II.3.1.5. Concentrations moyennes en urée	53
II.3.1.6. Autres paramètres	55
II.3.2. ETUDE DE LA STABILITE DE L'UREE DANS LES EAUX DE PISCINE	
II.3.2.1. Evolution de la concentration en urée dans l'eau d'un spa	
II.3.2.2. Stabilité de l'urée dans une eau de piscine	
II.3.3. ETUDE DE LA REACTIVITE DU CHLORE SUR L'UREE (EN TAMPON PHOSPHATE)	
II.3.3.1. Formation des chloramines et demande en chlore.	
II.3.3.2. Etude spectrophotométrique	
II.3.3.3. Demandes en chlore de l'urée à pH 7,4 ± 0,2 (milieu concentré)	
II.3.3.4. Influence du pH (milieu concentré)	
II.3.3.5. Suivi de la dégradation de l'urée (milieu concentré)	
II.3.3.6. Influence de la concentration initiale des réactifs sur la cinétique de la réaction	
II.4. Conclusions	70
CHAPITRE III. L'HYDRATE DE CHLORAL DANS LES EAUX DE PISCINE	73
CHAFTIKE III. ETITORATE DE CHEORAE DANS LES EAGA DE FISCHE	<u>, / J</u>
III.1. Introduction	73
III.2. MATERIELS ET METHODES	
III.2.1. PREPARATION DES SOLUTIONS	
III.2.2. CONDITIONS DE PRELEVEMENT ET DE STOCKAGE DES ECHANTILLONS	
III.2.3. ETUDE DE LA STABILITE DE L'HYDRATE DE CHLORAL	
III.2.4. ANALYSE DES SOUS-PRODUITS ORGANOHALOGENES	
III.2.4.1. Dosage des composés volatils par la méthode à l'espace de tête	
III.2.4.3. Dosage des composes extractibles au WTBE	
III. 2.7.9. Dosage des acides Haidaceliques	

III.2.4.4. Analyse des AOX	79
III.3. RESULTATS ET DISCUSSION	84
III.3.1. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DE CHLORATION RETROUVEES DANS LES EAUX DE PISCINE	
III.3.1.1. Concentrations en AOX	
III.3.1.2. Concentrations en trihalométhanes (THM)	85
III.3.1.3. Concentrations en acides haloacétiques (HAA)	86
III.3.1.4. Concentrations en haloacétonitriles (HAN)	
III.3.1.5. Concentrations en hydrate de chloral (HC)	
III.3.1.6. Concentrations en chloropropanones et en chloropicrine	
III.3.1.7. Contribution dans le paramètre AOX	
III.3.2. HYDROLYSE DE L'HYDRATE DE CHLORAL LORS DU DOSAGE DES THM	
III.3.2.1. Conversion de l'hydrate de chloral en chloroforme	
a) En Eau purifiée	
b) En eaux de piscine	
III.3.2.2. Influence du temps de chauffage sur l'hydrolyse à pH neutre	
III.3.2.3. Influence du pH sur l'hydrolyse à 80 °C	
III.3.3. ETUDE DE L'HYDROLYSE DE L'HYDRATE DE CHLORAL	
III.3.3.1. Réactivité du groupement carbonyl	95
a) Structure de la fonction carbonyle	
b) Hydratation de la fonction carbonyle	
III.3.3.2. Cinétique d'hydrolyse de l'hydrate de chloral à 25 °C	
a) En milieu basique (pH > 10)	
b) Milieu légèrement basique (8,5 < pH < 10)	
c) Conclusion	
d) Hydrolyse de l'hydrate de chloral dans une eau de piscine	
III.3.3.3. Mécanisme d'hydrolyse de l'hydrate de chloral	
III.3.3.4. Recherche des précurseurs de l'hydrate de chloral dans les eaux de piscine	
a) Chloration des composés organoazotés	
b) Chloration de l'acétaldehyde	103
III.4. Conclusions	104
CHAPITRE IV. OZONATION DES EAUX DE PISCINE	108
IV.1. Introduction	108
IV.1.1. Proprietes physico-chimiques de l'ozone	
IV.1.2. SOLUBILITE ET STABILITE DE L'OZONE DANS L'EAU	108
IV.1.3. Modes d'action de l'ozone	110
IV.1.4. UTILISATION DE L'OZONE DANS LA FILIERE DE TRAITEMENT DES EAUX POTABLES	110
IV.1.5. OZONATION DES EAUX DE PISCINE	111
IV.1.6. REACTION DE L'OZONE AVEC LES COMPOSES PRESENTS DANS LES EAUX DE PISCINE	111
IV.1.6.1. Réactions avec le chlore libre	111
IV.1.6.2. Réactions avec les chloramines minérales	
IV.1.6.3. Réaction avec l'ammoniac	
IV.1.6.4. Réaction avec les bromures	
IV.1.6.5. Réaction avec les composés organiques	
a) Les composés rejetés par les baigneurs	
b) Les sous-produits de chlorationb)	
IV.1.6.6. Réaction avec les micro-organismes	
IV.2. MATERIELS ET METHODES	120

IV.2.1. Preparation des solutions	120
IV.2.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	120
IV.2.2.1. Ozoneur	120
IV.2.2.2. Réacteurs d'ozonation	120
IV.2.3. Purification de la solution mere de chlorate de sodium	121
IV.2.4. METHODES ANALYTIQUES	122
IV.2.4.1. Dosage de l'ozone en phase gazeuse	122
IV.2.4.2. Dosage de l'ozone en phase aqueuse	123
IV.2.4.3. Dosage de l'acide <i>p</i> -chlorobenzoïque (pCBA)	124
IV.3. RESULTATS ET DISCUSSION	125
IV.3.1. OZONATION DU CHLORE ET FORMATION DE CHLORATE	
IV.3.2. CHLORATION DE L'EAU DE PISCINE	
IV.3.2.1. Caractéristiques des eaux utilisées et consommation de l'ozone	126
IV.3.2.2. Evolution de la demande en chlore	
IV.3.2.3. Evolution de la concentration en chloroforme	
IV.3.2.4. Evolution de la concentration en THM bromés	
IV.3.2.5. Evolution de la concentration en hydrate de chloral	
IV.3.2.6. Evolution de la concentration en acides haloacétiques	
IV.3.2.7. Evolution de la concentration en haloacétonitriles	
IV.3.2.8. Evolution de la concentration en chloropropanones	
IV.3.3. OZONATION DE L'EAU DE PISCINE EN PRESENCE DU CHLORE	
IV.3.4. REACTIVITE DU RADICAL HYDROXYLE AVEC L'HYDRATE DE CHLORAL	
IV.3.4.1. Principe de la cinétique compétitive	
IV.3.4.2. Résultats expérimentaux	
IV.4. CONCLUSIONS	138
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	140
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	144
LISTE DES ABREVIATIONS	152

## INTRODUCTION GENERALE

#### INTRODUCTION GENERALE

La désinfection des eaux de piscines publiques est assurée par une chloration, avec le maintien d'une concentration résiduelle en chlore libre actif comprise entre 0,4 et 1,4 mg/L. Parallèlement à son action désinfectante, le chlore réagit avec la pollution apportée par les baigneurs, et en particulier avec les constituants de l'urine et de la sueur, pour former de nombreux sous-produits indésirables comme les chloramines (chlore combiné) et les composés organohalogénés comme les trihalométhanes (THM).

Les chloramines minérales et organiques sont prises en compte dans le paramètre « chlore combiné » dont la concentration dans l'eau doit être bien contrôlée afin de limiter la concentration en trichloramine (NCl<sub>3</sub>) dans l'atmosphère des piscines couvertes. La trichloramine est un sousproduit de chloration extrêmement volatil, et fait l'objet d'un suivi particulier en raison de son fort pouvoir irritant pour les yeux, les muqueuses et les voies respiratoires (Massin *et al.*, 1998 et 2001 ; Bernard, 2007). Très récemment, « les travaux exposant aux dérivés aminés des produits chlorés tels que les chloramines dans les piscines » figurent dans le tableau n° 66 des maladies professionnelles « rhinites et asthmes professionnels » du régime général de la Sécurité Sociale (décret 2003-110 du 11 février 2003). La réglementation impose une concentration maximale en chlore combiné de 0,6 mg Cl<sub>2</sub>/L qui est parfois difficile à respecter, notamment en cas de forte affluence.

Outre les chloramines, l'action du chlore sur la pollution apportée par les baigneurs conduit aussi à la formation de nombreux autres sous-produits de chloration, mais ceux-ci n'ont pas fait l'objet d'un suivi particulier par les autorités sanitaires pendant de nombreuses années. Les données récentes actuellement disponibles montrent ainsi que les concentrations en acides haloacétiques, haloacétonitriles, hydrate de chloral et nitrosamines dans les eaux de piscine sont beaucoup plus élevées que dans les eaux de distribution chlorées. De plus, de nombreux autres composés non encore analysés peuvent potentiellement être présents (aldéhydes, chloroaldimines, imines, ...).

Durant ces dix dernières années, de nombreux exploitants ont inséré une étape de déchloramination par irradiation UV dans la filière de traitement des eaux de piscine afin de diminuer les teneurs en chlore combiné dans l'eau des bassins. L'ozonation d'eaux de piscine semble aussi connaître un regain d'intérêt durant ces dernières années car son application pourrait diminuer les productions de chloramines et de composés organohalogénés. L'ozone est un oxydant puissant et un désinfectant (bactéricide et virulicide) extrêmement efficace. En traitement des eaux de piscine, l'ozone ne peut pas être utilisé comme désinfectant rémanent, d'une part à cause de sa courte durée de vie dans l'eau et d'autre part à cause de sa volatilité et de ses effets indésirables pour la santé des baigneurs (maux de tête, nausées, ...). L'ozone est donc introduit dans l'eau de piscine après l'étape de filtration et doit ensuite être détruit avant que l'eau ne rejoigne le bassin. Une chloration doit être maintenue afin de garantir une eau désinfectante dans les bassins.

Depuis la fin des années 1970, il est bien connu que l'ozonation diminue la formation des sousproduits de chloration, et en particulier des trihalométhanes, lors de la désinfection des eaux de distribution. Par contre, il existe encore actuellement très peu de données sur l'action de l'ozone sur les composés présents dans les eaux de piscine et sur l'influence d'une ozonation sur la formation de sous-produits de chloration. L'objectif principal de ce travail était d'étudier la présence des sous-produits de chloration dans les eaux de piscine, la réactivité de quelques molécules modèles vis-à-vis du chlore, et enfin inspecter l'effet de l'ozone sur la consommation du chlore, et le potentiel de formation des sous-produits de chloration.

Ce mémoire comporte 4 chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la filière de traitement des eaux de piscines, les réactions du chlore sur les principaux constituants de l'urine (urée, ammoniaque, créatinine, acides aminés, acide citrique, ..) afin de connaitre les sousproduits susceptibles d'être formés. Nous présenterons ensuite les niveaux de concentrations de diverses familles de sous-produits de chloration qui ont été mesurées dans les eaux de piscines publiques.

Le second chapitre concerne l'étude de la stabilité et de la réactivité de l'urée vis-à-vis du chlore afin de compléter les rares données bibliographiques disponibles sur ce sujet. Dans le cadre d'une campagne d'analyses d'eaux de piscines publiques françaises réalisée par notre laboratoire pour le compte de l'ANSES, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux analyses de l'urée dans les eaux de piscine, puis à la réactivité de celle-ci vis-à-vis du chlore.

Le troisième chapitre du mémoire est consacré à l'hydrate de chloral qui représente, avec les acides haloacétiques, un des principaux sous-produits organohalogénés formés lors de chloration des eaux de piscine. Comme sa décomposition peut conduire à la formation de chloroforme dans les eaux de piscine ou lors de l'analyse des trihalométhanes par la méthode Headspace, nous avons étudié la cinétique d'hydrolyse de l'hydrate de chloral dans un domaine assez large de conditions expérimentales (pH et température).

Le dernier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude de l'influence de l'ozonation d'eaux de piscine sur la formation de sous-produits de chloration. Pour cela, nous avons étudié l'action de l'ozone sur le chlore libre et sur des sous-produits de chloration. Nous avons aussi examiné l'effet d'une pré-ozonation sur la formation de sous-produits de chloration lors d'une post-chloration.

# CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	<u>5</u>
I.1. Introduction	5
I.2. POLLUTION APPORTEE PAR LES BAIGNEURS	5
I.3. FILIERE DE TRAITEMENT DES EAUX DE PISCINE	8
I.3.1. REGLEMENTATION APPLIQUEE EN FRANCE	8
I.3.2. SYSTEME CLASSIQUE DE TRAITEMENT DE L'EAU DU BASSIN	
I.3.3. CIRCULATION DE L'EAU	
I.3.4. BAC TAMPON	10
I.3.5. FILTRATION	10
I.3.5.1. La préfiltration	10
I.3.5.2. La coagulation et la filtration	10
I.3.6. REGULATION DU PH	11
I.3.7. CHAUFFAGE DE L'EAU	
I.3.8. Desinfection	11
I.3.9. Traitement de l'air	12
I.4. REACTIONS DU CHLORE AVEC LES COMPOSES APPORTES PAR LES BAIGNEURS	13
I.4.1. FORMATION DES CHLORAMINES MINERALES PAR REACTION DU CHLORE AVEC L'AMMONIAQUE	13
I.4.1.1. Mécanismes réactionnels	13
I.4.1.2. Applications aux eaux de piscine	
I.4.2. REACTIONS DU CHLORE AVEC L'UREE	
I.4.3. REACTIONS DU CHLORE SUR LA CREATININE	17
I.4.4. REACTIONS DU CHLORE SUR LES ACIDES AMINES	19
I.4.4.1. Mécanisme général d'action du chlore sur les acides aminés	
I.4.4.2. Réactions du chlore sur les acides aminés majeurs des fluides corporels	
a) Mécanisme d'action du chlore sur la glycine	
b) Mécanisme d'action du chlore sur l'acide aspartique	
c) Mécanisme d'action du chlore sur la lysine	
d) Mécanisme d'action du chlore sur l'argininee) Mécanisme d'action du chlore sur l'histidine	
1.4.5. REACTIONS DU CHLORE SUR L'ACIDE CITRIQUE	
1.4.6. FORMATION DE SOUS-PRODUITS A PARTIR DE LA POLLUTION PARTICULAIRE	
I.5. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DE CHLORATION DANS LES EAUX DE PISCINE	
I.5.1. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS	
I.5.2. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DE CHLORATION DANS LES EAUX DE PISCINE	
I.5.3. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DANS L'ATMOSPHERE DES PISCINES COUVERTES	
I.6. STABILITE DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION EN MILIEU AQUEUX	
I.7. ALTERNATIVES DE TRAITEMENT	
I.7.1. STRIPPAGE DANS LE BAC TAMPON	
I.7.2. Dechloraminateur UV	
1.7.3. Ozonation des eaux de piscine	40

#### CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

#### I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude bibliographique portant successivement sur :

- les flux de pollution apportés par les baigneurs,
- la filière classique de traitement des eaux de piscine,
- les mécanismes d'action du chlore sur des constituants majeurs de l'urine et de la sueur, afin de préciser les types de sous-produits de chloration qui sont alors susceptibles d'être retrouvés dans les eaux de piscine,
- la stabilité et les niveaux de concentrations en sous-produits de chloration qui ont été mesurés dans des eaux de piscine,
- les alternatives de traitement des eaux de piscine.

#### I.2. POLLUTION APPORTEE PAR LES BAIGNEURS

La contamination de l'eau de piscine par des composés organiques et minéraux est causée par les composés apportés par l'eau d'appoint (eau de distribution), par les réactifs utilisés pour le traitement des eaux (coagulants-floculants, réactifs pour ajuster le pH, désinfectants, stabilisants ...), par les composés apportés par les baigneurs et par les composés formés lors du traitement des eaux et en particulier, lors de la chloration des eaux.

Les pollutions apportées par les baigneurs sont les phanères (cheveux, poils), les squames (peau), les sécrétions rhinopharyngées, la pollution fécale, les produits cosmétiques et plus particulièrement, l'urine et la sueur. Ces fluides corporels représentent les principales sources de pollution. Chaque baigneur introduirait dans l'eau environ 25 à 60 mL/h d'urine et entre 100 et 1000 mL/h de sueur en fonction de l'activité physique (Seux *et al.*, 1985).

L'urine et la sueur contiennent des sels minéraux, des acides organiques et surtout des composés azotés qui sont des composés réactifs vis-à-vis du chlore. Le tableau I.1 montre que les concentrations moyennes en azote dans la sueur et l'urine sont respectivement de l'ordre de 1 et 12 g N/L. Les principales molécules présentes dans les fluides corporels sont l'urée (65 à 85 % de l'azote total), l'ammoniaque, la créatinine, les acides aminés, et les amines.

**Tableau I.1.** Concentrations en composés azotés dans les fluides corporels et pollution azotée apportée par baigneur (Rapport OMS, 2006).

Composé	Composition de la sueur		Composition de l'urine		Pollution apportée par baigneur <sup>*</sup>	
Compose	mg N/L	% de N total	mg N/L	% de N total	mg N/baigneur	
Urée	680	68	10240	84	320-840	
Ammoniaque	180	18	560	5	30-60	
Créatinine	7	1	640	5	15-50	
Acides aminés	45	5	280	2	10-25	
Autres composés	80	8	500	4	20-45	
Azote total	992	100	12220	100	400-1000	

Flux calculé pour 25 à 75 mL d'urine et 200 mL de sueur par baigneur

Les tableaux I.2 et I.3 présentent respectivement quelques structures chimiques des constituants présents dans l'urine et leurs niveaux de concentrations dans l'urine.

Tableau I.2. Structures chimiques de quelques molécules azotées présentes dans l'urine et la sueur.

HO OHONH2	OH OH	HO HONH <sub>2</sub> OH	C H OH
Acide aspartique (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> )	Acide citrique (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	Acide glutamique (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub> )	Acide hippurique (C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> )
O HN H	H <sub>2</sub> N	O NH NH	H <sub>2</sub> N OH
Acide urique (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> )	Créatine (C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	Créatinine (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O)	Glycine (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )
N OH NH <sub>2</sub> OH	HO NH <sub>2</sub>	O OH NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> N NH <sub>2</sub>
Histidine $(C_6H_9N_3O_2)$	Sérine (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> )	Tryptophane $(C_{11}H_{12}N_2O_2)$	Urée (CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O)

**Tableau I.3.** Flux journaliers de composés éliminés par voie urinaire par un adulte (Constantes biologiques et repères médicaux) (Seux *et al.*, 1985).

Composé	Valeurs (µmol/jour)	Composé	Valeurs (µmol/jour)
Acide aspartique	20 - 150	Ammoniaque	$20-60.10^3$
Acide glutamique	35 - 135	Acide citrique	910 - 3390
Alanine	110 - 560	Acide oxalique	90 - 450
Cystine	< 95	Acide pyruvique	40 - 68
Glycine	800 - 2500		
Histidine	515 - 1160	Chlorure	$80 - 250 \cdot 10^3$
Hydroxyproline	60 - 340	Sulfates	$21 - 36.10^3$
Isoleucine	60 - 215	Phosphates	$16-45.10^3$
Leucine	38 - 150	Calcium	$< 7.5.10^6$
Méthionine	20 - 67	Magnésium	$2,5-8,2.10^3$
Phénylalanine	60 - 180	Manganèse	$9-45.10^{-3}$
Sérine	190 - 760	Potassium	$40-100.10^3$
Tyrosine	38 - 165	Sodium	$100 - 300.10^3$
Valine	17 - 100		
Acide urique	$1,5-4,2.10^3$	Acide homovanilique	16,5-55
Acide vanylmandélique	5 - 30	Corps cétoniques	$<2,15.10^3$
Créatine	< 1050	Phénol	$< 530.10^3$
		Vitamine C	$100 - 300.10^3$
Créatinine	$9,3-17,25.10^3$		
Urée	$166 - 580 \cdot 10^3$	Volume urinaire	18-20  mL/kg

Seux (1988) a estimé les flux spécifiques de pollution apportée par un équivalent-baigneur et montré que la pollution rejetée par un équivalent-baigneur conduirait à des consommations de chlore de l'ordre de 7 g Cl<sub>2</sub> après 1 h et de 10,5 g Cl<sub>2</sub> après 24 h de réaction (Tableau I.4). L'équivalent-baigneur est défini « comme étant l'activité statistique de n baigneurs, équivalente à celle d'un individu qui se baignerait seul, sans interruption, pendant une heure ».

Tableau I.4. Pollution apportée par un baigneur et consommations de chlore (Seux, 1988).

Paramètre	Valeur en g/éq.baigneur
Apport de Carbone Organique Total	0,55 à 1,0 g COT
Apport d'azote Kjeldhal	$0.8$ à $0.9$ g $N_{ m NTK}$
Apport en azote ammoniacal	$0{,}15$ à $0{,}20$ g $N_{ m NH4^+}$
Apport en urée (60 % de l'azote rejeté)	1,0 à 1,6 g d'urée
Demande en chlore après 1 heure	$7.0 \pm 0.5 \; \mathrm{g \; Cl_2}$
Demande en chlore après 24 heures	$10.5 \pm 0.5 \text{ g Cl}_2$

**Tableau I.5.** Micro-organismes pathogènes retrouvés dans les eaux de piscine et leurs pathologies respectives (Romac, 1999).

Micro-organismes		Pathologies			
Micro	-organismes	Cutanées	O.R.L.	Digestives	Autres
	Amibes	-	-	Dysenterie	Méningite
Parasites	Levure (candida albicans)	Candidose	-	-	-
	Moisissures (aspergillus)	Erythèmes, pustules,	Infection de l'oreille	-	-
	Staphylocoques	Furonculose pyodermite	Rhinite, pharyngite	-	Conjonctivite
	Streptocoques	Impétigo	Angine, otite	-	-
	Pseudomonas aeruginosa	Dermite folliculite	Otite	-	-
Bactéries	Salmonella	-	-	Typhoïde, diarrhée	
	Colibacille	-	-	-	-
	Shigella	-	-	Dysenterie bacillaire	-
	Myobactérium balnei	Granulomes	-	-	-
	Legionella	-	Pneumonie	-	-
	Poliovirus	_	-	-	Poliomyélite
Virus	Autres entérovirus		Pharyngite	Diarrhée	Méningite bénigne
	Virus de l'hépatite A	-	-	-	Hépatite virale
	Adénovirus	-	Infections respiratoires	Diarrhée	Conjonctivite épidémique

Ces fluides corporels contiennent également de la pollution microbiologique. Elle est constituée de micro-organismes, pathogènes ou non pathogènes, d'espèces variées incluant des bactéries, des virus et des parasites (Tableau I.5). Ils sont issus de la flore cutanée, rhinopharyngée, périanale, urinaire, génitale, et encore fécale.

Afin d'éliminer le risque de contamination, la règlementation impose une étape de désinfection de l'eau afin de réduire les germes pathogènes présents.

#### I.3. FILIERE DE TRAITEMENT DES EAUX DE PISCINE

#### I.3.1. REGLEMENTATION APPLIQUEE EN FRANCE

La qualité des eaux de piscine fait l'objet de plusieurs lois, décrets et arrêtés publiés par le Ministère en charge de la santé publique. Les piscines concernées sont celles qui sont non réservées à l'usage personnel d'une famille, c'est à dire toutes les piscines recevant du public : piscines municipales, centres nautiques, résidences privées, hôtels, campings, etc. Le cadre réglementaire impose une obligation de moyens et de résultats en matière de sécurité sanitaire des installations.

Les règles de la qualité de l'eau touchent principalement les paramètres physiques, chimiques, microbiologiques, l'apport journalier en eau, la vidange ...

Le tableau I.6 montre un extrait du Code de la santé publique – Articles D. 1332-1 à D. 1332-13, qui traite les règles sanitaires applicables aux piscines, et qui a été révisé le 15 juillet 2012.

**Tableau I.6.** Extrait des articles D. 1332 – 1 à D. 1332 – 13.

Paramètre		Législation
	Transparence	Voir parfaitement le fond de chaque bassin.
Physique	Irritabilité	Eau non irritante pour les yeux, la peau et les muqueuses.
	Indice permanganate	Ne doit pas dépasser de plus de 4 mg O <sub>2</sub> /L la teneur de l'eau de remplissage des bassins.
Chimique	Substances toxiques	Absence de substances dont la quantité serait susceptible de nuire à la santé des baigneurs.
	рН	Compris entre 6,9 et 8,2 (selon le désinfectant utilisé).
	bactéries aérobies revivifiables à 37° C	Nombre doit être inférieur à 100/mL.
Microbiologique	Coliformes totaux	Nombre inférieur à 10/100 mL.
Microbiologique	Coliformes fécaux	Absence dans 100 mL.
	Germes pathogènes	Absence de staphylocoques pathogènes dans 100 mL pour 90 % des échantillons.
Recirculation de l'eau		Dépend du type de bassin (Article D 1332 – 6).
Fréquentation maximale instantanée		Ne doit pas dépasser 3 personnes pour 2 m <sup>2</sup> de plan d'eau en plein air, et 1 personne pour 1 m <sup>2</sup> de plan d'eau couvert.

Les ministres concernés déterminent par arrêté pris après avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) les produits et les procédés qui permettent de satisfaire aux exigences requises.

#### I.3.2. SYSTEME CLASSIQUE DE TRAITEMENT DE L'EAU DU BASSIN

L'eau est traitée par une combinaison d'un traitement physicochimique (filtration, coagulation, ...) et chimique (désinfection). Le résultat dépend de l'un et de l'autre, mais aussi de leur bonne association.

Cela nécessite la circulation de l'eau via les différents éléments constitutifs du circuit (Figure I.1) :

- Dégrilleurs divers du bassin
- Bac tampon
- Pré-filtres
- Pompes
- Filtres
- Traitements chimiques de l'eau
- Circuit de chauffage

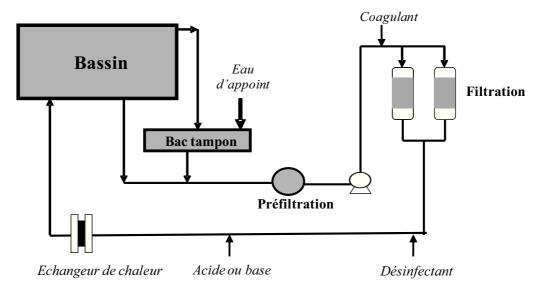


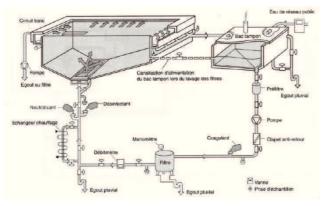
Figure I.1. Schéma du système classique de traitement de l'eau du bassin.

#### I.3.3. CIRCULATION DE L'EAU

La recirculation permanente de l'eau du bassin est nécessaire pour éviter les zones mortes et limiter les dépôts, évacuer la pollution rapidement, et assurer la diffusion rapide et homogène du désinfectant.

On distingue deux types de circuits qui répondent à la règlementation :

- Hydraulicité inversée, où l'eau est reprise du bassin uniquement par un système de goulottes d'évacuation situées à la surface, et regagne le bassin par les bouches de refoulement situées au fond de ce dernier (Figure I.2a).
- Hydraulicité mixte où l'eau arrive cette fois par des orifices sur les parois verticales du bassin, et repart à la fois par les goulottes d'évacuation en surface (minimum 50 % du flux total) et au fond du bassin (Figure I.2b).



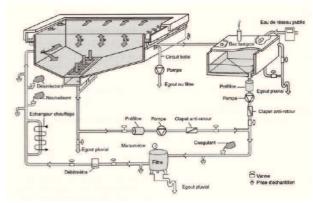


Figure I.2a. Hydraulicité inversée.

Figure I.2b. Hydraulicité mixte.

Figure I.2. Circuits hydrauliques de l'eau de piscine (DRASS Auvergne, 1990).

#### I.3.4. BAC TAMPON

Le bac tampon permet d'absorber les variations de niveau dues à la fréquentation du bassin. Il a pour but également d'éviter la cavitation des pompes.

L'appoint d'eau s'effectue généralement au niveau du bac tampon (apport de 30 L d'eau minimum par baigneur et par jour). Le volume du bac tampon doit être égal au 10<sup>ème</sup> du débit horaire.

#### I.3.5. FILTRATION

La filtration permet l'épuration physique de l'eau ; elle est l'opération de base dans le traitement de l'eau d'une piscine. Cette étape est indispensable à une désinfection efficace.

La filtration a pour but de clarifier l'eau afin que le fond du bassin soit parfaitement visible. En éliminant un maximum de matières organiques, elle conduit à limiter les apports de désinfectants et contribue au confort et à la sécurité des baigneurs. Pour maintenir une qualité d'eau suffisante, il est nécessaire de filtrer l'eau 24 heures sur 24. La filtration se fait généralement en 2 étapes : une préfiltration et une filtration proprement dite.

#### I.3.5.1. La préfiltration

La préfiltration a pour but d'éliminer les gros éléments (notamment les cheveux, les bijoux, ...) afin de protéger les pompes et les filtres. Le préfiltre est donc situé entre le système de reprise des eaux et les pompes de circulation. Il est généralement constitué d'un panier amovible incorrodable et doit être nettoyé très régulièrement. Les préfiltres peuvent être remplacés par des grilles ou tamis, dont la maille ne doit pas être inférieure à 3 millimètres pour ne pas engendrer des pertes de charge excessives.

#### I.3.5.2. La coagulation et la filtration

Plusieurs types de filtres sont disponibles sur le marché, on cite :

- filtres à sable, monocouche ou bicouches,
- filtres à diatomites,
- filtres à cartouches (fibres synthétiques ou végétales).

Une étape de coagulation précède généralement la filtration. Elle permet l'agglomération des particules de petite taille en vue d'obtenir un meilleur rendement d'élimination de ces particules lors de la filtration.

La coagulation n'est pas effectuée dans le cas de la filtration sur diatomites, car elle entraîne le colmatage rapide du filtre. Elle n'est pas pratiquée non plus lors d'une filtration rapide à l'aide d'un filtre à sable, car vu la vitesse, la coagulation n'aura pas lieu avant ou dans le filtre, mais dans l'eau du bassin (post-floculation), ce qui engendrerait une zone trouble et un dépôt de matière dans les zones mortes.

L'injection du coagulant est effectuée en aval des pompes de recirculation de manière à profiter des turbulences pour assurer un bon mélange, et le plus loin possible des filtres pour augmenter le temps de contact avant la filtration.

La filtration a pour but d'éliminer les matières en suspension, les particules et les colloïdes de l'eau. Les performances d'un filtre et la durée de son cycle sont fonction de plusieurs paramètres liés entre eux : vitesse de filtration, granulométrie du matériau filtrant, épaisseur de la couche filtrante, et la qualité de l'eau à filtrer.

Le colmatage du filtre conduit à une augmentation de la perte de charge, et à une diminution du débit de recirculation.

Le lavage du filtre devient impératif lorsque la perte de charge devient trop importante ou lorsque le débit atteint 70% du débit normal.

#### I.3.6. REGULATION DU PH

L'ajout d'acide ou de base dans le circuit d'eau permet la régulation du pH. Une valeur moyenne de 7,2 est souhaitable (la règlementation française implique une valeur de pH comprise entre 6,9 et 7,7 pour une désinfection aux produits chlorés).

Le produit chimique nécessaire pour ajuster la valeur de pH dépend généralement du désinfectant utilisé. Les désinfectants alcalins (par exemple l'hypochlorite de sodium) exigent normalement l'ajout d'un acide pour la correction du pH, généralement une solution d'acide sulfurique, le dioxyde de carbone ou de l'acide chlorhydrique. Par contre, les désinfectants acides (le chlore gazeux, par exemple) exigent normalement l'addition d'une base, généralement une solution de carbonate de sodium (rapport OMS 2006).

Le produit utilisé ne doit avoir aucun effet néfaste sur la santé humaine.

#### I.3.7. CHAUFFAGE DE L'EAU

Le chauffage de l'eau est généralement nécessaire pour maintenir l'eau à la température optimale recherchée. Cette température est d'environ 29 °C dans le cas des bassins intérieurs et de 24 °C dans le cas des bassins extérieurs.

Dans certains établissements, on peut chauffer l'eau en la faisant circuler dans un échangeur de chaleur alimenté par un liquide caloporteur. Une inspection périodique de ces systèmes est donc nécessaire, voire obligatoire, pour éviter les impacts d'une fuite causée par la corrosion du circuit.

#### I.3.8. DESINFECTION

Une large gamme de désinfectants est utilisée dans le traitement des eaux de piscine. Les plus courants sont reportés dans le tableau I.7. Ils sont ajoutés afin d'inactiver les agents pathogènes et les micro-organismes pathogènes.

Le chlore (sous forme d'hypochlorite de sodium, de calcium, ou de chlore gazeux) est, de loin, le plus largement utilisé.

Certains désinfectants, tels que l'ozone et les UV, éliminent les microorganismes pendant que l'eau subit le traitement, mais ils n'ont pas un effet de rémanence dans l'eau. Ainsi, lorsque ces types de désinfection sont utilisés, une chloration est systématiquement effectuée pour assurer une désinfection continue dans le bassin.

Le type et la forme de désinfectant doivent être choisis par rapport aux exigences spécifiques de la piscine, les circonstances d'utilisation et la capacité de surveiller les niveaux de désinfectants.

**Tableau I.7.** Désinfectants et systèmes de désinfection utilisés pour le traitement des eaux de piscine (d'après OMS 2006).

Procédés de désinfection les plus souvent utilisés dans les grandes piscines très fréquentées	Procédés de désinfection moins fréquemment utilisés	Procédés de désinfection utilisés principalement pour les petites piscines et/ou privées
Chlore gazeux <sup>b</sup>	Brome liquide	Bromure / hypochlorite
Hypochlorite de sodium <sup>b</sup>	Bromure de sodium +	$\mathrm{UV}^{\mathrm{a.b}}$
Hypochlorite de calcium <sup>b</sup>	hypochlorite	$UV - ozone^a$
Génération électrolytique de		Iode
l'hypochlorite de sodium		Peroxyde d'hydrogène / Cuivre /
Isocyanurates chlorées (pour les		Argent
bassins extérieurs) <sup>b</sup>		Biguanide ( $C_2H_7N_5$ )
Bioxyde de chlore		
Bromochlorodimethylhydantoin		
(BCDMH)		
Ozone <sup>a.b</sup>		
$\mathrm{UV}^{\mathrm{a.b}}$		

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Généralement couplé avec un désinfectant rémanent (dérivé chloré ou bromé)

En France, la règlementation impose une teneur en chlore libre résiduel entre 0,4 et 1,4, mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$ , avec une teneur en chlore combiné n'excédant pas 0,6 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$ .

#### I.3.9. TRAITEMENT DE L'AIR

Les problèmes de qualité d'air revêtent deux aspects :

- les odeurs ou gênes diverses dues à des composants chimiques ou biologiques contenus dans l'air intérieur,
- les symptômes pathologiques qui peuvent toucher en priorité les personnes les plus sensibles, ou l'ensemble de la population dans les cas les plus extrêmes : dans ce dernier cas, ces symptômes sont un révélateur de l'existence d'un problème sérieux de fonctionnement général de la piscine (Ethis, 2009).

La qualité d'air comprend des critères relatifs à la température, l'humidité et des critères relatifs à la teneur en gaz indésirables. La température et l'humidité de l'air sont conditionnées par la température et l'agitation des bassins ainsi que par la surface de plage mouillée (EDF, 2003).

Le traitement le plus simple et le plus efficace consiste à remplacer l'air pollué par ces différentes sources, de façon à diminuer la concentration de tous les composés indésirables.

Ce type de traitement concerne les piscines couvertes, où la composition de l'air au niveau température, humidité et propreté doit être maintenue constante. Le traitement de l'air du local a donc pour but de régler les caractéristiques de l'atmosphère intérieure. L'apport d'air neuf constitue la base du traitement de l'air.

Les différentes opérations que l'on peut retrouver lors du traitement de l'air ont été regroupées selon le type du traitement (mécanique, thermique, physico-chimique et acoustique) dans le tableau I.8.

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Autorisé dans les piscines publiques en France

Traitement	Opérations
Mécanique	Filtration particulaire
	Pulsion (aspiration et refoulement)
	Mélange
Thermique	Chauffage
	Refroidissement
	Déshumidification
	Humidification
Physico-chimique	Filtration moléculaire
-	Déshydratation chimique
Acoustique	Pièges à sons

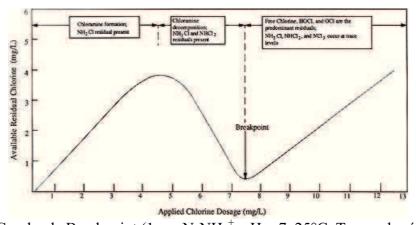
Tableau I.8. Différentes opérations de traitement de l'air.

## I.4. REACTIONS DU CHLORE AVEC LES COMPOSES APPORTES PAR LES BAIGNEURS

### I.4.1. FORMATION DES CHLORAMINES MINERALES PAR REACTION DU CHLORE AVEC L'AMMONIAQUE

#### I.4.1.1. Mécanismes réactionnels

Lors de la chloration de solutions d'azote ammoniacal, la courbe d'évolution de la concentration en chlore total (chlore libre et chloramines) en fonction de la dose de chlore appliqué est connue sous le nom de courbe de « breakpoint » (Figure I.3).



**Figure I.3.** Courbe de Breakpoint (1 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, pH = 7, 25°C, Temps de réaction : 2 h).

Cette courbe fait apparaître trois zones :

- une zone de formation de la monochloramine pour une dose inférieure à 1 mole  $\text{Cl}_2/\text{mole}$  de  $N_{ammoniacal}$  :

$$HOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O$$

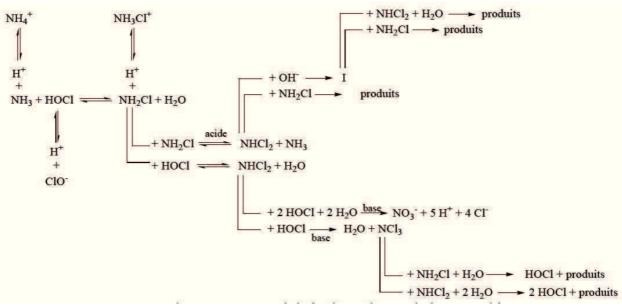
- une zone de formation de la dichloramine et de sa destruction par réaction avec la monochloramine pour une dose comprise entre 1 et 1,5 mole  $\text{Cl}_2/\text{mole}$  de  $N_{\text{ammoniacal}}$ :

$$HOCl + NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$$
  
 $NHCl_2 + NH_2Cl \rightarrow N_2 + 3HCl$ 

- une zone d'apparition du chlore libre résiduel pour une dose supérieure à 1,5 mole  $Cl_2/mole$  de  $N_{ammoniacal}$  (soit > 7,6 g de  $Cl_2/g$   $N_{ammoniacal}$ ) correspondant à la réaction globale suivante :

$$2NH_3 + 3HOCl \rightarrow N_2 + 3HCl + 3H_2O$$

Dans la réalité, les réactions sont plus complexes car des réactions minoritaires conduisent à la formation de faibles quantités de nitrate et de trichloramine (Figure I.4).



**Figure I.4.** Schéma général de réactions entre le chlore et l'azote ammoniacal (Jafvert et Valentine, 1992).

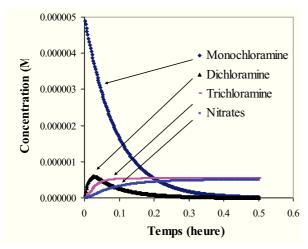
La trichloramine formée à l'état de traces s'accumule dans le milieu car elle est relativement stable à pH neutre. Ces réactions secondaires conduisent à une stœchiométrie de réaction un peu supérieure à 1,5 mole de chlore/mole d'azote ammoniacal ( $\approx 8$  g de  $\text{Cl}_{2/\text{g}}$  N<sub>ammoniacal</sub>). La présence d'autres composés réactifs vis-à-vis du chlore (composés organiques et substances minérales réductrices) peut aussi modifier l'allure de la courbe de breakpoint en raison de la compétition entre les différents composés vis-à-vis de la consommation du chlore libre.

#### I.4.1.2. Applications aux eaux de piscine

Sur le plan appliqué, l'élimination de la pollution ammoniacale rejetée par les baigneurs (environ 0,1 à 0,2 g d'azote ammoniacal par baigneur) conduira à une consommation rapide de l'ordre de 0,8 à 1,6 g de Cl<sub>2</sub> par baigneur.

Lors du traitement des eaux de piscine, la concentration en chlore libre est régulée autour de 1,4 à 1,8 mg Cl<sub>2</sub>/L. En considérant que la concentration en chlore libre est maintenue constante à une valeur égale à 20  $\mu$ M (soit 1,42 mg Cl<sub>2</sub>/L) à pH = 7,5, les figures I.5a et I.5b présentent les courbes théoriques d'évolution des concentrations en monochloramine et en dichloramine calculées avec le modèle de Jafvert et Valentine (1992) pour les conditions suivantes : [Chloramine]<sub>0</sub> = 5  $\mu$ M = 0,355 mg Cl<sub>2</sub>/L; pH = 7,5.

Les réactions chimiques prises en compte dans ce modèle sont présentées dans le tableau I.9.



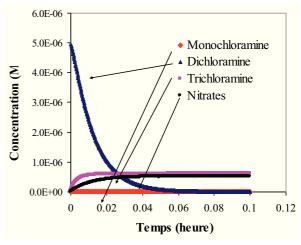


Figure I.5a.  $[NH_2Cl]_0 = 5 \mu M$ ,  $[Cl_2]_0 = 20 \mu M$ . Figure I.5b.  $[NHCl_2]_0 = 5 \mu M$ ,  $[Cl_2]_0 = 20 \mu M$ . Figure I.5. Stabilité de la monochloramine et de la dichloramine en présence de chlore libre à pH = 7.5 (Courbes théoriques).

Les résultats montrent que la monochloramine et la dichloramine disparaissent complètement en présence de 20  $\mu$ M de chlore libre après un temps de réaction de 30 minutes pour NH<sub>2</sub>Cl et de 5 minutes pour NHCl<sub>2</sub> pour donner principalement du diazote, de la trichloramine (rendements :  $\approx$  10 %) et des ions nitrate (rendements :  $\approx$  10 %). Il convient de noter que le modèle utilisé ne prend pas en compte la décomposition lente de la trichloramine.

Sur le plan scientifique, la cinétique d'hydrolyse de la trichloramine est peu connue et cette réaction n'est pas intégrée dans les modèles mathématiques utilisés pour simuler les courbes de breakpoint.

**Tableau I.9.** Constantes cinétiques des réactions prises en compte dans le modèle de Valentine.

Réaction	Constante (25 °C)	Référence
$NH_3 + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_2O$	1,5.10 <sup>10</sup> M <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	Morris et Isaac, 1981
$NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$	$1.10^6 \mathrm{M}^{-1}.\mathrm{h}^{-1}$	Margerum et al., 1978
$NHCl_2 + HOCl \rightarrow NCl_3 + H_2O$	$1,59.10^6 \mathrm{M}^{-1}.\mathrm{h}^{-1}$	Hand et Margerum, 1983
$NH_2Cl + H_2O \rightarrow HOCl + NH_3$	$7.6.10^{-2}  h^{-1}$	Morris et Isaac, 1981
$NHCl_2 + H_2O \rightarrow NH_2Cl + HOCl$	$2,3.10^{-3} h^{-1}$	Margerum et al., 1978
$2NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + NH_3$	$18.8 \text{ M}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Valentine et Jafvert, 1988
$NHCl_2 + NH_3 + H^+ \rightarrow 2NH_2Cl + H^+$	$2,16.10^8 \mathrm{M}^{-2}.\mathrm{h}^{-1}$	Hand et Margerum, 1983
$NHCl_2 + OH^- \rightarrow I$	$4.10^5 \text{ M}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Jafvert et Valentine, 1987
$I + NHCl_2 \rightarrow HOCl + P$	$1.10^8 \text{ M}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Leao et Selleck, 1981
$I + NH_2Cl \rightarrow P$	$3.10^7 \text{ M}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Leao et Selleck, 1981
$NHCl_2 + NH_2Cl \rightarrow P$	$55 \text{ M}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Valentine et al., 1988
$NHCl_2 + NCl_3 + OH^- \rightarrow 2HOCl + P$	$2.10^{14} \text{ M}^{-2}.\text{h}^{-1}$	Jafvert et Valentine, 1992
$NH_2Cl + NCl_3 + OH^- \rightarrow HOCl + P$	$5.10^{12} \text{ M}^{-2}.\text{h}^{-1}$	Jafvert et Valentine, 1992
$NHCl_2 + ClO^- \rightarrow NO_3^- + 5H^+ + 4Cl^-$	$8,3.10^5 \text{ M}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Jafvert et Valentine, 1992
$HOCl \leftrightarrow ClO^- + H^+$	3,2.10 <sup>-8</sup> M	
$NH_4^+ \longleftrightarrow NH_3 + H^+$	$5,62.10^{-10} \mathrm{M}$	

I : produit intermédiaire

P: produit

#### I.4.2. REACTIONS DU CHLORE AVEC L'UREE

L'urée (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) représente environ 80 à 85 % de l'azote contenu dans l'urine et environ 60 % de la pollution azotée apportée par les baigneurs. Elle peut aussi être relarguée par la peau des baigneurs. Par ailleurs, l'urée peut également être formée lors de la chloration d'autres composés présents dans l'urine comme la créatinine (Tachikawa *et al.*, 2005).

La réaction entre l'urée et le chlore a été très peu étudiée. De Laat *et al.* (1982) ont montré que la demande en chlore de l'urée est de 3,8 moles/mole après 15 h de réaction à pH 7 et que la chloration de l'urée ne produit pas de chloroforme. Seux (1988) a quant à lui supposé que la chloration de l'urée conduit pour les faibles taux de chloration à la formation de chloro-urées par substitution progressive des quatre atomes d'hydrogène. La dégradation de l'urée est alors totale pour un rapport de 4 moles de chlore par mole d'urée en milieu neutre (Tableau I.10).

**Tableau I.10.** Rendements de formation des sous-produits de chloration de l'urée en fonction du taux de chloration (R en moles/mole) à pH compris entre 5,5 et 8 (Seux, 1988).

	0,5 < R < 3	R = 4	4 < R < 10
Urée résiduelle	85 - 20		
Hydrazine	2 - 0		
$CO_2$	20 - 85	100	100
NH <sub>2</sub> Cl	4 - 20	50	55 - 35
NCl <sub>3</sub>	1 - 60	2	42 - 50
Cl	0 - 0.5		2 - 10
Nitrite	0 - 0.5	1	1 - 3
Nitrate			0,1-2

A partir de ces résultats, Seux (1988) propose la réaction suivante :

$$NH_2CONH_2 \xrightarrow{Chlore} CO_2 + NCl_3 + NHCl_2$$

Cette réaction indique que la chloration de l'urée représenterait une source importante de production de dichloramine et de trichloramine dans les eaux de piscine.

Plus récemment et en utilisant plusieurs méthodes de dosage pour le chlore libre et le chlore combiné, Li et Blatchley (2007) observent bien la formation de di et/ou trichloramine par DPD (méthode titrimétrique) mais uniquement la trichloramine par MIMS (Figure I.6). Les résultats présentés sur la figure I.6 mettent également en évidence la présence de chlore libre pour des taux de chloration inférieurs à 4 moles/mole après 1 h et 96 h de réaction, suggérant ainsi la faible réactivité du chlore sur l'urée.

Cette faible réactivité pourrait aussi expliquer la présence d'urée à des niveaux de concentration de 180 et 650 µg/L dans deux piscines chlorées et en présence d'une concentration en chlore libre de l'ordre de 0,8 à 0,9 mg/L (Tachikawa *et al.*, 2005).

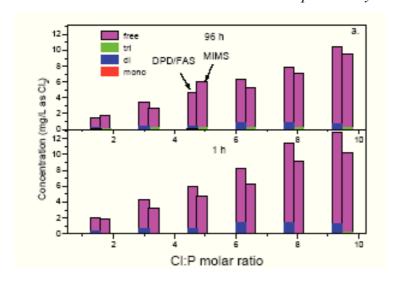


Figure I.6. Concentration résiduelle en chlore libre et en chlore combiné lors de la chloration de l'urée après 1 h et 96 h de réaction à pH 7,5 ([Urée]<sub>0</sub> = 18 μM) (Li et Blatchley, 2007). (La production d'une mole de chlore combiné par mole d'urée conduirait à une concentration de 1,28 mg chlore combiné).

En traitement des eaux de piscine, l'urée représente environ 60 % de la pollution azotée apportée par les baigneurs ( $\approx 1$  à 1,6 g urée/baigneur) et sa contribution à la consommation de chlore représenterait environ  $\approx 5$  à 7,5 g Cl<sub>2</sub>/baigneur soit environ 50 à 75 % de la consommation totale de chlore ( $\approx 10,5$  g Cl<sub>2</sub>/baigneur). Contrairement à l'ammoniaque, la vitesse de réaction du chlore sur l'urée est très lente et se déroule sur plusieurs dizaines d'heures. Les connaissances actuelles ne permettent pas de modéliser les cinétiques de formation et de disparition des chloro-urées et des chloramines.

#### I.4.3. REACTIONS DU CHLORE SUR LA CREATININE

La créatinine est présente dans l'urine à des concentrations de l'ordre de quelques centaines de mg/L et les quantités rejetées par baigneur sont estimées à environ 80 mg. La réaction du chlore avec la créatinine est très lente et consomme environ 7 moles de chlore par mole de créatinine après 72 h de réaction ([Créatinine] $_0 = 50 \mu M$ , [Chlore] $_0 = 400 \mu M$ , pH = 7) (Tachikawa *et al.*, 2005).

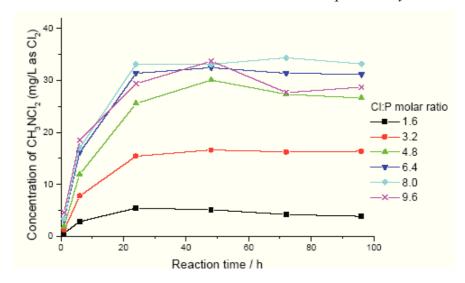
Dès 1980, Hamence observe la formation d'un composé qui répond comme la trichloramine à la DPD lors de la chloration de la créatinine. En étudiant l'influence du taux de chloration et du pH, Alouini et Seux (1988) proposent la formation de N-chlorocréatinine, de créatine, de 1-methylhydantoïne, de chloramines et de CO<sub>2</sub>. Ils montrent aussi que les chlorocréatinines oxydent les ions iodure et sont donc pris en compte dans le dosage du chlore total par la DPD.

En utilisant des techniques d'identification par spectrométrie de masse et RMN, Tachikawa *et al.* (2005) ont proposé le mécanisme réactionnel présenté dans les figures I.7 et I.8. Ces auteurs ont montré que la chloration de la créatinine conduit à la N-chlorocréatinine (composé II) et à un dérivé hydroxylé de la N-chlorocréatinine (composé III) ([Créatinine] $_0 = 50 \,\mu\text{M}$ , taux de chloration 0,5 à 8 moles/mole, pH = 7). Leurs expériences démontrent également que ces deux dérivés monochlorés sont relativement stables en présence de chlore libre et donnent une réponse positive à la DPD.

Figure I.7. Mécanisme de chloration de la créatinine à pH 7 (Tachikawa et al., 2005).

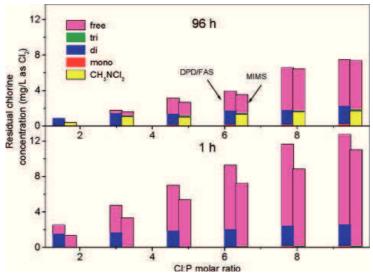
**Figure I.8.** Chloration de la créatinine à pH 7 (adapté de Tachikawa *et al.*, 2005 et de Li et Blatchley, 2007).

L'hydrolyse des chlorocréatinines conduit ensuite à la libération d'urée (composé V), de la N-méthylglycine (composé IV) qui se décompose en formaldéhyde (composé VII) et en méthylamine (composé VI) qui réagit avec le chlore libre pour donner la N,N-dichlorométhylamine (composé VIII). La production de cette dichloramine organique augmente avec le temps de réaction et avec le taux de chloration pour atteindre des rendements de l'ordre de 50 % après 96 h de réaction. Cette production importante de N,N-dichlorométhylamine a également été mise en évidence par Li et Blatchley (2007) qui observent une production maximale en N,N-dichlorométhylamine de 0,66 mole/mole de créatinine (Figure I.9). Leurs analyses confirment aussi la stabilité de ce produit dans l'eau en présence de chlore libre, confortant ainsi les observations de Poncin *et al.* (1984). Ces derniers ont en effet montré que la chloration de la méthylamine (5,1 < pH < 9) conduit à la formation de la N-chlorométhylamine puis de la N,N-dichlorométhylamine et que les chloramines organiques formées sont stables durant au moins 24 h, même en présence d'une concentration résiduelle en chlore libre.



**Figure I.9.** Production de dichlorométhylamine lors de la chloration de la créatinine (360 μM) à pH 7,5 (Li et Blatchley, 2007).

La comparaison des méthodes d'analyse du chlore libre et du chlore combiné montre que la N,N-dichlorométhylamine répond comme la dichloramine par la méthode DPD (Figure I.10). Les seules chloramines détectées dans l'étude de Li et Blatchley (2007) par la spectrométrie de masse ont été la trichloramine qui proviendrait de la chloration de l'urée et la N,N-dichlorométhylamine qui résulterait de la chloration de la méthylamine.



**Figure I.10.** Comparaison des valeurs de concentrations en chloramines mesurées par DPD (titrimétrie) et par la technique MIMS (Li et Blatchley, 2007).

#### I.4.4. REACTIONS DU CHLORE SUR LES ACIDES AMINES

#### I.4.4.1. Mécanisme général d'action du chlore sur les acides aminés

Le chlore réagit rapidement sur les fonctions -NH $_2$  des acides aminés pour conduire à des consommations en chlore variables, dépendantes en particulier de la nature de l'acide aminé et des groupements fonctionnels spécifiques de sa chaîne latérale. Par exemple, pour des concentrations initiales en acides aminés de 2,5 mg/L et des taux de chloration de 8 à 20 moles/mole (pH = 8,0 ; I = 10  $\mu$ M ; 20 °C ; temps de contact = 72 h), les consommations en chlore sont comprises entre 2,4 et 16 moles/mole respectivement pour l'acide aspartique et le tryptophane (Hureiki *et al.*, 1994).

La figure I.11 présente le schéma réactionnel général et les principaux sous-produits intermédiaires et finaux identifiés lors de la chloration d'acides aminés (Le Cloirec et Martin, 1986; Alouini et Seux, 1987; Tréhy *et al.* 1986; Nweke et Scully, 1989).

R-CH 
$$\stackrel{+ \text{ chlore}}{\text{(II)}}$$
  $\stackrel{+ \text{ chlore}}{\text{(III)}}$   $\stackrel{+ \text{ chlore}}{\text{(III)}}$   $\stackrel{- \text{ co}_2}{\text{(IV)}}$   $\stackrel{- \text{ co}_2}{\text{H}_2\text{O}}$   $\stackrel{- \text{ co}_2}{\text{H}_2\text{O}}$   $\stackrel{- \text{ co}_2}{\text{H}_2\text{O}}$   $\stackrel{- \text{ co}_2}{\text{H}_2\text{O}}$   $\stackrel{- \text{ H}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{CI}}$   $\stackrel{- \text{ H}_2\text{O}}{\text{ H}_2\text{C$ 

Figure I.11. Schéma général de chloration d'un acide aminé.

L'attaque électrophile du chlore sur l'azote conduit rapidement à la formation initiale d'une N-chloramine (composé II) (pour un rapport molaire chlore/acide aminé inférieur ou de l'ordre de 1). La décarboxylation de la N-chloramine aboutit ensuite à la formation d'une imine (composé IV) instable, qui s'hydrolyse pour donner un aldéhyde (composé VI). Pour des taux de chloration plus élevés, il se forme la N,N-dichloramine (composé III) qui se décarboxyle pour donner une N-chloroaldimine (composé V), composé précurseur d'un nitrile (composé VII). La présence de monochloramine pourrait aussi induire la formation de nitrile par réaction avec l'aldéhyde.

Lors de la chloration de la leucine et de la valine (1 mM), Freuze *et al.* (2005) montrent que l'aldéhyde (composé VI) est le principal sous-produit de réaction pour les faibles taux de chloration et que les nitriles (composé VII) sont majoritaires pour les forts taux de chloration. Cependant, les chloraldimines (composé V) formées comme intermédiaires réactionnels peuvent être relativement stables et être responsables d'une odeur caractéristique dans les eaux chlorées car le seuil de détection olfactif est très bas et de l'ordre du µg/L.

#### I.4.4.2. Réactions du chlore sur les acides aminés majeurs des fluides corporels

Les principaux acides aminés contenus dans l'urine, et donc susceptibles d'être présents dans les eaux de piscine, sont la glycine, l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'histidine, la lysine et le tryptophane. Pour ces acides aminés, le tableau I.11 rapporte les demandes en chlore et les potentiels de formation de composés organohalogénés (TOX) et de chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) (Hureiki et al. 1994).

**Tableau I.11.** Demandes en chlore, potentiels de formation de TOX et de CHCl<sub>3</sub>, % du chlore consommé incorporé dans des composés organochlorés lors de la chloration d'acides aminés ([Acide aminé]<sub>0</sub> = 2,5 et 100 mg/L, [Chlore]<sub>0</sub> = 8 à 20 moles/mole, pH = 8,0) (Hureiki *et al.*, 1994).

Composé	Structure	Demande en chlore moles/mole (mg/mg C)	TOX moles CI <sup>-</sup> /mole (µg/mg C)	CHCl <sub>3</sub> moles Cl' /mole (µg/mg C)	% incorporation
Glycine (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	COOH $H_2C$ $NH_2$	5,6 (16,5)	n.d	n.d	n.d
Acide aspartique (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> )	$^{\prime}$ COOH HOOC $-$ CH $_2-$ CH $^{\prime}$ NH $_2$	5,5 (8,1)	1,58 (1164±55)	0,008 (6,3±0,7)	30,2
Acide glutamique (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> )	HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH NH <sub>2</sub>	2,4 (2,8)	0,025 (14,8±8,9)	0,001 (0,78±0,09)	1,0
Histidine (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	COOH NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	12 (11,9)	1,23 (606±1)	0,023 (11,3±1,0)	10,1
Lysine (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	$H_2N - \left(CH_2\right)_4 - CH$ $NH_2$	3,8 (3,7)	0,039 (19,5±0,8)	0,005 (2,56±0,36)	1,0
Tryptophane (C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	CH <sub>2</sub> -CH NH <sub>2</sub>	16 (8,5)	2,32 (623±33)	0,692 (186±0,5)	14,5

n.d: valeur non déterminée

#### a) Mécanisme d'action du chlore sur la glycine

La glycine consomme plus de 5 moles de chlore par mole (Tableau I.7). Pour un taux de chloration de 1 mole/mole, la chloration donne de la N-monochloroglycine (composé II) qui est relativement stable à pH neutre ( $t_{50\%} \approx 45$  h à pH 7,5) (Figure I.12). Sa décomposition conduit à la formation de formaldéhyde et d'ammoniaque en passant par la formation de méthylimine (HN=CH<sub>2</sub>) suivant le schéma général proposé à la figure I.11. En présence d'un excès de chlore, il se forme la N,N-dichloroglycine (composé III), moins stable que la N-monochloroglycine et qui se décomposerait pour donner soit du formaldéhyde (composé VIII) et de la monochloramine, soit du cyanure (composé VI) lui même très rapidement transformé en chlorure de cyanogène (composé VII) (Figure I.12).

**Figure I.12.** Formation de cyanogène à partir de la N,N-dichloroglycine (mécanisme proposé par Na et Olson, 2006).

En chlorant des solutions de glycine ([Glycine] $_0$  = 0 à 40  $\mu$ M, [Chlore] $_0$  = 200  $\mu$ M) à différents pH, Na et Olson (2006) ont montré qu'à un pH donné, la production de CNCl est proportionnelle à la concentration initiale en glycine, et augmente lorsque le pH passe de 4 à 6 pour atteindre 1 mole/mole de glycine à pH compris entre 6 et 8. La formation de CNCl est limitée par la vitesse de décomposition soit de la N,N-dichloroglycine (composé III) soit du N-chloroiminocarboxylate (composé V).

#### b) Mécanisme d'action du chlore sur l'acide aspartique

L'acide aspartique présente une demande en chlore de l'ordre de 5,5 moles/mole et produit une quantité importante de TOX ( $1164~\mu g~Cl/mg~C$ ) et très peu de chloroforme (Tableau I.7).

La chloration en excès de l'acide aspartique conduit à la formation de dichloroacétonitrile, et de trichloroacétaldéhyde (hydrate de chloral), précurseur par hydrolyse de chloroforme. Pour une concentration initiale en acide aspartique égale à 10 mg/L, Trehy *et al.* (1986) ont observé après 162 minutes de chloration des productions en hydrate de chloral et en dichloroacétonitrile égales respectivement à 0,33 mg/L (rendement = 2,7 %) et 0,57 mg/L (rendement = 6,9 %) à pH 6,4. Ils ont aussi montré que la production d'hydrate de chloral augmente avec le pH.

#### c) Mécanisme d'action du chlore sur la lysine

La lysine est un acide aminé basique et possède un second groupe -NH<sub>2</sub> terminal. Hureiki *et al.* (1994) ont montré que la chloration de la lysine consomme 3,8 moles de chlore par mole de lysine et produit peu de TOX (19,5 µg Cl<sup>-</sup>/mg C) et de chloroforme (0,005 mole/mole). En chlorant la lysine (1,43 mM) en tampon phosphate, Conyers et Scully (1997) ont montré que la concentration en chlore total est maximale pour un rapport molaire de 3 moles de chlore par mole de lysine. Pour les faibles taux de chloration (< 2 moles/mole), la chloration conduit principalement à la formation d'aldéhydes mono et dichlorés (ClNH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CHO et Cl<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CHO) alors que pour les forts taux de chloration (> 3 moles/mole), la réaction conduit à la production de nitrile (Cl<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CN).

#### d) Mécanisme d'action du chlore sur l'arginine

La trichloramine est le seul sous-produit de chloration identifié par Li et Blatchley (2007) lors de la chloration de l'arginine à des rapports molaires chlore/azote et des temps de contacts élevés.

#### e) Mécanisme d'action du chlore sur l'histidine

L'histidine présente une forte demande en chlore (12 moles/mole) et conduit à une production significative de TOX (606  $\mu$ g Cl<sup>-</sup>/mg C) (Tableau I.7). Lors de la chloration de l'histidine ([Histidine]<sub>0</sub> = 18  $\mu$ M, [Chlore]<sub>0</sub> = 144  $\mu$ M, tampon bicarbonates pH = 7,5, temps de contact = 96 heures), Li et Blatchley (2007) ont mis en évidence, comme principaux sous-produits de chloration formés, le dichloroacétonitrile et le chlorure de cyanogène. Ces auteurs soulignent que le dichloroacétonitrile peut représenter 50 à 80 % de la réponse équivalente à la dichloramine obtenue par le dosage DPD (méthode titrimétrique au sulfate de fer(II) et d'ammonium) (Figure I.13).

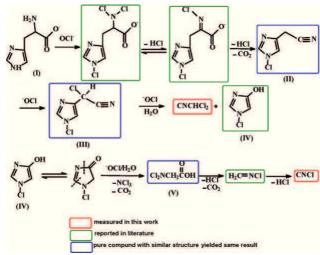


Figure I.13. Mécanisme de chloration de l'histidine (Li et Blatchley, 2007).

#### I.4.5. REACTIONS DU CHLORE SUR L'ACIDE CITRIQUE

L'acide citrique est présent à des concentrations variant entre 0,9 et 3,4 mM dans l'urine. Les quantités rejetées par baigneur pourraient alors être de l'ordre de 45 à 180 μmoles/baigneur soit environ 3 à 12 mg C/baigneur. Larson et Rockwell (1979) ont montré que la chloration de l'acide citrique ([Acide citrique]<sub>0</sub> = 0,75 mM, [Chlore]<sub>0</sub> = 7,5 mM, pH = 5,5 à 9, temps de contact = 2 h) conduit à la formation de chloroforme avec des rendements qui peuvent atteindre 78 % à pH 7. En utilisant des concentrations beaucoup plus faibles en acide citrique ([Acide citrique]<sub>0</sub> = 5,2 μM, [Chlore]<sub>0</sub> = 70 à 200 μM, pH 5 à 9), Blatchley *et al.* (2003) ont obtenu des concentrations de chloroforme de l'ordre de 250 μg/L après 50 h de réaction à pH 7, ce qui correspond à une production d'environ 0,5 mole de chloroforme par mole d'acide citrique. La vitesse de production de chloroforme serait contrôlée par la vitesse de décarboxylation de l'acide citrique qui conduit à la formation d'un céto-diacide, précurseur du chloroforme à partir de la forme énol (Larson et Rockwell, 1979).

$$C(OH)(CH_2COO^-)_2COO^- + HOCl \longrightarrow ^-OOCCH_2COCH_2COO^- + CO_2 + H_2O + Cl^-$$
  
 $^-OOCCH_2COCH_2COO^- \longrightarrow ^-OOCCH_2C(OH) = CHCOO^- \xrightarrow{Chlore} CHCl_3$ 

La présence de cuivre en solution catalyse la réaction de décarboxylation et augmente la vitesse de formation du chloroforme (Blatchley *et al.*, 2003).

Sur le plan appliqué, l'acide citrique libéré par les baigneurs (45 à 180 µmoles/baigneur) pourrait donc être un bon précurseur de THM lors de la chloration des eaux de piscine.

#### I.4.6. FORMATION DE SOUS-PRODUITS A PARTIR DE LA POLLUTION PARTICULAIRE

Il existe très peu d'études s'intéressant à la formation des composés organohalogénés à partir de la pollution particulaire générée par les baigneurs. Kim et ses collaborateurs (2002) ont montré que la chloration de cheveux et de particules de peau conduit à la formation de composés organohalogénés. Ces auteurs ont ainsi mis en évidence la formation de trihalométhanes (chloroforme, bromodichlorométhane) et de dichloroacétonitrile, après chloration de ces substrats en eau souterraine ou en eau de surface (pH = 7, 30 °C, 72 heures de réaction) (Tableau I.12).

Tableau I.12. Productions de chloroforme (TCM), de bromodichlorométhane (BDCM), d'hydrate de chloral (HC), de dichloroacétonitrile (DCAN) et de trichloropropanone (TCP) en μg/L (Kim et al., 2002).

Туре	SOH <sup>a</sup>	COT (mg C/L)	$\begin{array}{cc} \textbf{COT} & \textbf{TCM} \\ \text{(mg C/L)} & \text{($\mu g/L$)} \end{array}$			DCM ug/L)		HC (μg/L)	
d'eau		72 h	24 h	72 h	24 h	72 h	24 h	72 h	
Eau	Contrôle	0,43	1,2	5	2,5	4,4	0,96	0,61	
souterraine	Mélange	4,9	37	76	7,1	7,9	10	9,2	
	Cheveux	2,7	11	32	2,3	6	0,15	0,23	
	Lotion	1,9	9,7	13	2,7	4,8	0,15	6,3	
	Salive	1,3	10	20	5,1	7	0,19	11	
	Peau	1,8	14	27	3,5	6,8	0,15	0,62	
	Urine	1,5	17	12	4,7	5,7	5,8	8,4	
Eau de	Contrôle	1,4	39	41	5,2	4,7	6,3	13	
surface	Mélange	5,6	53	75	5,2	6,2	13	30	
	Cheveux	3,4	41	59	4	4,2	9,8	20	
	Lotion	2,5	39	36	5,2	5	5,9	16	
	Salive	2,8	54	47	5,7	5,1	9,8	21	
	Peau	2,8	37	46	4,4	5,3	8,7	29	
	Urine	2,6	44	48	5,2	5,5	7,5	27	

Type	COII		CAN		TCP		ıme <sup>b</sup>	Somme/COT	
	SOH <sup>a</sup>	(µg/L)		(µg/L)		(µg/L)		(µg/mg C)	
d'eau		24 h	72 h	24 h	72 h	24 h	72 h	72 h	
Eau	Contrôle	0,24	<0,10°	<0,13 <sup>d</sup>	<0,13 <sup>d</sup>	5	10	24	
souterraine	Mélange	6,8	9,3	1,2	1,1	62	103	22	
	Cheveux	1,5	3,7	0,14	0,32	16	42	16	
	Lotion	0,9	0,66	0,19	0,16	14	25	13	
	Salive	2,5	1,6	0,25	0,25	18	40	31	
	Peau	3,3	1,9	0,32	0,18	22	36	20	
	Urine	4,3	2,3	0,17	0,17	32	29	19	
Eau de	Contrôle	2	0,76	0,34	0,16	53	60	43	
surface	Mélange	12	7,3	1,4	0,72	84	120	21	
	Cheveux	3,7	6,2	0,79	0,47	59	90	27	
	Lotion	3,3	1,6	0,82	0,41	54	59	24	
	Salive	5	2,8	0,81	0,31	76	76	27	
	Peau	5,4	5,4	0,84	0,62	56	87	31	
	Urine	4,8	4,8	0,8	0,49	63	85	32	

a: substances d'origine humaine
b: somme des valeurs moyennes des concentrations de chaque DBP mesurées
c: limite de détection de l'analyse du DCAN
d: limite de détection de l'analyse du TCP

## I.5. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DE CHLORATION DANS LES EAUX DE PISCINE

#### I.5.1. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

Sur le plan analytique, différentes précautions doivent être prises pour chaque type de prélèvement afin de conserver au mieux les échantillons.

Pour les analyses par chromatographie gazeuse par espace de tête, les flacons (en verre) ne doivent pas être remplis à ras bord (2/3 de volume d'eau au maximum). Après sertissage avec un septum en PTFE (Polytétrafluoroéthylène), il faut vérifier qu'aucune fuite n'est possible. (AFNOR NF EN ISO 11423-1).

Pour les analyses par chromatographie gazeuse après extraction liquide-liquide, le prélèvement doit s'effectuer dans des flacons en verre remplis à ras bord (sans espace de tête). Après sertissage par un septum en PTFE, il faut vérifier qu'aucune fuite n'est possible.

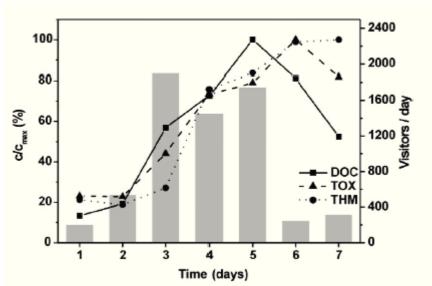
Dans ces deux cas, et en présence de produits de désinfection, il est recommandé d'ajouter un excès de thiosulfate de sodium (0,1 mL d'une solution à 30 g/L) pour arrêter la production ou la destruction des organohalogénés présents dans les échantillons (AFNOR NF EN ISO 10301). Dans ces conditions, les flacons peuvent être conservés pendant deux jours à 4 °C.

Pour le dosage des AOX, un flacon en verre de 1 litre est préconditionné en rajoutant 50 mL d'une solution de thiosulfate de sodium à 50 mg/L (afin de réduire les oxydants), et 2 mL d'acide nitrique à 65% (pH < 2). Le flacon doit être rempli complètement pour éviter la présence des bulles d'air. Dans ces conditions, les échantillons doivent être analysés le plus rapidement possible ou dans un délai ne dépassant pas 3 jours à 4 °C.

#### 1.5.2. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DE CHLORATION DANS LES EAUX DE PISCINE

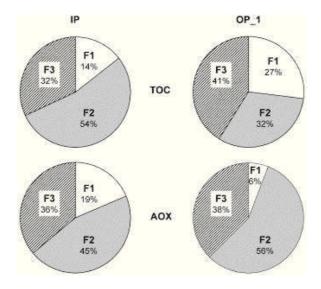
Les publications scientifiques donnant des concentrations en sous-produits de chloration dans les eaux de piscine sont très peu nombreuses. Les premiers travaux publiés au début des années 1980 ont présenté des données concernant les THM. Ainsi, Chambon *et al.* (1983) ont mesuré les concentrations en THM dans 42 échantillons d'eaux de piscine françaises. Ils ont trouvé des concentrations en CHCl<sub>3</sub> variant entre 43 et 665 μg/L pour les piscines traitées au chlore (valeur moyenne 271 μg/L, 10 valeurs) et entre 43 et 543 pour des piscines traitées à l'hypochlorite de sodium (valeur moyenne 163 μg/L, 14 valeurs). Laurent *et al.* (1983) ont obtenu des concentrations moyennes en chloroforme comprises entre 60 et 130 μg/L dans 6 piscines traitées au chlore (une analyse mensuelle pendant 18 mois). En 1988, des concentrations en THM variant entre 200 et 400 μg/L (dont environ 200 μg/L de CHBr<sub>3</sub>) ont été mesurées dans une eau de piscine traitée au chlore et alimentée par une eau de forage chargée en bromure (Hartemann *et al.*, 1988).

La figure I.14 présente les profils de concentrations en THM, COD et TOX (ou AOX) dans une eau de piscine ainsi que la fréquentation sur une semaine durant l'été 2001 (Zwiener *et al.*, 2007). Les résultats illustrent bien la relation entre la qualité de l'eau et la fréquentation.



**Figure I.14.** Evolution de la concentration en COD, TOX et THM dans une eau de piscine non couverte durant une semaine de l'été 2001. Les aires grisées représentent la fréquentation journalière :  $[COD]_{max} = 3.4 \text{ mg C/L}$ ;  $[TOX]_{max} = 329 \mu\text{g/L}$ ;  $[THM_{totaux}]_{max} = 125 \mu\text{g/L}$  (Zwiener *et al.*, 2007).

Glauner et ses collaborateurs (2005) ont étudié le fractionnement par taille du carbone organique (COT) et des composés organohalogénés (AOX) contenus dans des eaux de piscine (Figure I.15). Ils ont montré que la distribution des masses moléculaires apparentes présente le même profil pour le COT et les AOX et que, dans les eaux étudiées, les AOX sont très majoritairement constitués de molécules de masses molaires apparentes inférieures à 1000 Da.



**Figure I.15.** Répartition du COT et des AOX dans les fractions F1 (> 1000 g/mol), F2 (200 – 1000 g/mol) et F3 (< 200 g/mol) obtenues après filtration sur différentes membranes (IP : Piscine couverte ; OP\_1 : Piscine extérieure) (Glauner *et al.*, 2005).

En se basant sur les sous-produits identifiés dans les eaux de distribution chlorées (Richardson *et al.*, 2007), quelques publications ont donné, à partir des années 1990, des valeurs de concentrations en AOX, en acides haloacétiques, en haloacétonitriles, en hydrate de chloral et en halopicrines dans les eaux de piscine. Les concentrations mesurées dans les bassins couverts ou de plein air ont été compilées par l'OMS (2006) (Tableau I.13). Le tableau I.16 donne quant à lui les concentrations mesurées par IANESCO dans quelques eaux de piscines publiques françaises.

**Tableau I.13.** Concentrations moyennes et extrêmes en sous-produits de chloration dans des eaux de piscine relevées dans les publications compilées par l'OMS (2006).

Sous-produits de chloration	Moyennes (μg/L)	Valeurs extrêmes (μg/L)
Chloroforme	11,4 – 121	0,5 - 980
Haloacétonitriles		
Dichloroacétonitrile	9,9 - 45	< 0,01 - 148
Dibromoacétonitrile	0,6-2,5	< 0.01 - 24
Trichloroacétonitrile	1,3-1,7	< 0,01 - 10
Hydrate de chloral	265	(une seule donnée)
Acides haloacétiques		
Acide monochloroacétique	26 - 32	2,5-112
Acide monobromoacétique	0,06-0,32	< 0.5 - 3.3
Acide dichloroacétique	8,8-23	1,8-562
Acide dibromoacétique	0,08 - 0,64	< 0,1-7,7
Acide trichloroacétique	42 - 249	3,5 - 887
Chloropicrine	0,2-0,32	< 0,01 - 2,6

**Tableau I.14.** Exemples de valeurs de concentrations en sous-produits de chloration mesurées dans plusieurs piscines françaises (De Laat *et al.*, 2009).

	Piscine						
Paramètre	A	В	С	D	Е	F	G
COT (mg C/L)	3,7	5,6	4,1	-	4,0	3,1	3,7
<b>AOX</b> (μg éq Cl/L)	715	1000	620	700	545	565	615
Trihalométhanes (µg/L)							
Chloroforme	45	59	110	50,5	25,0	41,5	19,5
Bromodichlorométhane	2	6,0	6,0	3,1	2,6	4,6	1,5
Dibromochlorométhane	0,3	3,0	1,1	0,6	0,7	0,9	< 0,5
Bromoforme	< 2	2	< 0,5	< 2	< 0,5	< 0,5	< 0,5
THM totaux	47,3	70	117,1	54,2	28,3	47,0	21,0
Haloacétonitriles (µg/L)							
Dichloroacétonitrile	1,6	36	21	2,5	19,7	27,5	15,5
Trichloroacétonitrile		< 0,5	< 0,5		< 0,6	< 0,6	< 0,6
Hydrate de chloral (µg/L)	96,5	190	110	149,9	105,3	141,0	130,5
Acides haloacétiques (µg/L)							
Acide chloroacétique		40	20		9,6	9,2	10,3
Acide dichloroacétique	479	550	430	870	128,3	77,0	131,5
Acide trichloroacétique	104	240	170	160	193,7	227,0	148,0
Acide dibromoacétique	16,5	7,2	< 5	16,5	9,5	< 5	< 5

L'examen des données démontre que les concentrations en sous-produits de chloration varient beaucoup d'une eau de piscine à une autre. Ces fortes variations ne peuvent être expliquées qu'en examinant pour chaque piscine les paramètres de qualité de l'eau d'appoint (origine de l'eau, teneur en ions bromure, ...), les traitements mis en œuvre dans la filière de traitement (adsorption, stripping, déchloramination UV, taux de chloration, ...) et les conditions d'exploitation (fréquentation, taux de renouvellement de l'eau, hygiène des baigneurs, ...).

Les analyses mettent en évidence que les concentrations en sous-produits de chloration sont en général beaucoup plus élevées dans les eaux de piscine que dans les eaux de distribution chlorées et

que les contributions des différentes classes de sous-produits au paramètre AOX dans les eaux de piscine et dans les eaux de distribution sont différentes. Par exemple, les THM ne représentent environ que 3 à 5 % du paramètre AOX pour les eaux de piscine contre 15 à 25 % pour les eaux de distribution. Par contre, l'hydrate de chloral représente 10 à 20 % du paramètre AOX pour les eaux de piscine et seulement 1 à 1,5 % pour les eaux de distribution. Ces différences peuvent s'expliquer par une perte de THM dans les eaux de piscine par volatilisation et par le fait que la nature chimique des précurseurs des sous-produits de chloration dans ces deux types d'eaux est très différente : matières organiques naturelles pour les eaux de distribution, molécules azotées simples apportées par les baigneurs pour les eaux de piscine.

Dans une étude récente publiée en 2009, Weaver *et al.* ont réalisé des campagnes de mesures de sous-produits de chloration de 11 piscines publiques américaines en effectuant en moyenne deux prélèvements d'eaux par piscine par semaine sur une période de 6 mois (soit 25 à 45 mesures/bassin). Les analyses effectuées à l'aide d'un analyseur MIMS ont permis de mesurer les concentrations des chloramines dans l'eau ainsi que 11 autres sous-produits de désinfection volatils : 4 THM, le chlorure et le bromure de cyanogène (ClCN, BrCN), le dichloroacétonitrile (CHCl<sub>2</sub>CN), la dichlorométhylamine (CH<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>). Le tableau I.15 donne les valeurs moyennes des concentrations mesurées pour chaque composé.

**Tableau I.15.** Concentrations moyennes en sous-produits de chloration mesurées dans 11 piscines américaines sur une période de 6 mois (environ 25 à 40 analyses par piscines) (Valeurs calculées à partir de données de Weaver *et al.*, 2009).

Composé	Moyenne	<b>Ecart-type</b>	mini	maxi
Chlore libre (µg Cl <sub>2</sub> /L)	2200,00	840,90	0	7660
NH <sub>2</sub> Cl (μg Cl <sub>2</sub> /L)	258,30	108,51	23,6	1880
$NHCl_2$ (µg $Cl_2/L$ )	104,54	51,45	8,96	417
$NCl_3$ (µg $Cl_2/L$ )	83,67	39,61	0,71	3412
Chlore combiné minéral (µg Cl <sub>2</sub> /L)	447,40	188,21	27,5	2070
CHCl <sub>3</sub> (µg/L)	64,45	37,79	0,61	298
$CHBr_3(\mu g/L)$	2,09	1,46	0	67,9
$CHBr_2Cl\ (\mu g/L)$	3,11	3,15	0,19	54,5
$CHBrCl_2(\mu g/L)$			0	150
THM totaux ( $\mu$ g/L)	72,13	39,51	3,34	311
CNCl (µg/L)	5,43	3,03	0,04	194
$CNBr(\mu g/L)$	6,36	2,78	0,34	54,5
$CNCHCl_2(\mu g/L)$	14,01	7,34	0,58	87,05
$CH_3NCl_2$ (µg/L)	9,50	4,52	0,05	50,98

Les analyses effectuées par Weaver *et al.* (2009) de chloramines minérales par la méthode MIMS montrent que la monochloramine est la chloramine minérale qui se trouve à des niveaux de concentrations les plus élevés alors que la trichloramine est la moins abondante (Figure I.16a et Tableau I.15). La figure I.16b montre aussi que la méthode DPD surestime la concentration en chlore combiné. Ces résultats permettent ainsi d'illustrer le fait que des chloramines autres que les trois chloramines minérales donnent une interférence positive dans le dosage du chlore combiné par la méthode DPD.

L'étude de Weaver *et al.* (2009) montre aussi que les concentrations en THM dans certaines eaux de piscine peuvent être très élevées (très supérieures à 100 µg/L) (Figure I.16c) et donne des valeurs de concentrations en sous-produits de chloration qui sont très rarement analysés comme la dichlorométhylamine (Figure I.16e), le chlorure et le bromure de cyanogène (Figure I.16d).

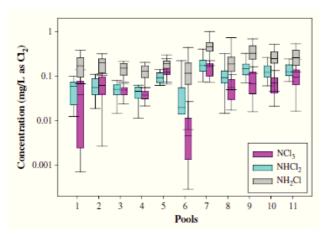
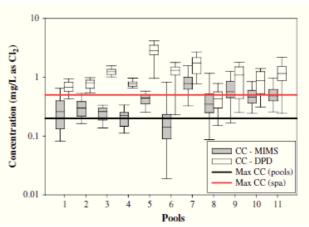


Figure I.16a. Mono, di et trichloramine.



**Figure I.16b.** Comparaison des concentrations de chlore combiné mesurées par DPD et par MIMS.

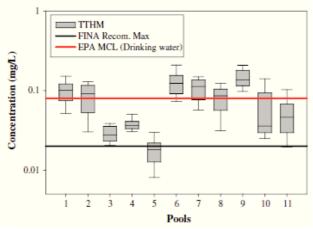


Figure I.16c. THM totaux.

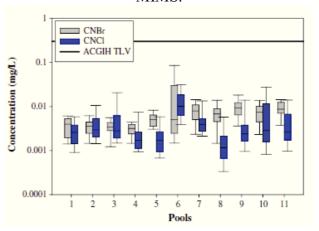


Figure I.16d. CNCl et CNBr.

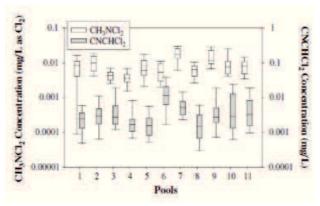


Figure I.16e. CH<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub> et CNCHCl<sub>2</sub>.

**Figure I.16.** Concentrations moyennes de sous-produits de chloration mesurées dans 11 piscines américaines (Weaver *et al.*, 2009).

Des nitrosamines comme la nitrosodiméthylamine (NDMA) peuvent aussi être formées lors de la chloration des eaux de piscine. La NDMA peut être produite par deux voies différentes à partir de la diméthylamine (Figure I.17).

$$\begin{array}{c} H_3C \\ H_3C \\ NH + HN \\ CI \\ H_3C \\ N-N \\ H \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CI \\ H_3C \\ N-N \\ H \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ H_3C \\ NH + O=N-NO_3 \\ NDMA \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ NDMA \\ H_3C \\ NH + O=N-NO_2 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ NDMA \\ NDMA \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ NDMA \\ H_3C \\ NH + O=N-NO_2 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ NDMA \\ NDMA \\ N-N \\$$

**Figure I.17a.** Réaction de NHCl<sub>2</sub> sur NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. **Figure I.17b.** Nitrosation de NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. **Figure I.17.** Mécanismes de formation de la NDMA proposés par Schreiber et Mitch (2006) et Walse et Mitch (2008).

La dichloramine, formée par la réaction du chlore sur l'ammoniaque peut réagir sur la diméthylamine présente dans l'urine et la sueur pour former une diméthylhydrazine asymétrique (UDMH-Cl) qui est décomposée par l'oxygène dissous pour donner la NDMA (Figure 17a). La NDMA peut aussi être formée par nitrosation de diméthylamine. L'action du chlore sur les ions nitrite conduit en effet à la formation de ClNO<sub>2</sub> qui par réaction avec une autre molécule de nitrite donne du N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (agent nitratant) qui peut se tautomériser pour donner un agent nitrosant (ONONO<sub>2</sub>). Les réactions des deux formes de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec la diméthylamine conduisent alors soit à la N-nitrodiméthylamine (Figure 17b) (Schreiber et Mitch, 2006 ; Walse et Mitch, 2008).

Très récemment, Walse et Mitch (2008) ont mesuré des concentrations moyennes en N-nitrosodiméthylamine (NDMA) de l'ordre de 5,3 ng/L dans une eau de piscine de plein air, 32 ng/L dans une eau de piscine couverte et de l'ordre de 313 ng/L dans un bain bouillonnant. Ces concentrations peuvent être jusqu'à 500 fois plus élevées que celles mesurées dans les eaux de distribution. Deux autres nitrosamines, la N-nitrosodibutylamine et la N-nitrosopipéridine ont également été détectées à des concentrations proches de la limite de quantification. Ces auteurs ont aussi mis en évidence la présence de la N-nitrodiméthylamine (DMNA) à des concentrations de l'ordre de 50 à 60 ng/L en piscines (couvertes et de plein air) et de 203 ng/L dans les bains bouillonnants, teneurs qui ont pu être corrélées à la concentration en nitrite dans les eaux.

Parinet *et al.* (2011) ont récemment étudié la présence des sous-produits de chloration bromés dans les piscines à eaux de mer. Les résultats ont montré que le bromoforme représentait le sous-produit majoritaire des THM (moyenne de 270  $\mu$ g/L, max 930  $\mu$ g/L) et que l'acide dibromoacétique était le sous- produit majoritaire des HAA (moyenne de 147  $\mu$ g/L, max 1088  $\mu$ g/L). Ces valeurs dépassent de loin les valeurs maximales fixées par l'EPA pour les eaux potables.

Dans une étude publiée en 2010 et consacrée à l'identification de sous-produits de désinfection dans une eau de piscine traitée au chlore et une eau de piscine traitée au brome (deux piscines de Barcelone, Espagne), Richardson *et al.* (2010) ont identifié plus de 100 molécules (Tableau I.17), et surtout des composés organohalogénés azotés (haloacétonitriles, halonitriles, haloamides, ...). Les sous-produits identifiés dans ces deux eaux de piscine ont déjà été mis en évidence dans des eaux de distribution chlorées. Il est possible que de nombreux autres sous-produits soient identifiés dans le futur dans les eaux de piscine car plus de 650 sous-produits de chloration ont déjà été identifiés dans les eaux de distribution chlorées (Richardson *et al.*, 2007).

La quantification des sous-produits n'a pas été faite à l'exception des chloramines et des THM qui ont été dosés à la fois dans l'eau et dans l'air (Tableau I.16). Les valeurs présentées dans le tableau I.16 sont du même ordre que celles qui ont été déjà publiées.

**Tableau I.16.** Concentrations moyennes en chloramines et en THM dans l'eau et dans l'air de deux piscines de Barcelone (Richardson *et al.*, 2010).

	Bassin chloré							
Composés	moyenne $\pm$ s.d.	mini	maxi	n				
Eau								
Chlore libre (mg/L)	$1,28 \pm 0,43$	0,52	2,35	68				
Monochloramine (NH <sub>2</sub> Cl) (mg/L)	$0,29 \pm 0,11$	0,10	0,64	68				
Dichloramine (NHCl <sub>2</sub> ) (mg/L)	$0.38 \pm 0.14$	< 0,01	0,65	68				
Trichloramine (NCl <sub>3</sub> ) (mg/L)	< 0,10	< 0,10	< 0,10	68				
Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> ) (μg/L)	$15,4 \pm 3,5$	8,4	20,8	68				
Bromodichloromethane (CHCl <sub>2</sub> Br) (μg/L)	$14,2 \pm 4,2$	9,3	26,8	68				
Dibromochloromethane (CHClBr <sub>2</sub> ) (μg/L)	$12.8 \pm 4.4$	6,5	22,6	68				
Bromoforme (CHBr <sub>3</sub> ) (μg/L)	$7,2 \pm 3,2$	3,0	16,5	68				
THM totaux (μg/L)	$49,6 \pm 10,6$	35,2	75,2	68				
Air								
Trichloramine (NCl <sub>3</sub> ) (mg/m <sup>3</sup> )	$0,29 \pm 0,10$	0,17	0,43	6				
Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> ) (μg/m <sup>3</sup> )	$32,1 \pm 11,9$	11,9	61,6	68				
Bromodichloromethane (CHCl <sub>2</sub> Br) (μg/m <sup>3</sup> )	$14,9 \pm 4,5$	7,5	23,4	68				
Dibromochloromethane (CHClBr <sub>2</sub> ) (µg/m <sup>3</sup> )	$14,0 \pm 4,2$	6,1	26,2	68				
Bromoforme (CHBr <sub>3</sub> ) (µg/m <sup>3</sup> )	$11,0 \pm 4,6$	4,4	22,6	68				
THM totaux ( $\mu g/m^3$ )	$72,1 \pm 20,7$	44,0	124,9	68				

		Bassin l	oromé	
Composés	moyenne $\pm$ s.d.	mini	maxi	n
Eau				
Chlore libre (mg/L)	$0,50 \pm 0,16$	0,32	0,7	4
Monochloramine (NH <sub>2</sub> Cl) (mg/L)	$0,\!27 \pm 0,\!03$	0,24	0,3	4
Dichloramine (NHCl <sub>2</sub> ) (mg/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	4
Trichloramine (NCl <sub>3</sub> ) (mg/L)	< 0,10	< 0,10	< 0,10	4
Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> ) (μg/L)	$0,2 \pm 0,1$	0,1	0,3	12
Bromodichloromethane (CHCl <sub>2</sub> Br) (μg/L)	$0,4 \pm 0,2$	0,2	0,7	12
Dibromochloromethane (CHClBr <sub>2</sub> ) (μg/L)	$2,4 \pm 0,2$	2,1	2,7	12
Bromoforme (CHB $r_3$ ) ( $\mu$ g/L)	$57,2 \pm 4,4$	52,0	64,3	12
THM totaux (μg/L)	$60,2 \pm 4,7$	54,4	67,2	12
Air				
Trichloramine (NCl <sub>3</sub> ) (mg/m <sup>3</sup> )	$0.08 \pm 0.01$	0,07	0,10	3
Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> ) (μg/m <sup>3</sup> )	$4,4 \pm 2,3$	1,7	9,4	12
Bromodichloromethane (CHCl <sub>2</sub> Br) (μg/m <sup>3</sup> )	$2,9 \pm 1,0$	1,7	4,8	12
Dibromochloromethane (CHClBr <sub>2</sub> ) (μg/m <sup>3</sup> )	$7,3 \pm 1,3$	6,1	9,7	12
Bromoforme (CHBr <sub>3</sub> ) (μg/m <sup>3</sup> )	$74,9 \pm 17,6$	53,3	101,4	12
THM totaux (μg/m³)	$89,5 \pm 21,9$	63,1	124,7	12

**Tableau I.17.** Composés identifiés dans une eau de piscine chlorée (échantillons C1 à C5) et dans une eau de piscine bromée (échantillons B1 et B2) (Richardson *et al.*, 2010).

DBP		C1 C2 C3 C4 C5 B1 B2				200		Sample							
		C2	C3	C4	C5	B1	B2	DBP	C1	C2	C3	C4	C5	B1	B
Haloalkanes								Halonitriles							
Chloroform <sup>a</sup>	X	X	X	X	X	X	X	Bromoacetonitrile				X		X	
Bromodichloromethane	X	X	X	X	X	X	X	Dichloroacetonitrile	X	X	X	X	X		
Dibromochloromethane	X	X	X	X	X	X	X	Bromochloroacetonitrile	X	X	X	X	X	X	
Bromoform	X	X	X	x	x	X	x	Dibromoacetonitrile	X	X	X	X	X		
Dibromomethane	X	X	X	X	X	X	x	Trichloroacetonitrile	X						
Bromotrichloromethane			1000					Haloketones							
Dibromodichloromethane					X			Bromopropanone						X	X
1,1,2-Trichloroethane					X		X	1,1-Dichloropropanone		X	X			(15.5)	8.8
Haloacetic acids								1-Bromo-1-chloropropanone			X		X		
Chloroacetic acid	X		X	x	X			1,1-Dibromopropanone			20		(5.0)	X	x
Bromoacetic acid	S. C.		X	X	x	X	X	1,3-Dibromopropanone						x	X
Dichloroacetic acid	X	X	X	X	X		60	1,1,1-Trichloropropanone	X	X	X	X	X	-	
Bromochloroacetic acid	x	X	X	X	X	X	X	1,1,3-Trichloropropanone		X	X	×	X		
Dibromoacetic acid	X	X	X	X	X	X	^	1-Bromo-1,1-dichloropropanone		X		X	X		
Trichloroacetic acid	X	x	x	x	x	x	X	1,1,1-Tribromopropanone		0	X	x	X		
Bromodichloroacetic acid	~	x		X	X	X	X	1,1,3,3-Tetrachloropropanone		X	X	X	X		
Dibromochloroacetic acid	X	×	X	X	X	X	X	1,1-Dibromo-3,3-dichloropropanone	X	A	*	^	٨		
Tribromoacetic acid	X	X	X	X	X	X	X	Pentachloropropanone				V	· v		
Other haloacids	X	X	*	^	*	٨	A	Dichlorofurandione				X	X		
The state of the s	920							1-Chloro-2-butanone				X	X		
3-Bromopropenoic acid	X	22	725	525	700						72.	X	X	100	
2,2-Dichloropropanoic acid	X	X	X	X	X			1-Bromo-2-butanone			X	03070	13007	X	
3,3-Dichloropropenoic acid	X	X	X	X	X			Tetrachlorohydroquinone			X	X	X		
cis-2,3-Bromochloropropenoic acid	X	X	X		X	X	X	Halonitromethanes				TWO TO			
trans-2,3-Bromochloropropenoic acid	X	X	x		X	×	X	Dibromonitromethane			X	X	X	X	X
2,3-Dibromopropanoic acid	X		X		X	X	X	Haloamides							
cis-2,3-Dibromopropenoic acid			X	X	X		X	Dichloroacetamide	X	X	X				
trans-2,3-Dibromopropenoic acid				X	X		X	Bromochloroacetamide	X	X					
3,3-Dibromopropenoic acid				X	X	X	X	Dibromoacetamide	X	X	X	X	X	X	X
Trichloropropenoic acid	X	X	X	X	X	X	X	Bromodichloroacetamide	X						
2-Bromo-3,3-dichloropropenoic acid	X	X	X	X	X	X	X	Dibromochloroacetamide	X	X	X				
(E)-3-Bromo-2,3-dichloropropenoic acid	X	X	X	X	X	X	X	Tribromoacetamide			X				
(Z)-3-Bromo-2,3-dichloropropenoic acid	X	X	X	X	X	X	X	Haloalcohols							
2,2-Dichlorobutanoic acid	X	X	X	X				2,2,2-Trichloroethanol			X				
cis-Bromobutenoic acid			X	X	X	X	X	1,1,1-Trichloropropanol	X		X	X			
trans-Bromobutenoic acid				X		X	x	Other halogenated DBPs							
2,2-Dichlorobutenoic acid					X			3-Chlorobenzeneacetonitrile			X				
2,3-Dibromobutenoic acid						X	X	2,6-Dichloro-4-methylphenol			X	X	X		
2-Chloro-3-methylbutanoic acid	X	X	X	X	X			2-Bromo-4-chlorophenol					X		
Chlorophenylacetic acid			X		X			Trichlorophenol	X	X	X	X	X		
3,5-Dibromobenzoic acid							X	Bromodichlorophenol	X	X		X	X		
Tribromopropenoic acid						X		Tribromophenol	x		X			X	
Halodiacids								2-Bromo-4-chloro-6-methylphenol		X	X	X	X		
cis-Bromobutenedioic acid	X	X	X	X	X	X	X	Dibromomethylphenol		X	X	1000	-		
trans-Bromobutenedioic acid		24	X	X	X	x	X	2,4-Dibromo-1-methoxybenzene			,,		Y	X	
cis-Dichlorobutenedioic acid			X	X		X		2.3.4-Trichlorobenzeneamine				Y	-0	X	×
trans-Dichlorobutenedioic acid			x	x		^		Dibromochloroaniline				^		x	^
cis-Bromochlorobutenedioic acid	v	v	X	x	v		v	2-Bromo-4-chloroanisole		v	x	x		•	
trans-Bromochlorobutenedioic acid	X	X	X	X	X		×	3,4,5-Tribromo-1 <i>H</i> -pyrazole		^	*	*		v	
	Α.		A	A.	*	. *								×	
cis-Dibromobutenedioic acid	×	X	^	X	A	*	X	2,6-Dibromo-4-nitrophenol 2,6-Dibromo-4-nitrobenzeneamine						*	- 63
(E)-2-Chloro-3-methylbutenedioic acid	X		X											X	X
(E)-2-Bromo-3-methylbutenedioic acid						X		Nonhalogenated DBPs/contaminants	23						
Haloaldehydes								Propionamide	X						
Dichloroacetaldehyde	X	X						Benzaldehyde	X	X	X	X	X	X	X
Bromochloroacetaldehyde			X	X	X			Benzoic acid methyl ester			X				
Dibromoacetaldehyde			X	X	X	X	X	Benzeneacetonitrile	X					X	
Trichloroacetaldehyde (chloral hydrate)	X	X	X	X	X			Phthalic acid	X		X	X			
Bromodichloroacetaldehyde	X	X	X	X				Diethylphthalate	X						
Dibromochloroacetaldehyde	X	X	X	X	X			Benzophenone					X		
Tribromoacetaldehyde	X	X	X	X	X			6.50							
3-Bromo-4-methoxybenzaldehyde		X	X	X	X	X	X								

<sup>«</sup> X » : indique que le sous-produit correspondant a été identifié dans l'échantillon.

La présence des sous-produits de chloration marqués en italique a été confirmée par l'analyse d'un étalon standard ; tous les autres sont à considérer comme tentative d'identification.

Dans la même étude, les tests de mutagenèse (sur souche TA10-S9) effectués sur des extraits d'eaux de piscine ont conduit à des réponses similaires à celles généralement mesurées avec des extraits d'eaux de distribution chlorées (≈ 1200 révertants/Litre équivalent d'eau).

# I.5.3. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DANS L'ATMOSPHERE DES PISCINES COUVERTES

En raison de leur grande volatilité et de leurs effets sur la santé des baigneurs et des maîtresnageurs, la trichloramine et les THM sont les sous-produits de chloration qui sont analysés dans les atmosphères des halls des piscines couvertes. La norme NF X 43-267 (juillet 2004) décrit une procédure de mise au point et de mise en œuvre de méthodes de prélèvement par pompage sur des tubes à adsorption et d'analyse d'agents chimiques de l'air. Cette norme a été élaborée en se basant sur le recueil « MétroPOL » (métrologie des polluants) qui rassemble les méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air mises au point notamment par l'INRS.

Les travaux réalisés par l'INRS (Hery *et al.*, 1995) ont montré que les concentrations moyennes en trichloramine (exprimées en équivalent NCl<sub>3</sub>) dans les atmosphères de 7 piscines classiques et de 5 centres ludiques ont été comprises entre 0,15 et 1,25 mg/m³ avec des concentrations qui pouvaient atteindre 2 mg/m³ dans des conditions extrêmes. Les concentrations les plus élevées ont été observées dans les centres de loisirs nautiques. Les facteurs qui favorisent les fortes concentrations en NCl<sub>3</sub> dans l'air sont multiples : une forte fréquentation, une température de l'eau élevée, l'agitation de l'eau (bassins à vagues, bains bouillonnants, ...), la ventilation des locaux. La trichloramine est le principal agent irritant oculaire et respiratoire présent dans l'air des piscines couvertes. L'INRS a proposé une valeur limite de confort de 0,5 mg/m³ (voire de 0,3 mg/m³) pour laquelle les personnes des piscines ne ressentent aucune gêne (Héry *et al.*, 1995).

La N,N-dichlorométhylamine, qui a été détectée dans l'eau par Weaver *et al.* (2009) peut également être présente dans l'atmosphère des piscines couvertes (Tableau I.18, Cimetière et De Laat, 2009) car c'est un composé très volatil. Les propriétés irritantes de ce sous-produit de chloration ne sont pas connues. Les contributions relatives de la N,N-dichlorométhylamine et de la trichloramine aux propriétés irritantes de l'atmosphère des piscines ne peuvent être estimées car la N,N-dichlorométhylamine n'a jamais été recherchée.

En ce qui concerne les THM, les teneurs en CHCl<sub>3</sub> dans l'air des piscines couvertes sont généralement de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de  $\mu g/m^3$  (OMS, 2006). Lahl *et al.* (1981) ont mesuré des concentrations moyennes en CHCl<sub>3</sub> comprises entre 37 et 241  $\mu g/m^3$  dans l'atmosphère de 8 piscines couvertes de Brême et montré que la concentration en CHCl<sub>3</sub> est beaucoup plus élevée juste au dessus de la surface de l'eau qu'à une hauteur de 2 m. Par ingestion, inhalation ou passage à travers la peau, les THM peuvent être présents dans l'air alvéolaire, le sang (OMS 2006) et dans l'urine des nageurs ou des maîtres-nageurs (Caro et Gallego, 2007).

Tableau I.18. Concentrations en DCMA mesurées dans l'eau et dans l'atmosphère d'une piscine couverte (Cimetière et De Laat, 2009).

Date de l'échantillonnage	C1 (24/02/2009) 15 – 19 h	C2 (23/04/2009) 16 – 20 h	C3 (17/05/2009) 17 h	C4 (22/05/2009) 17 h
Taux de renouvellement de l'air (air extrait/volume d'air total)	80 %	100 %	n.d.	n.d.
Fenêtres	Fermées	Ouvertes		
Fréquentation (baigneurs/jour)	744	1001	537	619
	Spa	Spa	Bassin 25 m	Bassin 25 m
Concentration en DCMA dans l'eau				
Temps de séjour hydraulique (jours)	$\approx 0.8$	$\approx 0.5$	10,0	10,0
Température (°C)	29	29	27	27
Chlore combiné (mg Cl <sub>2</sub> /L)	0,74	0,54	0,46	0,52
Chlore libre (mg Cl <sub>2</sub> /L)	2,56	1,82	2,45	1,91
рН	7,20	7,30	7,37	7,31
[DCMA] (nmol/L)	$150 \pm 20$	$110 \pm 5$	$88 \pm 1$	$112 \pm 1$
			$(232 \pm 2)*$	$(273 \pm 4)*$
$[DCMA] (\mu g/L)$	$15 \pm 2$	$11 \pm 0.5$	$8,8 \pm 0,1$	$11,2 \pm 0,1$
			$(23,2\pm0,2)$ *	$(27,3\pm0,4)$ *
[DCMA] (μéq Cl <sub>2</sub> /L)	$21,3 \pm 3,0$	$15,6 \pm 0,7$	$12,5 \pm 0,2$	$15,9 \pm 0,2$
			$(32,9 \pm 0,3)$	$(38,8 \pm 0,6)$ *
Concentration en DCMA dans l'atm	osphère des pisc	ines couvertes		
Volume d'air analysé (L)	356	412	n.d.	n.d.
[DCMA] ( $\mu$ mol/m <sup>3</sup> )	$0.7 \pm 0.3$	$0,16 \pm 0,02$	n.d.	n.d.
$[DCMA] (\mu g/m^3)$	$70 \pm 30$	$16 \pm 2$	n.d.	n.d.
[DCMA] théorique dans l'air	$2,0 \pm 0,3$	$1,48 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
(mg/m <sup>-3</sup> ) en équilibre avec [DCMA] dans l'eau**			$(3,1\pm 0,1)$	$(3,7 \pm 0,1)$

n.d.: valeur non déterminée

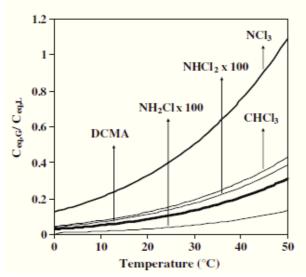
<sup>\*: [</sup>DCMA] mesuré après chloration de 72 heures avec 14 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  à 25 °C \*\*: valeurs calculées avec une constante de Henry  $\text{H}_{cc}$  = 0,135 à 30 °C

# I.6. STABILITE DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION EN MILIEU AQUEUX

Les concentrations en sous-produits de chloration dans les eaux de piscine dépendront de nombreux paramètres comme (Tableau I.19) :

- la vitesse et le rendement de formation à partir des différents précurseurs. Ces vitesses dépendent des concentrations en réactifs et des constantes cinétiques absolues de réaction du chlore sur les précurseurs,
- la vitesse de disparition des sous-produits de la phase aqueuse après leur formation. Cette diminution de la concentration peut résulter de divers phénomènes comme la volatilisation, l'hydrolyse, la photolyse, la réaction avec le chlore ainsi que la dilution par renouvellement de l'eau.

Les sous-produits de chloration très volatils comme la trichloramine, la N,N-dichlorométhylamine et le chloroforme (Figure I.18) peuvent passer en phase gazeuse et contaminer l'atmosphère des piscines couvertes.



**Figure I.18.** Comparaison de la volatilité des chloramines minérales (NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub>, NCl<sub>3</sub>), de la dichlorométhylamine (DCMA) et du chloroforme à diverses températures (Cimetière et De Laat, 2009).

Compte tenu de la température, du pH et du temps de séjour hydraulique de l'eau dans les bassins (6 à 10 jours), nous pouvons distinguer des sous-produits non hydrolysables (trihalométhanes, acides trichloroacétique et bromodichloroacétique...), peu hydrolysables (hydrate de chloral, dichloroacétonitrile, ...), et assez facilement hydrolysables (trichloro-1,1,1 propanone, trichloroacétonitrile, chlorure de cyanogène) (Zhang et Minear, 2002; Croué et Reckow, 1989; Glezer *et al.*, 1999).

Tableau I.19. Stabilité des sous-produits de chloration dans l'eau.

Composé Stabili		Eau pure	Présence de chlore libre. Photolyse			
Trihalométhanes		Très stables en milieu aqueux	·			
Chloroforme	***		Non photolysable à 254 nm			
Chorodibromométhane	***		Dose UV 50% 254 nm: 45 500 Jm <sup>-2</sup>			
Dibromochlorométhane	***		Dose UV 50% 254 nm : 8 700 Jm <sup>-2</sup>			
Bromoforme	***		Dose UV 50% 254 nm: 3 800 Jm <sup>-2</sup>			
Acides Haloaacétiques		L'hydrolyse donne des THM et du CO <sub>2</sub>				
Acide trichloroacétique	***	t <sub>50%</sub> à pH 7 et 30 °C : 530 jours				
Acide bromodichloroacétique	***	$t_{50\%}$ à pH 7 et 30 °C : 85 jours				
Acide dichlorobromoacétique	**	t <sub>50%</sub> à pH 7 et 30 °C : 22 jours				
Acide tribromoacétique	*	t <sub>50%</sub> à pH 7 et 30 °C : 5 jours				
Trihaloacétaldéhydes		L'hydrolyse donne des THM avec des rendements < 100 %				
Hydrate de chloral	**	t <sub>50%</sub> à pH 8 et 20 °C : 17,5 jours t <sub>50%</sub> à pH 8 et 35 °C : 2 jours				
Dichlorobromoacétaldéhyde	*	t <sub>50%</sub> à pH 7 et 22 °C : 4jours				
Dibromochloroacétaldéhyde	*	$t_{50\%}$ à pH 7 et 22 °C : 3 jours				
Tribromoacétaldéhyde	*	t <sub>50%</sub> à pH 7 et 22 °C : 1 jour				
Trichloroacétonitrile	*	Formation de chloroacétamides t <sub>50%</sub> 1,3 h à pH 7,2 et 0,5h à pH 8,7.	Décomposition accélérée en acétamides en présence de chlore libre			
Dichloroacétonitrile	*	Formation de chloroacétamides t <sub>50%</sub> 34 h à pH 8,7	Décomposition accélérée en présence de chlore libre			
Trichloro-1,1,1 propanone	*	Hydrolyse pour donner CHCl <sub>3</sub> t <sub>50%</sub> 84 h à pH 7, 8,4 h à pH 8 et 20 °C				
Chlorure de cyanogène	*	Hydrolyse lente en cyanate t <sub>50%</sub> 63 h à pH 7 et 30°C t <sub>50%</sub> 26 h à pH 8 et 30°C	Pas stable en présence de chlore libre (oxydation en CNO <sup>-</sup> ).			
Chloropicrine	*	t <sub>50%</sub> 19 h à pH 6 – 8,5 à 20°C				

<sup>\*\*\* :</sup> Très stables

<sup>\*\* :</sup> Moyennement stables \* : Très peu stables

# I.7. ALTERNATIVES DE TRAITEMENT

Bien que le chlore rassemble beaucoup de qualités, tel que son pouvoir biocide puissant, et son pouvoir rémanent, son utilisation présente cependant un inconvénient majeur lié à la formation des sous-produits qui peuvent être irritants, tels que les chloramines.

La monochloramine et la dichloramine restent en solution dans l'eau, tandis que la trichloramine se retrouve essentiellement dans l'atmosphère des bassins vu sa grande volatilité. Au-delà d'une concentration de 0,5 mg/m³ (Héry *et al.*, 1994 et Gagnaire *et al.*, 1994) la trichloramine serait responsable, non seulement, d'irritations au niveau des yeux, du pharynx, du nez, mais aussi des voies respiratoires. Ce composé est également suspecté d'être lié à l'apparition de problèmes de santé.

D'autres sous-produits de chloration sont volatils et susceptibles de se trouver dans l'atmosphère des bassins tels que les THM. Ils sont suspectés depuis longtemps d'être cancérogènes.

Pour limiter la formation de ces sous-produits, il va donc falloir réduire les apports de matières organiques dans le bassin. L'hygiène des baigneurs est particulièrement importante. Il est indispensable d'inculquer aux usagers les règles élémentaires d'hygiène (douche savonnée avant la baignade, passage aux WC, ...). Mais une bonne hygiène des usagers ne suffira pas à elle seule à résoudre le problème des chloramines, THM, et autres sous-produits.

Un traitement physique pour l'élimination des sous-produits de chloration volatils formés dans l'eau peut être mis en œuvre (exemple : le strippage).

Une autre approche consiste à l'adjonction à la chloration d'un autre procédé complémentaire de traitement. Il existe plusieurs systèmes présentant des degrés de complexité, et de coût très variables ; entre autres, nous citons :

- l'ajout de charbon actif au niveau des filtres,
- l'installation d'un déchloraminateur UV,
- l'installation d'une rampe de dégazage au niveau du bac tampon ou bien d'une tour de stripping,
- l'installation d'un ozoneur ...

## I.7.1. STRIPPAGE DANS LE BAC TAMPON

Le strippage des composés volatils contenus dans l'eau, par un courant d'air traversant le courant d'eau, repose sur le phénomène d'équilibre thermodynamique. Cette notion d'équilibre thermodynamique permet de décrire comment plusieurs constituants se répartissent entre un liquide et une vapeur, si le temps de contact et le mélange entre les deux phases sont suffisants pour atteindre un état stationnaire. Aucune réaction chimique n'est mise en jeu pendant le strippage, il n'y a pas de perte de la qualité de l'eau.

Dans le cadre d'une étude réalisée par l'INRS, Gérardin *et al.*, (2001) ont comparé la performance de plusieurs systèmes de strippage appliqués à un bac tampon type (Figure I.19). Il s'est avéré que dans leurs conditions de travail, les performances des quatre systèmes étaient assez similaires, et leurs efficacités élevées (de 75 à 99%).

Les systèmes avec le gaz en phase continue (système de cascade, et système de répartition de l'eau en pluie) sont de conception très simple et leurs coûts d'investissement et de fonctionnement réduits. Les systèmes avec le liquide en phase continue (tube perforé en fond du bac, et système Venturi) ont des performances très proches de celles d'un étage d'échange parfait (efficacité supérieure à 99 %), quelle que soit leur plage de fonctionnement. Mais les technologies de diffusion du gaz dans un liquide sont plus complexes que pour un strippage avec le gaz en phase continue. L'investissement et le coût de fonctionnement de ces ensembles sont donc plus élevés.

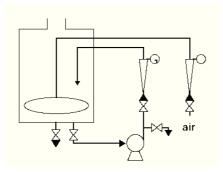


Figure I.19a. Soufflage par fond de bac.

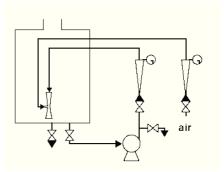


Figure I.19b. Venturi.

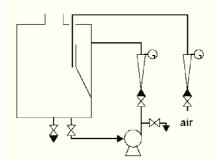


Figure I.19c. Cascade.

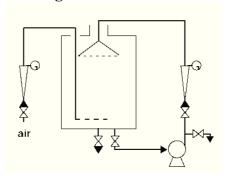


Figure I.19d. Arrivée en pluie.

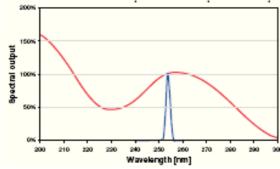
Figure I.19. Différents systèmes de strippage au niveau du bac tampon.

Les établissements qui disposent d'installations de strippage sont, pour la plupart, un bac tampon équipé d'un système de cascade. Plusieurs adaptations de ces bacs tampons (tour de strippage, soufflage du gaz au fond du bac tampon, strippage à l'aide du système Venturi) permettent d'améliorer de 20% les performances de strippage.

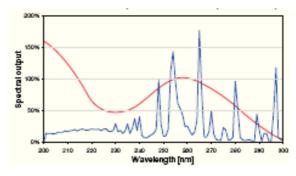
#### I.7.2. DECHLORAMINATEUR UV

Il existe deux types de lampes UV utilisées dans le domaine du traitement des eaux :

- des lampes à vapeur de mercure basse pression (BP) qui émettent un rayonnement quasi monochromatique à 253,7 nm (Figure I.20). Cette longueur d'onde est proche de la longueur d'onde d'absorption maximale de l'ADN (260 nm),
- des lampes à vapeur de mercure moyenne pression (MP) qui émettent un rayonnement polychromatique entre 200 et 800 nm mais seul le rayonnement émis entre 200 et 300 nm (spectre d'absorption de l'ADN) est efficace pour la désinfection (Figure I.21).



**Figure I.20.** Spectre d'émission dans l'UV d'une lampe BP et spectre d'absorption de l'ADN (De Laat *et al.*, 2008).



**Figure I.21.** Spectre d'émission dans l'UV d'une lampe MP et spectre d'absorption de l'ADN (De Laat *et al.*, 2008).

Les chloramines minérales (NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub> et NCl<sub>3</sub>) absorbent le rayonnement UV dans le domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 350 nm (Figure I.22 et Tableau I.20).

La monochloramine présente une bande large d'absorption à 244 nm. La dichloramine a deux bandes maximales d'absorption : une bande intense vers 205 nm et une autre moins intense vers 294 nm. La trichloramine présente une très intense bande d'absorption vers 205 nm et deux faibles bandes vers 260 et 337 nm. Par rapport aux deux autres chloramines, la trichloramine présente une forte absorption aux longueurs d'onde inférieures à 240-250 nm.

Le tableau I.20 donne les coefficients d'extinction molaire des chloramines.

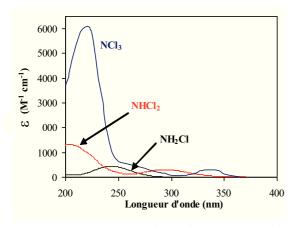


Figure I.	<b>22.</b> Compara	ison des	spectres	des
	chloramines	minéral	es.	

Composé	λ (nm)	ε (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Références
	244	457	Soulard <i>et al.</i> (1983)
NH <sub>2</sub> Cl	243	445	Qiang et Adams (2004)
			Gray et al., (1978)
	207	1700	Soulard <i>et al.</i> (1983)
NHCl <sub>2</sub>	294	280	Soulard et al. (1983)
NHC12	294	276	Hand et Margerum
			(1983)
	221	6100	Soulard et al. (1983)
NCl <sub>3</sub>	337	285	Soulard et al. (1983)
	294	160	Hand et Margerum
			(1983)

**Tableau I.20.** Caractéristiques des spectres UV des différentes chloramines minérales.

Ces données expliquent que ces composés peuvent être photolysés par irradiation UV. La comparaison des vitesses de photodécomposition indique que la trichloramine est plus rapidement dégradée que la mono et la dichloramine à des longueurs d'onde égales et inférieures à 254 nm (Ormeci *et al.*, 2005, Li et Blatchley, 2007 et 2009).

La mise en œuvre de la déchloramination UV avec des lampes basse et moyenne pression permet donc de diminuer la concentration en chlore combiné (dosé par la méthode DPD) à des valeurs généralement de l'ordre de 0,1 à 0,3 mg Cl<sub>2</sub>/L et inférieures à la valeur maximale autorisée de 0,6 mg Cl<sub>2</sub>/L. Par contre, aucune étude ne précise l'impact de l'irradiation UV sur les rendements de décompositions en mono, di et trichloramine en raison de la difficulté de mettre en œuvre en routine l'analyse sélective des chloramines.

Une étude menée à l'IC2MP et financée par l'ANSES, a montré que l'irradiation UV conduisait à une augmentation importante (+ 100 % environ) de la concentration en THM et en trichloro-1,1,1 propanone.

Le déchloraminateur UV est inséré dans la boucle de recirculation et de traitement de l'eau d'un bassin, entre le filtre et le point d'injection du désinfectant (Figure I.23). Cette disposition permet d'avoir à l'entrée du réacteur UV, une eau présentant une faible turbidité et une forte transmission des photons dans l'eau. L'injection du désinfectant en aval du réacteur UV permet aussi d'éviter une surconsommation de chlore ou d'eau de Javel due à la photolyse du chlore libre.

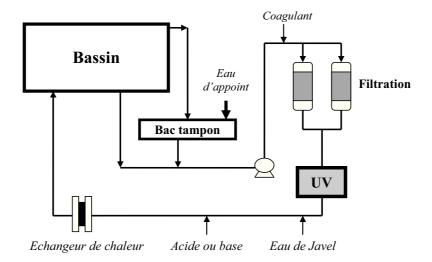


Figure I.23. Insertion d'un déchloraminateur UV dans le circuit hydraulique.

Une installation complète de déchloramination par irradiation UV comprend la chambre d'irradiation avec une ou plusieurs lampes UV basse ou moyenne pression (chacune placée dans une gaine de protection en quartz), un capteur permettant de contrôler en continu la dose UV reçue par l'eau, une armoire de commande et de contrôle et éventuellement un dispositif pour le nettoyage mécanique des gaines de protection et un capteur de température.

# I.7.3. OZONATION DES EAUX DE PISCINE

Il existe différents procédés de production d'ozone :

- L'ozone peut être produit en faisant passer un courant d'air comprimé, ou également d'oxygène, entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel alternative élevée. Afin d'éviter l'établissement d'un régime d'arc, l'une des électrodes ou parfois les deux sont recouvertes d'un diélectrique d'épaisseur uniforme réalisant une surface équipotentielle.

La quantité d'ozone produite dépend de plusieurs facteurs, comme les caractéristiques électriques de l'appareil, les caractéristiques du gaz utilisé, et la température de l'eau de refroidissement de l'appareil.

La production d'ozone suscite généralement un réchauffement important du système qui doit être refroidi par une circulation d'eau froide ; à basse température une plus grande quantité d'ozone est produite. Dans certains systèmes compacts, il n'y aurait pas besoin du système de refroidissement par eau.

- Les nouvelles générations de générateurs d'ozone brevetés utilisent des technologies de commutation électronique afin de créer une haute tension aux bornes d'une cellule de génération en céramique.

L'ozone est produit sous forme d'un fin filet de gaz, de forte concentration. La consommation électrique est peu élevée. Celle-ci est inférieure à 7 kW par kilogramme d'ozone produit.

L'ozone est utilisé depuis plus d'un siècle dans la désinfection de l'eau potable, et plus récemment pour le traitement des eaux de piscine, pour ses qualités de désinfectant, de bactéricide et de virulicide extrêmement efficaces. Il a une action très efficace contre les agents pathogènes, comme *Giarda*, *Cryptosporidium* et les légionelles. L'ozone est un agent oxydant puissant qui a une courte durée de vie, il se dégrade facilement en oxygène.

La décomposition de l'ozone dans l'eau, conduit à la formation d'espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles (\*OH) et les radicaux hydroperoxydes ( $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ ). Le principe d'action de l'ozone sera détaillé dans le chapitre IV.

L'arrêté du 07 avril 1981 fixe que l'ozonation doit être faite en dehors des bassins. L'eau doit contenir une concentration résiduelle en ozone minimale de 0,4 mg/L pendant au moins 4 minutes, entre le point d'injection de l'ozone et le dispositif de destruction de l'ozone. Après élimination du résiduel d'ozone, il est nécessaire de rajouter un désinfectant rémanent autorisé compatible comme le chlore gazeux ou l'hypochlorite de sodium.

L'ozone étant très irritant pour les voies respiratoires, il doit être éliminé de l'eau avant son retour dans le bassin. Etant plus dense que l'air, il stagne à la surface de l'eau où les nageurs respirent. Il est donc nécessaire de dégazer l'eau avant son arrivée dans le bassin où il ne doit plus y avoir d'ozone dans l'eau (Figure I.24).

Il existe plusieurs systèmes de dégazage : une chute d'eau en escalier, un écoulement à lame mince, une bonne aération de l'eau, ou un traitement aux UV qui détruit les molécules d'ozone (nécessite un temps d'irradiation suffisant). Un filtre à charbon actif peut également décomposer l'ozone. Le charbon doit être remplacé assez régulièrement.

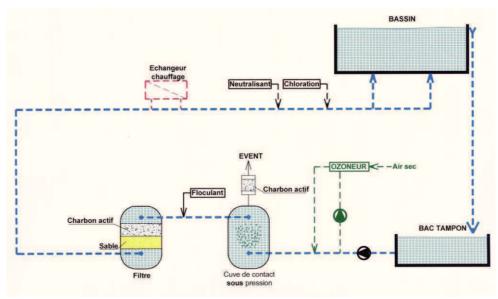


Figure I.24. Schéma conventionnel de traitement à l'ozone (Ethis, 2008).

# CHAPITRE II ETUDE DE LA REACTIVITE DU CHLORE VIS-A-VIS DE L'UREE

CHAPITRE II. ETUDE DE LA REACTIVITE DU CHLORE VIS-A-VIS DE L'UREE	44
II.1. Introduction	44
II.2. MATERIELS ET METHODES	45
II.2.1. Preparation des solutions	45
II.2.2. CONDITIONS DE CHLORATION	
II.2.3. CONDITIONS DE PRELEVEMENT ET DE STOCKAGE DES ECHANTILLONS	45
II.2.4. Methodes analytiques	46
II.2.4.1. Dosage du chlore	
a) lodométrie	46
b) Méthode spectrométrique à la DPD	46
c) Méthode titrimétrique à la DPD/FAS	47
d) Dosage du chlore libre et combiné – Méthode de terrain	
II.2.4.2. Dosage du carbone organique et de l'azote total	
II.2.4.3. Dosage de l'urée	
II.2.4.4. Analyse des ions chlorate et nitrate par chromatographie ionique	
II.2.4.5. Autres méthodes analytiques	
II.3. RESULTATS ET DISCUSSION	51
II.3.1. CONCENTRATIONS EN UREE RETROUVEES DANS LES EAUX DES PISCINES	
II.3.1.1. pH, chlore libre et chlore combiné	
II.3.1.2. TAC	
II.3.1.3. Concentration en carbone organique	
II.3.1.4. Concentrations en azote total et en nitrate	
II.3.1.5. Concentrations moyennes en urée	
II.3.1.6. Autres paramètres	
II.3.2. ETUDE DE LA STABILITE DE L'UREE DANS LES EAUX DE PISCINE	
II.3.2.1. Evolution de la concentration en urée dans l'eau d'un spa	
II.3.2.2. Stabilité de l'urée dans une eau de piscine	
II.3.3. ETUDE DE LA REACTIVITE DU CHLORE SUR L'UREE (EN TAMPON PHOSPHATE)	
II.3.3.2. Etude spectrophotométrique	
II.3.3.3. Demandes en chlore de l'urée à pH 7,4 ± 0,2 (milieu concentré)	
II.3.3.4. Influence du pH (milieu concentré)	
II.3.3.5. Suivi de la dégradation de l'urée (milieu concentré)	
II.3.3.6. Influence de la concentration initiale des réactifs sur la cinétique de la réaction	
II.4. CONCLUSIONS	70

# CHAPITRE II. ETUDE DE LA REACTIVITE DU CHLORE VIS-A-VIS DE L'UREE

# II.1. INTRODUCTION

L'urée ( $H_2NCONH_2$ ) est un produit final du métabolisme des protéines et est le principal composé azoté introduit dans les piscines par les baigneurs ( $\approx 0.8$ -1.5 g d'urée/baigneur) car l'urée est le constituant majoritaire de l'urine ( $\approx 20$  g urée/L,  $\approx 84$  % de l'azote total de l'urine, rapport OMS 2006). L'urée peut aussi provenir de la sueur libérée par les baigneurs (100 à 1000 mL/baigneur,  $\approx 1.5$  g urée/L,  $\approx 68$  % de l'azote total de la sueur, rapport OMS 2006) mais également d'un relargage par la peau des baigneurs car les concentrations en urée dans la couche superficielle de la peau sont de l'ordre de 8 µg par cm² de peau (Jacobi, 1971).

La réactivité du chlore sur l'urée n'est pas bien documentée. De Laat *et al.* (1982) ont mesuré une demande en chlore de 3,8 moles de  $\text{Cl}_2/\text{mole}$  d'urée après 15 h de réaction à 20 °C et à pH = 7,0  $\pm$  0,1; ([Urée] $_0$  = 0,1 mM ; [Cl $_2$ ] $_0$  = 2 mM). Besse *et al.* (1985) et Seux (1988) ont montré que la chloration de l'urée à une dose de 5 moles de  $\text{Cl}_2/\text{mole}$  d'urée à pH = 4,5  $\pm$  1,0 conduit à une minéralisation complète du carbone organique en  $\text{CO}_2$  et à la production de quantités équivalentes de dichloramine et de trichloramine :

$$H_2NCONH_2 \xrightarrow{Chlore} Cl_2NCONCl_2 \xrightarrow{Chlore} CO_2 + NHCl_2 + NCl_3$$

A pH  $\approx$  7,5, Besse *et al.* (1985) et Seux (1988) ont obtenu une minéralisation complète de l'urée en  $CO_2$  et en chloramines à une dose de chlore de 4 moles  $Cl_2$ /mole d'urée. Des traces de nitrite ont aussi été détectées aux fortes concentrations de chlore. La présence d'ions nitrite est cependant étonnante car les ions nitrite sont très rapidement oxydés par le chlore.

Les chloramines volatiles comme la trichloramine sont responsables de l'odeur caractéristique de chlore dans les piscines couvertes et de problèmes d'irritations des yeux et des voies respiratoires supérieures pour le personnel et les usagers (Héry *et al.*, 1995). L'exposition des jeunes enfants à la trichoramine peut aussi affecter la perméabilité de l'épithélium pulmonaire et augmenter le risque de développement d'asthme (Bernard *et al.*, 2003).

Comme la réactivité du chlore sur l'urée est encore très mal connue et comme l'urée est considérée comme étant le principal précurseur de chloramines durant la chloration des eaux de piscine, ce travail a eu pour but de mieux comprendre les réactions du chlore sur l'urée. Nous avons ainsi dans un premier temps, récupéré plusieurs échantillons d'eaux de piscine et dosé l'urée, le COT et le NT, ainsi que mesuré les paramètres physico-chimiques de l'eau. Dans un deuxième temps, nous avons chloré des solutions assez concentrées d'urée (1 mM) afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la demande en chlore et de suivre les évolutions du carbone organique et de l'azote. Dans un dernier temps, des solutions diluées d'urée ont été chlorées afin d'évaluer la stabilité de l'urée en présence de chlore libre dans les conditions proches des conditions réelles ([Urée] $_0 = 50$   $_{\mu}$ M; [Chlore] $_0 = 25 - 50$   $_{\mu}$ M).

## II.2. MATERIELS ET METHODES

#### II.2.1. PREPARATION DES SOLUTIONS

Toutes les solutions d'urée ont été préparées dans de l'eau purifiée fournie par un système Millipore. Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique (Tableau II.1).

Tableau II.1. Produits chimiques utilisés.

Produit	Fournisseur
Hypochlorite de sodium (NaOCl, 13% massique : ≈ 2 M)	Acros Organics
Chlorure d'ammonium (NH <sub>4</sub> Cl)	Fisher Scientific
Urée (pureté : 99%)	Acros Organics
Hydroxyde de sodium (NaOH, microperles)	Acros Organics
Iodure de potassium (KI, briquettes)	Acros Organics
Solution de thiosulfate de sodium 1 M (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Riedel de Haen
Chlorure de sodium (NaCl)	Fisher Scientific
DPD	Acros Organics
2,3-Butanedione monoxime (Diacetyl monoxime) 98 % (100 g)	Acros Organics
Thiosemicarbazide (Hydrazinecarbothioamide) 99 % (100 g)	Acros Organics

Les solutions mères de chlore libre (100 à 500 mM) ont été préparées à partir d'une solution d'hypochlorite de sodium de concentration approximative 2 M. Le pH des solutions mères a ensuite été ajusté à pH  $\approx$  9 par de l'acide chlorhydrique. La concentration exacte en chlore libre a été déterminée par dosage iodométrique.

Une solution mère de tampon phosphate ([Phosphates]<sub>Total</sub> = 100 mM) a été préparée en dissolvant du KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (38,7 mM) et du Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (61,3 mM) dans l'eau purifiée. Après dilution, le pH d'une solution tampon phosphate à 10 mM est égal à  $7.21 \pm 0.02$ .

Les solutions mères d'urée (100 mM) ont été préparées tous les mois et stockées à 4 °C.

Les solutions de thiosulfate de sodium 0,01 et 0,1 M (utilisées pour le dosage iodométrique) sont obtenues en diluant une solution mère 0,5 M préparée à partir de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 H<sub>2</sub>O.

#### II.2.2. CONDITIONS DE CHLORATION

La chloration de l'urée a été effectuée en tampon phosphate ([Phosphates] = 5 ou 10 mM) avec des solutions d'urée de concentration variant de 10  $\mu$ M à 10 mM, et en utilisant des taux de chloration compris entre 1 à 15 moles de chlore par mole d'urée. Pour certaines expériences, le pH a été modifié par addition de soude ou d'acide chlorhydrique. La température des solutions a été de 25,0  $\pm$  0,5 °C en plaçant les flacons dans un bain-marie ou dans une armoire thermostatée à 25,0  $\pm$  0,5 °C.

#### II.2.3. CONDITIONS DE PRELEVEMENT ET DE STOCKAGE DES ECHANTILLONS

Une campagne d'échantillonnage d'eaux de piscine a été effectuée auprès d'une vingtaine de piscines dans la Vienne et ses environs.

Les prélèvements d'eau ont été effectués aux mêmes emplacements que le prélèvement effectué par les techniciens sanitaires chargés du contrôle sanitaire. Les prélèvements d'eau ont été effectués à une distance de 50 cm environ du bord de la piscine et en prélevant à 30 cm environ sous la surface de l'eau. Aussitôt le prélèvement fait, les analyses de chlore libre et combiné ont été effectuées et les différents flacons conditionnés pour chaque type d'analyses ont été ensuite remplis et stockés dans une glacière (Tableau II.2).

Tableau II.2. Conditionnement des échantillons.

Urée	Flaconnage		1 flacon en polypropylène (100 mL) remplis à ras bord		
	Conditionnement a prélèvement	ıu	Par flacon : $+ 2$ gouttes (60 $\mu$ L) de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5 H <sub>2</sub> O à 46 g/L $+ 2$ gouttes d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré.		
COT, NT, TAC,	Flaconnage		1 flacon en polypropylène (500 mL)		
nitrates, K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>	Conditionnement au		Par flacon:		
	prélèvement		Ne rien ajouter		

Dès leur arrivée au laboratoire, les échantillons ont été stockés à 4 °C. Les analyses physicochimiques ont été effectuées la plupart du temps dans un délai de 48 heures à 72 heures et dans certains cas, dans un délai maximum de 7 jours après l'arrivée des échantillons au laboratoire.

# II.2.4. METHODES ANALYTIQUES

# II.2.4.1. Dosage du chlore

Le dosage du chlore dans les solutions mères et filles de chlore a été réalisé par iodométrie. Les solutions diluées ont été dosées par la méthode spectrophotométrique à la DPD ou bien par la méthode titrimétrique à la DPD/FAS.

Sur le terrain, le chlore a été dosé à l'aide d'un spectrophotomètre portable : le Palintest spectrophotometer 7500.

## a) Iodométrie

En milieu acide, le chlore oxyde I à l'état de I<sub>2</sub> qui est solubilisé sous forme de I<sub>3</sub> en présence d'un excès de I . I<sub>2</sub> (ou I<sub>3</sub>) formé est dosé par du thiosulfate de sodium en présence du thiodène. Le dosage du chlore est effectué en introduisant successivement dans un erlenmeyer :

- 100 mL d'eau purifiée,
- 5 mL d'acide acétique,
- 1 g de KI en poudre,
- V<sub>E</sub> mL d'échantillon.

Vers la fin du dosage, un indicateur coloré, l'iodex ou thiodène, est ajouté pour mieux visualiser le point d'équivalence (virage du bleu à l'incolore au lieu du jaune pâle à l'incolore).

[Chlore total] (en mol/L) = 
$$\frac{N_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}}{2 \times V_{E}}$$

où V<sub>E</sub>: Volume d'échantillon à doser (mL),

NNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: titre de la solution de thiosulfate de sodium (0,01 ou 0,1 N),

VNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Volume de thiosulfate versé (mL).

#### b) Méthode spectrométrique à la DPD

Pour des concentrations comprises entre 0,4 et 70  $\mu$ M de chlore, le chlore est dosé par la méthode colorimétrique à la N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD) (méthode AFNOR n° 90-037). Cette méthode est basée sur la réaction directe du chlore avec la DPD et la mesure, à un pH compris entre 6,2 à 6,5, de l'intensité de la couleur du composé rouge formé à la longueur d'onde de 510 nm.

Le dosage du chlore libre est effectué en introduisant successivement dans un pilulier :

- 250  $\mu$ L de solution tampon phosphate (pH = 6,5),
- 250 μL du réactif à la DPD (1,1 g/L),
- 5 mL de la solution à doser,

L'absorbance de la solution est mesurée rapidement.

## c) Méthode titrimétrique à la DPD/FAS

Cette méthode permet de doser le chlore libre et les différentes espèces du chlore combiné séparément. En présence d'oxydant, et à pH compris entre 6,2 et 6,5, la N,N-diéthyl-p-phenylènediamine (DPD) s'oxyde en un radical semi-quinonique, qui peut également être dosé par volumétrie en utilisant un réducteur, le réactif sulfate de fer et d'ammonium (FAS).

En absence d'ions iodure dans la solution, le chlore libre réagit instantanément avec la DPD et forme un composé rose. L'ajout d'une petite quantité d'iodure catalyse la réaction de la DPD avec la monochloramine pour former le composé coloré, alors que l'excès d'iodure provoque une réponse rapide de la dichloramine. En présence d'un excès d'iodure, une part de la trichloramine répond avec la dichloramine et une autre part avec le chlore libre. Une étape supplémentaire consiste à ajouter de l'iodure avant d'ajouter la DPD afin d'estimer la part de la trichloramine qui répond avec le chlore libre (Standard Method 4500-Cl F).

# d) Dosage du chlore libre et combiné – Méthode de terrain

L'analyse du chlore total et du chlore combiné a été réalisée sur site par la méthode colorimétrique à la DPD par dissolution de pastilles pour l'analyse du chlore libre (DPD1) et du chlore total (DPD3). La lecture (0,01-5,00 mg/L) est effectuée sur un spectrophomètre portable (Palintest spectrophotometer 7500), ce système permet par ailleurs la mesure du chlore libre et du chlore combiné sur site. La précision de mesure a été estimée à  $\pm$  0,05 mg Cl<sub>2</sub>/L (moyenne de 2 à 3 analyses).

# II.2.4.2. Dosage du carbone organique et de l'azote total

Les analyses du CT (carbone total), du COT (carbone organique total) et du NT (azote total) ont été réalisées sur des échantillons d'eau stockés à 4 °C dans des flacons en verre. Les analyses ont été réalisées sur un COTmètre à combustion catalytique SHIMADZU (TOC- $V_{CSH}$ ) équipé d'un passeur automatique (ASI-V) et d'un analyseur d'azote total (TNM-1). La mesure de la concentration en carbone total donne la somme des concentrations en ions carbonate, bicarbonate et en carbone organique total. Le COT a été mesuré après acidification à l'acide chlorhydrique et dégazage à l'azote. Toutes les analyses ont été effectuées en triplicat et la bonne calibration de l'appareil a aussi été contrôlée à l'aide d'étalons secondaires (solutions d'urée).

# II.2.4.3. Dosage de l'urée

Au cours de cette étude, nous avons voulu mesurer les concentrations en urée car les données qui concernent leurs concentrations dans les eaux de piscine sont très rares. Par ailleurs, l'urée est considérée comme étant un des principaux précurseurs de chlore combiné (di et trichloramine) lors de la chloration des eaux de piscine.

Une méthode colorimétrique directe (ne faisant pas intervenir une dégradation par voie enzymatique) a été utilisée au cours de cette étude pour doser l'urée dans les eaux de piscine. En effet, en milieu acide, l'urée réagit avec le diacétylmonoxime (butane-2,3-dione monoxime) pour former un composé coloré ayant une longueur d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{max} = 520$  nm (Figure II.1). Cette réaction est très sélective dans plusieurs types de matrices. Le thiosemicarbazide et le Fe(III) sont ajoutés au mélange pour stabiliser le produit et renforcer sa couleur.

(Francis *et al.*, 2002) **Pure II.1.** Structures proposées pour le(s) dérivé(s) color

**Figure II.1.** Structures proposées pour le(s) dérivé(s) coloré(s) (V) formé(s) par réaction de l'urée avec le diacétylmonoxime.

Plusieurs publications ont évoqué l'importance de la température sur le développement du composé coloré. Pour cela, une standardisation de la température et du temps de chauffage, ainsi que du refroidissement des échantillons sera nécessaire afin d'obtenir une bonne précision sur les mesures (Goeyens *et al.*, 1998).

Le protocole utilisé au cours de cette étude s'inspire de celui proposé par Cornell *et al.* (1998). On prépare d'abord les différentes solutions nécessaires au dosage.

**Solution d'acides** (acides sulfurique et phosphorique concentrés): Dans un erlenmeyer de 1000 mL, introduire environ 400 mL d'eau purifiée, puis sous agitation et successivement 300 mL d'acide sulfurique concentré ( $H_2SO_4$ , > 95 %) et 100 mL d'acide phosphorique concentré ( $H_3PO_4$ , 86,2%). Après refroidissement, compléter à 1000 mL. Cette solution est stable indéfiniment à température ambiante.

**Solution de thiosemicarbazide** : Dissoudre 0,6 g de thiosemicarbazide dans 100 mL d'eau purifiée dans une fiole jaugée. Cette solution est stable à température ambiante durant 6 mois à l'abri de la lumière (flacon ambré).

**Solution de diacétylmonoxime** : Dissoudre 3 g de diacétylmonoxime dans 100 mL d'eau purifiée dans une fiole jaugée. Cette solution est stable à température ambiante durant 6 mois à l'abri de la lumière (flacon ambré).

**Solution de FeCl<sub>3</sub>**: Préparer une 100 mL d'une solution de FeCl<sub>3</sub> à 30 g/L.

A partir de ces solutions, on prépare le mélange de réactifs comme indiqué ci-dessous. Comme ce mélange de différents réactifs n'est pas stable, il a été préparé juste avant chaque série d'analyses.

# Mélange de réactifs :

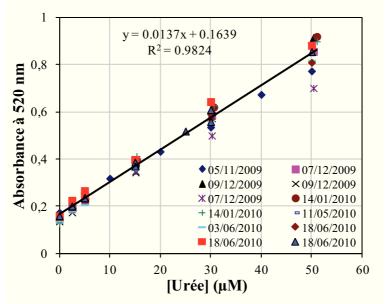
Dans un flacon ambré de 100 mL, introduire sous agitation :

- 5 mL de la solution de diacétylmonoxime,
- 5 mL de la solution de thiosemicarbazide,
- 19,5 mL d'eau purifiée,
- 60 mL de la solution d'acides concentrés,
- 0,5 mL de la solution de chlorure ferrique.

L'étalonnage a été réalisé avec des solutions étalons d'urée (concentrations comprises entre 0 et 100 µM).

Le dosage est effectué en introduisant successivement, dans des tubes à vis de 15 mL, 5 mL de solution étalon ou d'échantillon et 5 mL du mélange de réactifs. Les tubes sont bouchés, agités à l'aide d'un agitateur à tubes (Heidolph, Top-Mix), placés aussitôt dans un bloc chauffant à 100 °C (Hach DRB200). Après exactement 20,0 minutes de chauffage à 100 °C, les tubes sont placés dans un portoir et refroidis durant 3 minutes sous l'eau du robinet. La mesure de l'absorbance est effectuée à 520 nm.

Au cours de cette étude, une courbe d'étalonnage a dû être effectuée pour chaque série d'analyses (soit une courbe d'étalonnage par demi-journée d'analyses) car les droites d'étalonnage ne sont pas parfaitement reproductibles (Figure II.2).



**Figure II.2.** Exemples de droites d'étalonnage obtenues au cours de cette étude. (La droite représente la droite de régression linéaire obtenue en utilisant les points de toutes les courbes d'étalonnage effectuées).

Dans la gamme de concentrations étudiées  $(0 - 50 \mu \text{M soit } 0 - 3 \text{ mg urée/L})$ , les coordonnées de la droite d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration en urée) ont été les suivantes :

Pente moyenne de la droite d'étalonnage :  $13760 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , écart-type : 1300 ; mini : 10750 ; maxi : 15400 (n = 12 valeurs)

Ordonnée à l'origine : moyenne : 0,164 ; écart-type : 0,015 ; mini : 0,135 ; maxi : 0,183 (n=12 valeurs).

Pour chaque série de mesures, une courbe d'étalonnage a été effectuée, et les différentes concentrations en urée ont été déterminées en utilisant la méthode des ajouts dosés (ajout systématique de 2 ajouts dosés, en général, ajouts de + 10 et + 20  $\mu$ M ou de + 20 et + 40  $\mu$ M, pour chaque échantillon). En cas de mauvaise reproductibilité des résultats (différence entre les valeurs obtenues sans ajout dosé et avec les deux ajouts dosés supérieures à 15 %), l'échantillon a été analysé à nouveau dans une autre série de mesures. Cette méthode a permis d'obtenir des résultats reproductibles et la précision est estimée à  $\pm$  10 à 13 %.

# II.2.4.4. Analyse des ions chlorate et nitrate par chromatographie ionique

Les concentrations en ions chlorate et en nitrate ont été déterminées par chromatographie ionique (Dionex 4000) équipée d'une colonne (AS-19), d'un suppresseur électrochimique (ASR-4mm) et d'un détecteur conductimétrique. La soude ([NaOH] = 10 mM) a été utilisée comme éluant (débit

de 1 mL/min). Le volume d'injection adopté est de 500  $\mu$ L. Les limites de détection et de quantification sont respectivement de 30 et 100  $\mu$ g/L pour les deux composés.

# II.2.4.5. Autres méthodes analytiques

Sur site, le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre de terrain WTW et la conductivité, en laboratoire, à l'aide d'un conductimètre Radiometer et les valeurs de conductivité ont été ramenées à 25 °C.

En laboratoire, lors de la préparation des solutions ou pendant les réactions, la mesure du pH a été faite avec un pH-mètre MeterLab PHM 210, calibré avec des solutions étalons à pH 4, 7 et 10.

Le titre alcalimétrique complet (TAC) des échantillons d'eau a été mesuré par un dosage acido-basique selon la norme AFNOR NF T 90-036.

Les ions sodium et potassium contenus dans les eaux de piscine ont été dosés par spectrométrie de flamme (Sherwood Model 410 Flame Photometer). La calibration a été réalisée à l'aide de solutions étalons de sodium (0-10 mg Na/L) et de potassium (0-10 mg K/L) préparées à partir de solutions étalons de chlorure de sodium et de chlorure de potassium dans de l'eau purifiée. Pour des teneurs supérieures à 10 mg/L, les eaux ont été diluées de manière à avoir des concentrations comprises entre 4 et 10 mg/L. La précision des concentrations a été estimée à  $\pm 0.1 \text{ mg/L}$  en Na ou en K.

Le tracé des spectres UV ainsi que la mesure de l'absorbance des solutions ont été obtenus avec un spectrophotomètre UV/visible Varian Cary 50 avec des cuves en quartz de trajet optique variant de 0,5 à 5 cm.

# II.3. RESULTATS ET DISCUSSION

## II.3.1. CONCENTRATIONS EN UREE RETROUVEES DANS LES EAUX DES PISCINES

Nous présenterons ici les valeurs moyennes des concentrations obtenues au cours de cette étude et nous discuterons des résultats obtenus pour chaque paramètre.

Le tableau II.3 présente les valeurs moyennes des concentrations obtenues pour les paramètres physico-chimiques, mesurées dans l'eau alimentant les bassins et dans l'eau des bassins.

Avant de commenter les résultats, nous devons signaler que le nombre maximal de valeurs disponibles (n) pour les eaux de piscine est de 37 et que certaines analyses n'ont pas pu être effectuées sur tous les échantillons d'eau du réseau alimentant les bassins (eau d'appoint) (n < 37, Tableau II.3).

# II.3.1.1. pH, chlore libre et chlore combiné

L'examen du tableau II.3 nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- le pH moyen des eaux de piscine est de 7,4 ( $\pm$  0,2), avec 3 cas de non-conformité (sur 37 valeurs) : valeurs supérieures à pH > 7,7 (valeurs entre 7,7 et 8).
- les concentrations moyennes en chlore libre et en chlore libre actif ont été respectivement de 1,9 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  et 1,2 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$ , avec 7 cas de non-conformité (sur 36 valeurs) en raison de valeurs supérieures à 1,4 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  (entre 1,42 et 3,4 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$ ).
- la concentration moyenne en chlore combiné est de 0,40 mg/L ( $\pm$  0,18) avec 6 cas de non-conformité (sur 36 valeurs) : concentrations supérieures à 0,6 mg Cl<sub>2</sub>/L (entre 0,6 et 0,9 mg Cl<sub>2</sub>/L).

#### II.3.1.2. TAC

Le TAC moyen des eaux a été de 6,3 °f. Le TAC de l'eau est parfois très faible (valeurs proches de 1 à 3 °f) et dans ce cas, le pouvoir tampon de l'eau est très faible.

# II.3.1.3. Concentration en carbone organique

En ce qui concerne les autres paramètres intéressants pour cette étude, nous noterons une concentration moyenne en Carbone Organique Total de 4,7 mg C/L. Cette valeur est légèrement surestimée car certains établissements utilisent, sans nous l'avoir (clairement) précisé lors des prélèvements, un stabilisant en plus du chlore gazeux ou de l'eau de Javel pour désinfecter leurs eaux de piscine. Comme le COT-mètre utilisé au cours de notre étude comprend une oxydation de la matière organique par voie thermique, la présence de stabilisant (à base d'acide isocyanurique) interfère positivement sur la valeur du COT et de l'azote total. Si nous ne tenons pas compte des valeurs de COT obtenues à partir des bassins traités avec du stabilisant, la valeur moyenne de la concentration en COT est alors égale à 3,1 mg C/L ( $\pm$  1,1; n = 27 valeurs, Tableau II.3).

**Tableau II.3.** Valeurs moyennes, nombre de valeurs (*n*) valeurs minimales et maximales obtenues pour les paramètres physico-chimiques.

	Unité	Moyenne	n	Ecart- type	Mini	Maxi
Eau d'alimentation (eau d'	appoint)			V 1		
pH		7,74	24	0,22	7,40	8,10
Conductivité à 25°C	μS/cm	538	34	142	285	678
TAC	méq/L	4,34	33	1,74	1,64	6,24
TAC	°f	21,7	33	8,7	8,2	31,2
Potassium	mg/L	2,6	34	1,6	0,8	8,5
Sodium	mg/L	24,6	34	25,1	8,1	100,0
Chlorure	mg/L	23,0	34	6,7	15,0	39,9
COT	mg C/L	1,06	6	0,46	0,51	1,57
Azote total	mg N/L	4,17	6	2,68	2,53	9,49
Nitrate	mg/L	18,5	11	10,6	7,8	41,0
Eau de piscine		•		•	,	•
pH		7,45	37	0,20	7,00	7,96
Chlore libre	mg Cl <sub>2</sub> /L	1,90	36	0,73	0,74	4,40
Chlore total	mg Cl <sub>2</sub> /L	2,31	36	0,67	1,30	4,60
Chlore libre actif	mg Cl <sub>2</sub> /L	1,24	36	0,47	0,60	3,40
Chlore combiné	mg Cl <sub>2</sub> /L	0,40	36	0,18	0,10	0,86
Conductivité à 25°C	μS/cm	710	34	236	372	1190
Carbone total	mg C/L	18,86	37	10,11	4,58	43,29
Carbone orga. total (COT)	mg C/L	4,68	37	3,07	1,59	13,09
Carbone orga. total (COT) *	mg C/L	3,12	27	1,09	1,59	5,88
Azote total (TN)	mg N/L	6,89	37	3,79	0,65	15,05
TAC	méq/L	1,23	37	0,79	0,19	3,28
TAC	°f	6,3	36	3,9	1,0	16,4
Potassium	mg/L	3,89	35	1,53	2,60	9,00
Sodium	mg/L	31,9	35	29,8	10,9	116,8
Chlorure	mg/L	110,1	35	83,3	32,4	330,2
Nitrate	mg/L	22,5	37	14,4	1,7	51,9
Nitrate	mg N/L	5,1	37	3,2	0,4	11,7
Chlorate	mg/L	1,29	36	1,70	0,02	5,71
Urée	mg/L	1,23	32	0,95	0,30	3,67
Urée (mg C/L)	mg C/L	0,25	32	0,19	0,06	0,73
$C_{Ur\acute{e}e}/COT$ *	%	5,87	22	2,25	1,99	9,79
Urée (mg N/L)	mg N/L	0,57	32	0,44	0,14	2,02
N <sub>Urée</sub> /N <sub>total</sub> *	%	8,5	21	5,3	2,2	18,6
$N_{Nitrate}/N_{total}$ *	%	92,8	21	8,6	82,4	113,0
$(N_{Nitrate} + N_{Ur\acute{e}e})/N_{total}$		101,3	21	7,3	87,7	115,3

<sup>\*</sup>: en ne tenant pas compte des bassins traités avec un stabilisant et des eaux contenant une teneur en azote total inférieure à 2 mg N/L.

#### II.3.1.4. Concentrations en azote total et en nitrate

La concentration moyenne en azote total dans les eaux de piscine est de 6,9 mg N/L et les concentrations varient dans un domaine très large de valeurs (de 0,65 à 15 mg N/L). Ce large domaine de concentrations s'explique par les fortes différences de concentrations en nitrates dans les eaux d'appoint ainsi que par la présence de stabilisant dans certaines eaux de piscine.

En ce qui concerne les ions nitrate, la concentration moyenne dans les eaux de piscine varie entre 2 et 52 mg/L, et la grande majorité des ions nitrate est apportée par les eaux d'appoint.

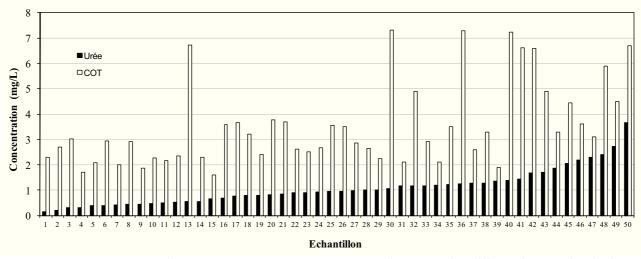
La concentration en urée varie entre 0,3 et 4,3 mg/L avec une valeur moyenne de 1,2 mg/L (s.d. = 0,95 pour n = 32). Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que les valeurs qui ont été publiées dans la littérature (De Laat *et al.*, 2011).

En ne tenant pas compte des eaux de piscine contenant du stabilisant et des deux eaux de piscine possédant une très faible teneur en azote total (< 2 mg N/L) en raison des incertitudes de mesures sur les faibles concentrations en azote total et en nitrates, les contributions moyennes des ions nitrate et de l'urée au paramètre azote total sont respectivement de l'ordre de 90 % et 10 % (calcul fait sur 21 valeurs). La contribution de l'urée au paramètre COT est comprise entre 2 et 10 % avec une valeur moyenne de l'ordre de 6 %.

# II.3.1.5. Concentrations moyennes en urée

Les tableaux II.4 et II.5 ainsi que la figure II.3 montrent les concentrations en urée mesurées dans 50 échantillons d'eaux de piscine prélevés dans 17 piscines publiques couvertes de la Vienne (37 échantillons du tableau II.3 et 13 échantillons supplémentaires dont les autres paramètres n'ont pas été mesurés).

Toutes ces piscines sont traitées au chlore gazeux ou à l'hypochlorite de sodium sans utilisation de stabilisants. Les concentrations en urée mesurées se situent entre 0,14 et 3,7 mg/L et sont donc dans le même ordre de grandeur que les concentrations mesurées par Jäggli (1995) et Abidi *et al.* (2001). La concentration moyenne en urée est de 1,08 mg/L (± 0,7) et en COT de 3,5 mg C/L (± 1,6) (Tableau II.4).



**Figure II.3.** Concentrations en urée et en COT mesurées dans 50 échantillons d'eaux de piscine (Valeurs reportées dans le tableau II.4).

Près de 80 % des valeurs en urée sont comprises entre 0,5 et 1,5 mg/L et 12 % de ces valeurs sont supérieures à 2,0 mg/L (Figure II.4a). 80% des valeurs en COT sont comprises entre 1,5 et 4 mg C/L (Figure II.4b). La contribution moyenne de l'urée dans le paramètre COT est de 6,35%

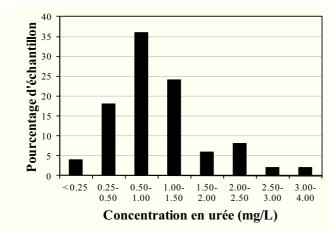
(Tableau II.4), et pour 65% des échantillons, la contribution de l'urée dans le paramètre COT se situe entre 3 et 9 % (Figure II.4c).

**Tableau II.4.** Concentrations en urée et en COT mesurées dans 50 échantillons d'eau de piscines prélevés dans 17 piscines couvertes.

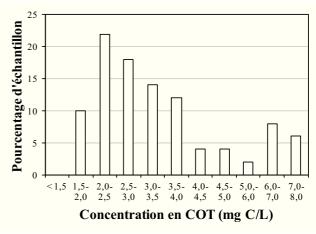
Echantillon	[Urée] (mg/L)	COT (mg C/L)	C-urée COT (%)	Echantillon	[Urée] (mg/L)	COT (mg C/L)	C-urée COT (%)
1	0,14	2,3	1,22	26	0,95	3,5	5,43
2	0,2	2,7	1,48	27	0,99	2,86	6,90
3	0,30	3,02	1,99	28	1,00	2,65	7,54
4	0,32	1,7	3,76	29	1,00	2,24	8,92
5	0,39	2,07	3,77	30	1,06	7,32	2,90
6	0,40	2,94	2,70	31	1,16	2,1	11,05
7	0,41	2	4,10	32	1,17	4,9	4,78
8	0,43	2,9	2,97	33	1,18	2,9	8,14
9	0,45	1,87	4,85	34	1,2	2,1	11,43
10	0,46	2,26	4,07	35	1,23	3,50	7,03
11	0,50	2,16	4,61	36	1,25	7,29	3,42
12	0,52	2,34	4,49	37	1,26	2,58	9,79
13	0,54	6,72	1,61	38	1,28	3,28	7,80
14	0,56	2,3	4,87	39	1,35	1,9	14,21
15	0,67	1,59	8,39	40	1,37	7,23	3,79
16	0,68	3,58	3,80	41	1,45	6,63	4,36
17	0,78	3,67	4,23	42	1,68	6,59	5,09
18	0,79	3,20	4,94	43	1,7	4,9	6,94
19	0,79	2,4	6,58	44	1,86	3,3	11,27
20	0,81	3,77	4,30	45	2,06	4,43	9,31
21	0,85	3,69	4,61	46	2,18	3,6	12,11
22	0,89	2,62	6,79	47	2,29	3,1	14,77
23	0,9	2,5	7,20	48	2,39	5,88	8,13
24	0,92	2,67	6,90	49	2,73	4,5	12,13
25	0,95	3,57	5,33	50	3,66	6,7	10,93

**Tableau II.5.** Valeurs moyennes des concentrations en urée et en COT obtenues à partir des 50 échantillons d'eau de piscines (valeurs données dans le tableau II.4).

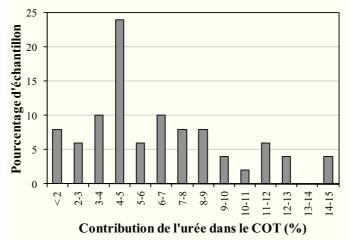
	[Urée] (µM)	[Urée] (mg/L)	[Urée] (mg C/L)	COT (mg C/L)	Contribution de l'urée au COT (%)
Valeur moyenne	18,0	1,08	0,43	3,53	6,35
Ecart-type	11,7	0,70	0,28	1,64	3,33
Valeur mini	2,3	0,14	0,03	1,59	1,22
Valeur maxi	61,0	3,67	0,73	7,32	14,8



**Figure II.4a.** Distribution des échantillons en fonction de la concentration en urée.



**Figure II.4b.** Distribution des échantillons en fonction de la concentration en COT.



**Figure II.4c.** Distribution des échantillons en fonction de la contribution de l'urée au COT. **Figure II.4.** Distribution statistique des échantillons en fonction des concentrations en urée, COT et la contribution de l'urée dans le paramètre COT.

# II.3.1.6. Autres paramètres

En ce qui concerne la conductivité et les teneurs en sodium et en potassium, l'examen des données montre que les valeurs de ces paramètres sont plus élevées pour l'eau de la piscine que pour l'eau d'appoint (Tableau II.6). L'enrichissement en ions chlorure qui peut être très important (+ 1800 %) s'explique par l'ajout continu de désinfectant (chlore ou eau de javel) et par les apports des baigneurs. L'enrichissement en sodium (jusqu'à plus de 600 %) provient principalement du désinfectant lorsque l'eau est traitée par l'eau de Javel. En ce qui concerne le potassium, l'enrichissement provient essentiellement d'une pollution apportée par les baigneurs.

**Tableau II.6.** Rapport des concentrations mesurées dans l'eau de piscine et dans l'eau d'appoint pour les paramètres conductivité, chlorure, sodium et potassium.

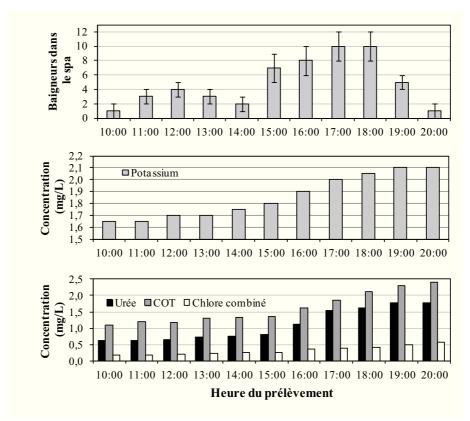
	Moyenne	n	Ecart-type	Mini	Maxi
Conductivité	1,33	23	0,22	1,09	1,80
Chlorure	4,64	23	4,79	1,31	18,44
Sodium	1,87	24	1,31	0,94	6,25
Potassium	1,88	24	1,54	1,00	7,10

Des forts taux d'enrichissement peuvent aussi indiquer un temps de séjour hydraulique élevé de l'eau dans les bassins. Ce temps de séjour est généralement de l'ordre de 6 à 8 jours mais peut atteindre une vingtaine de jours. Le temps de séjour de l'eau dans les bassins étudiés n'a pas été communiqué par les exploitants.

# II.3.2. ETUDE DE LA STABILITE DE L'UREE DANS LES EAUX DE PISCINE II.3.2.1. Evolution de la concentration en urée dans l'eau d'un spa

La figure II.5 présente l'évolution des concentrations en urée, en COT, en chlore libre et combiné et en potassium qui ont été mesurées dans l'eau du spa du centre aquatique de la Pépinière de Poitiers. Le volume total d'eau dans le spa  $(5 \text{ m}^3)$  et dans son bac tampon  $(3 \text{ m}^3)$  est égal à  $8 \text{ m}^3$ . Chaque nuit,  $5 \text{ m}^3$  d'eau sont renouvelés en vue de diminuer la concentration de chlore combiné dans l'eau. La concentration de chlore libre et le pH de l'eau du spa ont été régulés automatiquement à  $1,7 \pm 0,1$  mg  $Cl_2/L$  et à  $7,40 \pm 0,05$ . Les échantillons ont été prélevés toutes les heures pendant les heures d'ouverture de la piscine au public (10h00 - 20h00). Le potassium a été analysé parce que c'est un bon indicateur de contamination anthropique des eaux de piscine (Erdinger *et al.*, 1997).

Comme le montre la Figure II.5, le nombre moyen de baigneurs dans le spa était d'environ 1 à 4 personnes entre 10 h et 15 h et environ de 7 à 10 personnes entre 15 h et 18 h. Les analyses ont montré une augmentation de la concentration en urée (de 0,6 à 1,8 mg/L ou de 10 à 30  $\mu$ M), en COT (de 1,1 à 2,4 mg C/L), en potassium (de 0,65 à 2,1 mg/L) et du chlore combiné (de 0,18 à 0,56 mg Cl<sub>2</sub>/L ou de 2,5 à 7,9  $\mu$ M). Il faut noter que l'urée est présente dans l'eau à l'ouverture de la piscine à 10 h parce que l'eau du spa n'a pas été totalement renouvelée pendant la nuit. La contribution de l'urée à la teneur en COT est passée de 10 % à 10 h à 15 % à 20 h. Les bilans massiques indiquent que les quantités d'urée, de COT et de potassium introduites dans le spa entre 10 h et 20 h ont été de l'ordre 11,1  $\pm$ 0,6 g d'urée/baigneur, 12,4  $\pm$ 0,5 de COT/baigneur et de 4,7  $\pm$ 0,6 g de K<sup>+</sup>/baigneur (Tableau II.7). Ces calculs ont été faits en supposant que les pertes d'urée et de COT par des réactions d'oxydation chimique pouvaient être négligées.



**Figure II.5.** Evolution du nombre moyen de baigneurs dans le spa et des concentrations en K<sup>+</sup>, en urée, en COT en chlore combiné dans l'eau du spa du Centre aquatique de la Pépinière durant la journée entre 10 h et 20 h.

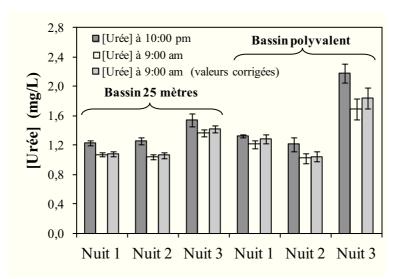
**Tableau II.7.** Calculs des flux de K<sup>+</sup>, d'urée et de COT introduits dans le spa entre 10 h et 20 h.

Volume total de l'eau	V	8000	L				
Eau d'appoint ajoutée à 13h15	V1	800	L				
Eau d'appoint ajoutée à 18h30	V2	800	L				
Calcul de la concentration en potassium introduit par les baigneurs							
Quantité de K <sup>+</sup> dans le spa à 10h00	8000 x 1,65/1000	A = 13,2	g				
Quantité de K <sup>+</sup> introduite par l'eau d'appoint (1,2 mg K <sup>+</sup> /L)	1600*1,2/1000	B = 1,92	g				
Quantité de K <sup>+</sup> rejetée à 13h15 et 18h30	(800*1,70+800*2,05)/1000	C = 3.0	g				
Quantité de K <sup>+</sup> dans le spa à 20h00	8000 x 2,10/1000	D = 16.8	g				
Potassium introduit par les baigneurs	D+C-A-B	4,68	g K <sup>+</sup>				
Calcul de la concentration en urée introduite par les baigneurs							
Quantité d'urée dans le spa à 10h00	8000 x 0,62/1000	A = 4,96	g				
Quantité d'urée introduite par l'eau d'appoint (0 mg urée/L)	1600*0/1000	B = 0	g				
Quantité d'urée rejetée à 13h15 et 18h30	(800*0,72+800*1,65)/1000	C=1,96	g				
Quantité d'urée dans le spa à 20h00	8000 x 1,77/1000	D = 14,16	g				
Urée introduit par les baigneurs	D+C-A-B	11,10	g urée				
Calcul de la concentration en COT introduit par les baign	neurs						
Quantité de COT dans le spa à 10h00	8000 x 1,09/1000	A = 8,72	g				
Quantité de COT introduit par l'eau d'appoint (0,6 mg C/L)	1600*0,6/1000	B = 0.96	g				
Quantité de COT rejetée à 13h15 et 18h30	(800*1,30+800*2,15)/1000	C=1,96	g				
Quantité de COT dans le spa à 20h00	8000 x 2,41/1000	D = 19,28	g				
COT introduit par les baigneurs	D+C-A-B	12,36	g COT				

Enfin, les résultats présentés dans la figure II.5 montrent une augmentation régulière de la concentration en chlore combiné pour atteindre une valeur proche de la valeur maximale de 0,6 mg Cl<sub>2</sub>/L autorisée par la réglementation. Cette valeur limite est régulièrement dépassée dans ce bassin lors des journées de plus forte fréquentation.

#### II.3.2.2. Stabilité de l'urée dans une eau de piscine

Afin d'examiner la stabilité de l'urée en présence du chlore libre, la concentration en urée dans un bassin de 25 mètres ([Chlore libre] = 1,58  $\pm$  0,05 mg Cl<sub>2</sub>/L; pH = 7,37  $\pm$  0,03; température = 27 °C) et dans un bassin ludique ([Chlore libre] = 1,77  $\pm$  0,07 mg Cl<sub>2</sub>/L; pH = 7,51  $\pm$  0,03; température = 30 °C) a été suivie 2 fois par jour, pendant 3 jours consécutifs : à 22 h le soir à la fermeture, et à 9 h le matin à l'ouverture de l'établissement (Figure II.6).



**Figure II.6.** Variation de la concentration en urée dans le bassin 25 mètres et dans le bassin ludique entre 22 h (fermeture) et 9 h (ouverture). Les concentrations corrigées en urée correspondent aux concentrations de l'urée qui auraient été obtenues s'il n'y avait pas eu d'appoint d'eau durant la nuit.

Le volume d'eau affiché sur les compteurs d'eau a été aussi noté, afin de calculer le volume exact d'eau d'appoint introduit dans ces 2 bassins entre 22 h et 9 h et pour tenir compte par la suite de la diminution de la concentration en urée suite à la dilution (Tableau II.8).

Tableau II.8. Stabilité de l'urée dans l'eau de piscine.

	[Urée] :	à 22h00	[Urée]	à 9h00	Eau d'appoint V <sub>1</sub>	Volume total V <sub>2</sub>	$V_1/V_2$	[Urée] à 9h00 Corrigée C <sub>3</sub>	% restant $\frac{C_3}{C_1} \times 100$
	mg/L	s.d.	mg/L	s.d.	$m^3$	$m^3$	-	mg/L	%
Bassin 25	<b>Bassin 25 mètres. Volume total : 460 m³</b> ([Chlore libre] = $1,58 \pm 0,05$ mg Cl <sub>2</sub> /L; pH = $7,37 \pm 0,03$ ; 27 °C)								
Nuit 1	1,23	0,03	1,07	0,03	5,65	460	0,0123	1,08	88,1
Nuit 2	1,26	0,05	1,04	0,04	11,26	460	0,0245	1,07	84,6
Nuit 3	1,54	0,09	1,37	0,05	17,21	460	0,0374	1,42	92,4
Bassin lu	<b>Bassin ludique. Volume total : 200 m³</b> ([Chlore libre] = 1,77 $\pm$ 0,07 mg Cl <sub>2</sub> /L; pH = 7,51 $\pm$ 0,03; 30 °C)								
Nuit 1	1,33	0,02	1,21	0,06	11,15	200	0,0558	1,28	96,3
Nuit 2	1,21	0,10	1,02	0,07	4,38	200	0,0219	1,04	86,2
Nuit 3	2,18	0,13	1,69	0,14	5,65	200	0,0843	1,77	84,7

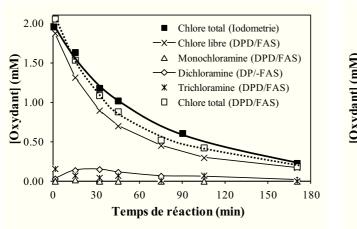
Les valeurs obtenues montrent que l'urée est dégradée lentement par le chlore libre dans les conditions des eaux de piscine ([Urée] = 1-2 mg/L; [Chlore libre] = 1,5-2,0 mg Cl<sub>2</sub>/L; pH = 7,2-7,5; température = 25-30 °C). La diminution de la concentration en urée sous l'action du chlore libre a varié entre 3,6 et 15,4 % (moyenne de dégradation des 6 valeurs : 11,2 %) après 11 heures de réaction en présence de 1,6-1,8 mg Cl<sub>2</sub>/L.

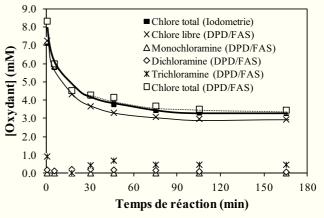
# II.3.3. ETUDE DE LA REACTIVITE DU CHLORE SUR L'UREE (EN TAMPON PHOSPHATE)

Afin de mieux comprendre l'influence de la concentration du chlore sur la demande en chlore par l'urée et sur le devenir du carbone organique et l'azote, les expériences ont été effectuées avec une concentration initiale en urée de 1 mM. L'étude de l'influence de la concentration initiale en réactifs sur la cinétique de la réaction a été faite avec une concentration en urée beaucoup plus faible.

# II.3.3.1. Formation des chloramines et demande en chlore.

Le dosage à la DPD a indiqué que la concentration totale des chloramines inorganiques formées pendant la chloration de l'urée ([Urée]<sub>0</sub> = 1 mM; concentration de chlore = 2 et 8 moles de chlore/mole d'urée) est très faible et n'a pas dépassé 0,2 mole Cl<sub>2</sub>/mole d'urée dans ces conditions expérimentales (Figure II.7a et II.7b). Les valeurs obtenues indiquent que le chlore total existe en solution sous forme de chlore libre pour les temps de contact supérieurs à 2 heures. Par rapport à la méthode MIMS, il est bien connu que la méthode de dosage DPD/FAS n'est pas la meilleure méthode pour différencier et quantifier le chlore libre et les différentes chloramines inorganiques dans des mélanges réactionnels de chlore et de composés azotés (Shang et Blatchley, 1999; Li et Blatchley, 2007).





**Figure II.7a.** [Chlore]<sub>0</sub>/[Urée]<sub>0</sub> = 2 moles Cl<sub>2</sub>/mole d'urée.

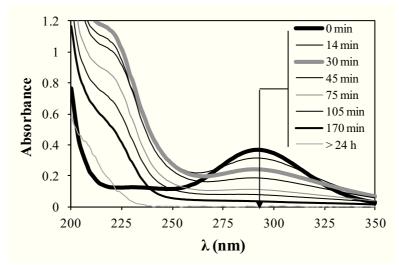
**Figure II.7b.** [Chlore]<sub>0</sub>/[Urée]<sub>0</sub> = 8 moles Cl<sub>2</sub>/mole d'urée.

**Figure II.7.** Chloration de l'urée à une dose de 2 et de 8 moles de chlore/mole d'urée. Evolutions des concentrations en chlore libre et combiné mesurées par les méthodes DPD/FAS et par iodométrie  $([\text{Urée}]_0 = 1 \text{ mM}; [\text{Cl}_2]_0 = 2 \text{ ou } 8 \text{ mM}; \text{pH} = 7,4 \pm 0,1).$ 

# II.3.3.2. Etude spectrophotométrique

Ne disposant pas d'un analyseur MIMS, les spectres d'absorption UV des solutions chlorées d'urée ont été enregistrés dans le but de mettre en évidence la formation éventuelle des chloramines ou d'autres sous-produits comme les ions nitrate.

La figure II.8 présente les spectres d'absorption dans le domaine UV à différents temps de réaction d'une solution d'urée (1 mM) chlorée à un taux de chloration de 2 moles de  $Cl_2/mole$  d'urée. L'analyse des spectres obtenus montre que la chloration de l'urée conduit à la disparition progressive de la bande d'absorption à 290 nm avec le temps. Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde d'absorption maximale de l'ion hypochlorite. La décroissance de l'absorbance à 290 nm est accompagnée par une augmentation de l'absorbance dans le domaine 200-230 nm. L'absorbance UV dans la zone 200-230 nm est maximale après 30 minutes de réaction puis cette absorbance diminue ensuite lorsque le temps de réaction augmente.

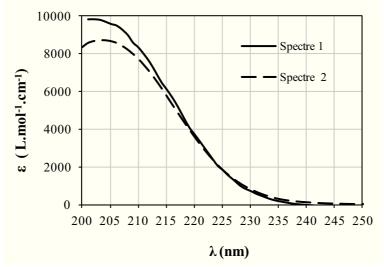


**Figure II.8.** Chloration de l'urée avec 2 moles  $Cl_2/mole$  d'urée. Evolution du spectre d'absorption UV en fonction du temps de réaction ( $[Urée]_0 = 1 \text{ mM}$ ;  $[Cl_2]_0 = 2 \text{ mM}$ ;  $pH = 7,4 \pm 0,1$ ).

Ces évolutions dans les spectres UV dans la zone 200 – 230 nm peuvent être attribuées à la formation d'intermédiaires instables telles que des chloramines inorganiques. En effet, il est bien connu que les chloramines (et en particulier la dichloramine et la trichloramine) absorbent

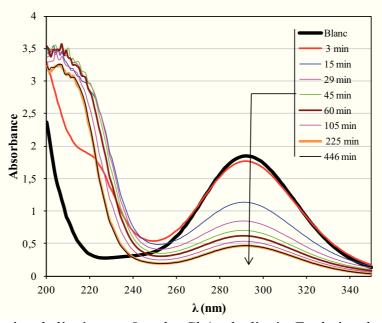
fortement les irradiations UV dans la zone 200 - 230 nm (Li et Blatchley, 2009) et qu'elles sont instables dans l'eau car elles se décomposent en  $N_2$  (majoritairement) et  $NO_3^-$  (minoritairement) (Jafvert et Valentine, 1992).

Après 24 heures de réaction, la concentration résiduelle en chlore est nulle, et le spectre d'absorption UV n'a plus changé pendant plusieurs jours. Sous ces conditions (consommation totale du chlore libre et combiné), l'absorbance à 220-230 nm peut être attribuée aux ions nitrates. En utilisant un coefficient d'absorption molaire de  $1850\pm100~\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à 225 nm pour l'ion nitrate (Figure II.9), la concentration en ions nitrate dans la solution traitée à un taux de 2 moles  $\text{Cl}_2/\text{mole}$  d'urée serait de l'ordre de 0,04 mM.



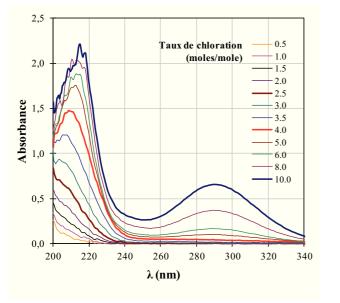
**Figure II.9.** Spectre UV/Visible des ions nitrate (cette étude).

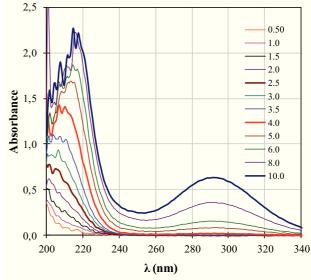
Pour une dose de chlore de 8 moles  $Cl_2/mole$  d'urée, l'absorbance UV dans la zone 200 - 230 nm augmente rapidement pendant les premières minutes de réaction et la formation des intermédiaires réactionnels et de chloramines n'a pas pu être observée à cause de la forte absorbance due à la formation de nitrate (Figure II.10).



**Figure II.10.** Chloration de l'urée avec 8 moles  $\text{Cl}_2/\text{mole}$  d'urée. Evolution du spectre d'absorption UV en fonction du temps de réaction ([Urée] $_0 = 1 \text{ mM}$ ; [Cl $_2$ ] $_0 = 8 \text{ mM}$ ; pH = 7,4 ± 0,1).

La figure II.11 qui présente l'influence du taux de chloration (0 à 10 moles/mole) montre que les spectres mesurés à des temps de réaction de 20 h et de 192 h sont identiques, indiquant ainsi que les réactions sont terminées en 24 h dans ces conditions expérimentales.





**Figure II.11a.** Temps de réaction = 20 h.

**Figure II.11b.** Temps de réaction = 192 h.

**Figure II.11.** Chloration de l'urée : Evolution du spectre UV/Visible en fonction du taux de chloration ([Urée] $_0 \approx 0.9-1$  mM; [Cl $_2$ ] $_0 = 0.5-10$  mM ; pH = 7.5  $\pm$  0.3 ; Temps de réaction 20 h ou 192 h).

Par ailleurs, les spectres mettent en évidence la présence de chlore résiduel dans les échantillons traités à des doses supérieures à 4 moles  $\text{Cl}_2/\text{mole}$  d'urée. L'absorbance UV dans la zone 200-230 nm indique l'augmentation de la formation des nitrates avec l'augmentation de la dose de chlore. Ceci va être confirmé par l'analyse des nitrates en HPLC.

# II.3.3.3. Demandes en chlore de l'urée à pH 7,4 $\pm$ 0,2 (milieu concentré)

Le dosage par la DPD, la méthode iodométrique, ainsi que les spectres d'absorption UV ont indiqué que le chlore était le seul oxydant présent dans les solutions « concentrées » d'urée (1 mM) chlorées après 24 heures de réaction. De cette manière, la demande en chlore peut être déterminée par dosage iodométrique.

Les tableaux II.9a et II.9b et la figure II.12 présentent les demandes en chlore de l'urée mesurées à différents taux de chloration après un temps de réaction de 168 h ou 192 h. Dans nos conditions expérimentales ([Urée] $_0$  = 1 mM ; pH = 7,4 ± 0,2), les valeurs indiquent que la demande en chlore de l'urée augmente avec l'augmentation de la dose de chlore et atteint un palier pour des doses de 8 – 10 moles  $Cl_2/mole$  d'urée.

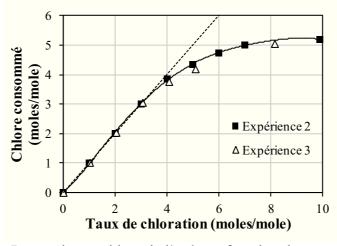
**Tableau II.9.** Demandes en chlore en fonction du taux de chloration à pH  $7.4 \pm 0.2$ .

**Tableau II.9a**. Expérience N° 2 : temps de contact 168 heures.

[Urée] <sub>0</sub> (mM)	[Cl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mM)	Dose Cl <sub>2</sub> (moles/mole)	pH initial	Demande en Cl <sub>2</sub> (moles/mole)
1,000	0,00	0,00	7,21	0,00
0,999	1,00	1,00	7,30	1,00
0,998	2,00	2,00	7,35	2,00
0,997	3,00	3,01	7,40	3,01
0,996	3,99	4,01	7,50	3,86
0,995	4,99	5,01	7,54	4,35
0,994	5,98	6,01	7,57	4,73
0,993	6,97	7,01	7,60	5,01

**Tableau II.9b**. Expérience N° 3 : temps de contact 192 heures.

[Urée] <sub>0</sub> (mM)	[Cl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mM)	Dose Cl <sub>2</sub> (moles/mole)	pH initial	Demande en Cl <sub>2</sub> (moles/mole)
1,000	0,00	0,000	7,03	0,00
0,995	1,01	1,019	7,11	1,02
0,990	2,02	2,038	7,13	2,04
0,985	3,01	3,056	7,16	3,06
0,980	4,00	4,075	7,18	3,77
0,976	4,97	5,094	7,20	4,20
0,962	7,84	8,150	7,32	4,60
0,952	9,70	10,188	7,40	5,15
0,930	14,22	15,281	7,53	5,25



**Figure II.12.** Demandes en chlore de l'urée en fonction du taux de chloration ([Urée] $_0 = 1 \text{ mM}$ ; [Cl $_2$ ]  $\leq 10 \text{mM}$ ; pH = 7,4  $\pm$  0, 2, temps de chloration : > 20h).

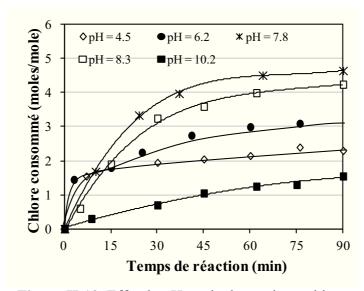
La demande en chlore tend vers une valeur proche de 5,0 moles  $Cl_2/mole$  d'urée. Cette valeur est plus grande que la valeur de 3,8 moles  $Cl_2/mole$  d'urée déterminée par De Laat *et al.* (1982). Cette différence entre ces 2 valeurs peut être expliquée par le fait que les plus faibles concentrations de réactifs utilisées par De Laat *et al.* (1982) ([Urée] $_0 = 0,1 \text{ mM}$ ; [ $Cl_2$ ] = 1 mM; pH = 7; temps de réaction : 15 heures) conduit à une réaction incomplète et/ou à un faible rendement en nitrate.

# II.3.3.4. Influence du pH (milieu concentré)

L'étude de l'effet du pH sur la consommation du chlore par l'urée ([Urée] $_0$  = 1 mM) a été effectuée à des valeurs de pH initial allant de 5,2 à 9,3 (valeurs finales : 4,0 – 8,5) et pour une concentration en chlore égale à 10 moles  $Cl_2/mole$  d'urée. Le titrage iodométrique a été utilisé pour doser le chlore total à différents temps de réaction (Tableau II.10).

**Tableau II.10.** Influence du pH sur la demande en chlore après 24 et 120 heures de réaction (observation d'une chute de pH au cours de la réaction).

pH initial	pH final	Demande en chlore à t = 24 h (moles Cl <sub>2</sub> /mole)	Demande en chlore à t = 120 h (moles Cl <sub>2</sub> /mole)
5,2	4,0	3,7	4,7
5,7	-	4,1	4,5
6,4	5,5	4,3	5,0
7,6	7,2	5,0	5,0
8,0		4,8	5,1
9,3	8,5	4,0	4,1



**Figure II.13.** Effet du pH sur la demande en chlore ([Urée] = 1 mM; [Cl<sub>2</sub>] = 10 mM; chlore total dosé par iodométrie).

Comme le montre la figure II.13, la plus forte consommation du chlore a été observée avec un pH de 7,5 – 8 et les réactions ont été plus lentes pour des pH plus acides ou plus alcalins. Ceci peut être expliqué par le fait que les différentes formes du chlore libre (Cl<sub>2</sub>, HOCl et ClO<sup>-</sup>) n'ont pas la même réactivité vis-à-vis de l'urée et par l'effet important du pH sur la distribution et la stabilité des intermédiaires réactionnels (chloro-urées, chloramines) en solution, en absence et en présence du chlore libre. Une étude plus approfondie utilisant des outils plus performants au niveau de la quantification des chloro-urées et des chloramines doit être menée pour élucider le mécanisme réactionnel et la cinétique de la réaction.

#### II.3.3.5. Suivi de la dégradation de l'urée (milieu concentré)

Les concentrations résiduelles en urée, en COT, en NT (azote total) et/ou en nitrates ont été déterminées après 24, 168 ou 192 heures de réaction. Les résultats expérimentaux sont montrés dans les tableaux II.11a à II.11c et sur les figures II.14 et II.15.

**Tableau II.11.** Evolution de l'urée, du COT, du NT et/ou de NO<sub>3</sub> en fonction du taux de chloration.

**Tableau II.11a.** Expérience  $N^{\circ}$  1 : Temps de contact = 24 heures.

[Urée] <sub>0</sub>	$[Cl_2]_0$	dose de Cl <sub>2</sub>	pH Initial	СОТ	NT	[COT]	[NT]
(mM)	(mM)	(moles/mole)		(mg C/L)	(mg N/L)	$\overline{[COT]_0}$	$\overline{[\mathbf{NT}]_0}$
1,0	0,00	0,00	7,22	12,05	27,90	1,004	0,996
0,995	0,49	0,49	7,26	9,88	23,86	0,828	0,856
0,99	0,97	0,98	7,31	8,00	19,83	0,674	0,715
0,985	1,45	1,47	7,34	6,37	15,76	0,538	0,571
0,98	1,92	1,96	7,38	5,14	12,00	0,437	0,437
0,976	2,38	2,44	7,42	3,69	8,39	0,315	0,307
0,971	2,85	2,93	7,45	2,63	5,73	0,225	0,211
0,966	3,31	3,42	7,47	1,51	3,86	0,130	0,143
0,962	3,76	3,91	7,51	2,39	4,16	0,207	0,154
0,952	4,66	4,89	7,54	0,85	4,97	0,075	0,186
0,943	5,53	5,87	7,59	0,99	6,05	0,087	0,229
0,926	7,24	7,82	7,66	0,79	7,34	0,071	0,283
0,909	8,89	9,78	7,72	0,84	7,98	0,077	0,314

**Tableau II.11b.** Expérience N° 2 : Temps de contact = 168 heures.

[Urée] <sub>0</sub> (mM)	[Cl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mM)	dose de Cl <sub>2</sub> (moles/mole)	pH Initial	COT (mg C/L)	NT (mg N/L)	$\frac{[COT]}{[COT]_0}$	$\frac{[NT]}{[NT]_0}$
1,000	0,00	0,00	7,21	12,01	28,10	1,001	1,004
0,999	1,00	1,00	7,30	8,16	17,78	0,681	0,636
0,998	2,00	2,00	7,35	4,48	9,56	0,374	0,342
0,997	3,00	3,01	7,40	1,95	5,55	0,163	0,199
0,996	3,99	4,01	7,50	0,16	3,73	0,013	0,134
0,995	4,99	5,01	7,54	0,13	5,71	0,011	0,205
0,994	5,98	6,01	7,57	0,16	7,13	0,013	0,256
0,993	6,97	7,01	7,60	0,13	8,22	0,011	0,296

[Urée] <sub>0</sub> (mM)	[Cl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mM)	dose de Cl <sub>2</sub> (moles/ mole)	pH Initial	COT (mg C/L) 174h	NT (mg N/L) 174h	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mole/ mole)	[Urée]/ [Urée] <sub>0</sub> (mM) 190h	[COT] <sub>0</sub>	[NT] [NT] <sub>0</sub>	$\frac{[\mathbf{N} - \mathbf{NO}_3^-]}{[\mathbf{NT}]_0}$
1,000	0,00	0,000	7,03	12,00	28,000	0,00	1,000	1,000	1,000	0,00
0,995	1,01	1,019	7,11	8,22	19,152	0,02	0,704	0,688	0,687	0,01
0,990	2,02	2,038	7,13	4,386	10,966	0,05	0,382	0,369	0,396	0,02
0,985	3,01	3,056	7,16	1,029	3,533	0,10	0,055	0,087	0,128	0,05
0,980	4,00	4,075	7,18	0,305	3,874	0,27	0,035	0,026	0,141	0,14
0,976	4,97	5,094	7,20	0,203	5,451	0,42	0	0,017	0,199	0,21
0,962	7,84	8,150	7,32	0,230	8,224	0,69	0	0,020	0,305	0,34
0,952	9,70	10,188	7,40	0,237	9,618	0,76	0	0,021	0,361	0,38

**Tableau II.11c.** Expérience N° 3 : Temps de contact = 192 heures.

Les résultats présentés sur la figure II.14 montrent que la chloration de l'urée conduit à la minéralisation presque totale du carbone organique pour une dose de chlore de 3,5 moles Cl<sub>2</sub>/mole d'urée après 24 heures de réaction.

0,196 10,413

0,84

0

0,018

0,400

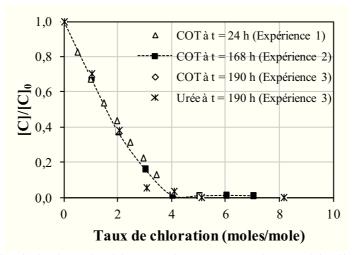
0,42

0,930

14,22

15,281

7,53



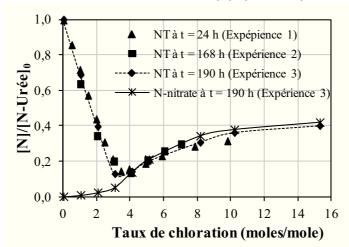
**Figure II.14.** Effet de la dose de chlore sur les concentrations résiduelles en urée et COT ([Urée] $_0$  = 1,0 mM ; [Chlore] $_0$  = 10 mM ; pH = 7,4 ± 0,2 ; T = 25 °C).

La figure II.14 montre aussi que la diminution de la concentration en COT est observée pour les plus faibles doses de chlore étudiées. Des rendements de dégradation du COT et de l'urée de 30 et 60 % ont été obtenus respectivement pour des doses de chlore de 1 et 2 moles  $Cl_2/mole$  d'urée. Ces résultats indiquent que l'attaque initiale du chlore sur l'urée représente l'étape cinétiquement limitante de la réaction globale de minéralisation du carbone organique sous les conditions expérimentales ([Urée] $_0 = 1 \text{ mM}$ ; pH = 7,4).

A partir de ces résultats, une stœchiométrie de 3 moles de chlore par mole d'urée peut être proposée pour la dégradation de l'urée pour des doses de chlore inférieures à 2 moles Cl<sub>2</sub>/mole d'urée :

$$NH_2CONH_2 + 3HOCl \rightarrow CO_2 + N_2 + 3HCl + 2H_2O$$

Quant à la concentration résiduelle en azote total (NT), la figure II.15 montre une diminution de la concentration du NT avec l'augmentation de la dose de chlore appliquée de 0 à 3,5 moles/mole et une augmentation de la concentration résiduelle en NT quand la dose de chlore appliquée dépasse les 3,5 moles/mole. Les rendements d'élimination du paramètre NT sont respectivement de l'ordre de 85, 70 et 62 % pour des concentrations en chlore de 4,1, 8,15 et 15,3 moles/mole.



**Figure II.15.** Effet de la dose de chlore sur la concentration résiduelle en NT et sur la production de nitrate

 $([Ur\acute{e}e]_0 = 1.0 \text{ mM}; [NT]_0 = 28 \text{ mg N/L}; [Chlore]_0 = 10 \text{ mM}; pH = 7.4 \pm 0.2; T = 25 °C).$ 

Les analyses HPLC ont montré que la chloration de l'urée conduit à la formation de nitrate, et que cette formation de nitrate augmente avec le taux de chloration (Figure II.15). Les rendements de production de nitrate ont été de 0,1, 0,27 et 0,76 mole de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/mole d'urée pour des taux de chloration respectivement égaux à 3, 4 et 10 moles Cl<sub>2</sub>/mole d'urée. Comme le montre la figure II.15, les teneurs en NT présentes dans les solutions chlorées d'urée peuvent être attribuées uniquement à l'azote nitrique pour les doses de chlore appliquées supérieures à 4 moles/mole d'urée.

Des solutions d'urée ont été chlorées à des pH allant de 5,7 à 9,1 ([Urée] $_0$  = 1 mM; [Cl $_2$ ] = 10 mM) (Tableau III.9). Les analyses effectuées après 192 heures de réaction ont montré une oxydation complète du COT en CO $_2$  (rendement > 98,5 %), une élimination partielle du NT (60 – 72 %), une production de 0,54 – 0,78 mole de nitrate/mole d'urée et que les ions nitrate représentent le principal sous-produit azoté final de l'oxydation de l'urée par le chlore. Les résultats ont montré aussi que la plus grande production de nitrate ( $\approx$  0,75 – 0,80 mole/mole) et la plus grande demande en chlore ( $\approx$  5 moles Cl $_2$ /mole d'urée) ont été obtenues à un pH neutre.

**Tableau III.9.** Influence du pH sur la demande en chlore, les concentrations résiduelles en COT, NT et sur la production d'ions mesurées après un temps de réaction de 7 jours  $(Ur\acute{e}e]_0 = 1,0 \text{ mM}; [Cl_2]_0 = 10 \text{ mM}, 25 °C).$ 

Expérience	1	2	3	4	5
pH initial	5,73	6,73	7,7	8,33	9,07
pH final	3,33	6,27	7,15	7,75	8,03
Demande en chlore (mol Cl <sub>2</sub> /mol d'urée)	4,3	5,1	5,0	4,7	4,6
Elimination du COT (%)	> 98,5	> 98,5	> 98,5	>98,5	> 98,5
NT résiduel (g N/mol d'urée)	7,8	11,3	11,1	10,0	9,4
Elimination du NT (%)	72,0	59,6	60,5	64,4	66,3
Production de nitrate (mole/mole d'urée)	0,54	0,78	0,76	0,69	0,66
Production de nitrate (g N/mol d'urée)	7,6	11,0	10,7	9,7	9,2

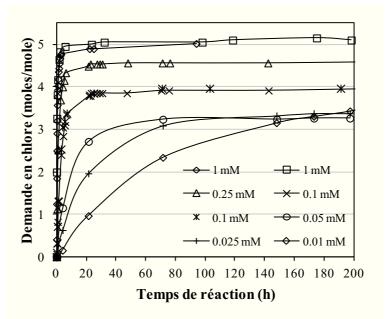
La formation de nitrate explique les fortes demandes en chlore obtenues. Si on considère que les deux atomes d'azote de l'urée donnent deux molécules de nitrate, la réaction globale d'oxydation de l'azote de l'urée en azote nitrique indique une demande théorique en chlore de 8 moles Cl<sub>2</sub>/mole d'urée :

$$NH_2CONH_2 + 8HOCl \rightarrow CO_2 + 2HNO_3 + 8HCl + H_2O$$

La demande théorique en chlore se situerait donc entre 3 moles Cl<sub>2</sub>/mole d'urée (transformation totale du NT en N<sub>2</sub>) et 8 moles Cl<sub>2</sub>/mole d'urée (transformation totale du NT en NO<sub>3</sub>). Pour un rendement de 0,8 mole de nitrate/mole d'urée, la demande théorique en chlore est de 5 moles Cl<sub>2</sub>/mole d'urée. Cette valeur est bien en accord avec les valeurs expérimentales obtenues au cours de cette étude.

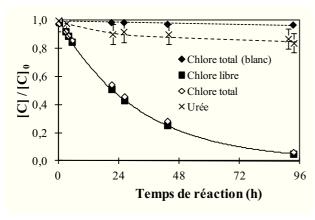
#### II.3.3.6. Influence de la concentration initiale des réactifs sur la cinétique de la réaction

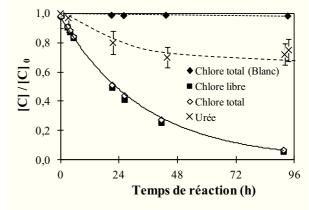
Comme prévu, le taux de consommation du chlore diminue considérablement quand la concentration initiale en urée diminue de 1000 à 10  $\mu$ M ([Cl<sub>2</sub>]/[Urée]<sub>0</sub> = 10 moles/mole, Figure II.16).



**Figure II.16.** Chloration de l'urée : Influence de la concentration initiale en urée sur la vitesse de consommation de chlore ( $[Cl_2]_0/[Urée]_0 = 10 \text{ moles/mole}$ ; pH = 7,4 ± 0,1; 25 °C).

Afin de simuler la réaction entre le chlore et l'urée sous des conditions similaires à celles retrouvées dans les eaux de piscine, une solution d'urée de 50  $\mu$ M préparée dans un tampon phosphate 10 mM a été chlorée pendant 4 jours à deux doses de chlore : 25  $\mu$ M (1,8 mg Cl<sub>2</sub>/L ; 0,5 mole Cl<sub>2</sub>/mole d'urée) et 50  $\mu$ M (3,55 mg Cl<sub>2</sub>/L ; 1 mole Cl<sub>2</sub>/mole d'urée) (Figures II.17a et II.17b). Une troisième expérience a été faite avec un excès de chlore par rapport à l'urée ([Chlore] = 290  $\mu$ M ; 6 moles Cl<sub>2</sub>/mole d'urée) et durant 6 jours de réaction (Figure II.17c). Les concentrations en chlore libre et total ont été déterminées à différents temps de réaction par la méthode colorimétrique à la DPD. Les valeurs du pH initial et du pH final étaient respectivement de 7,35 et 7,25.





**Figure II.17a.** [Chlore]<sub>0</sub> = 25  $\mu$ M.

**Figure II.17b.** [Chlore]<sub>0</sub> = 50  $\mu$ M.

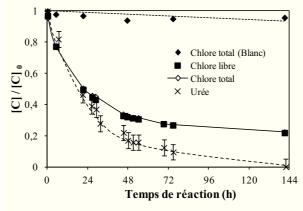


Figure II.17c. [Chlore]<sub>0</sub> = 290  $\mu$ M.

**Figure II.17.** Evolution des concentrations résiduelles en chlore et en urée (exprimées en  $C/C_0$ ) en fonction du temps de réaction ([Urée] $_0$  = 50  $\mu$ M, pH = 7,30  $\pm$  0,05, 25,0 °C).

Les figures II.17a à II.17c montrent une lente diminution de la concentration en chlore libre avec le temps. Une disparition complète de l'urée n'est obtenue qu'avec la plus grande concentration en chlore utilisée (6 moles  $Cl_2/mole$  d'urée) et après 144 h de réaction. Après la disparition totale du chlore libre, une élimination de l'urée de 15 à 30 % a été obtenue respectivement pour des doses de chlore de 0,5 et 1 mole/mole (Figure II.17a a et II.17b). La stœchiométrie de la réaction globale entre le chlore et l'urée est de l'ordre de 3,2 et 4,8 moles  $Cl_2/mole$  d'urée (imprécision sur la valeur de la concentration résiduelle en urée). Les dosages colorimétriques à la DPD n'ont pas mis en évidence la présence de chloramines (ou chlore combiné) dans les solutions. Les différences entre les concentrations en chlore libre et en chlore total ont toujours été inférieures ou égales à 1-1,5  $\mu M$  de chlore (soit < 0,07 et 0,1 mg  $Cl_2/L$ ).

Ces conclusions sont assez surprenantes parce que l'urée est connue comme étant un précurseur majeur de chloramines dans les eaux de piscine (Seux, 1988). Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que la faible vitesse de réaction entre le chlore et l'urée en milieu dilué ne permet pas l'accumulation des chloramines dans la solution.

Les résultats obtenus au cours de notre étude peuvent être comparés avec ceux obtenus par Li et Blatchley (2007) et par Blatchley et Cheng (2010). En utilisant la technique MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry) pour quantifier les chloramines, Li et Blatchley (2007) ont détecté des traces de trichloramine ( $\approx$  0,3 mg Cl<sub>2</sub>/L ou 1,5  $\mu$ M de trichloramine) lors de la chloration de solutions diluées d'urée ([Urée]<sub>0</sub> = 18  $\mu$ M; [Chlore]<sub>0</sub> = 0 – 10 moles/mole; pH = 7,5; temps de réaction : 96 h). Dans cette même étude, les concentrations en chloramines ont été surestimées par la méthode titrimétrique DPD/FAS.

Dans une étude plus récente, publiée juste après la fin de nos expériences, et réalisée dans des conditions expérimentales similaires à celles présentées dans la figure II.17, Blatchley et Cheng (2010) ont mesuré des concentrations micromolaires en mono, di et trichloramine et en nitrate dans les solutions chlorées d'urée (Tableau II.18). Par exemple, en chlorant une solution d'urée à pH 7,5 ([Urée] $_0$  = 50  $\mu$ M, [Chlore] $_0$  = 150  $\mu$ M), ils ont mesuré une concentration en NCl $_3$  de 1,85  $\mu$ M (soit environ 5,5  $\mu$ M éq. Cl $_2$  ou 0,4 mg Cl $_2$ /L) après 24 h de réaction et une élimination de 30 % de l'urée. Ce rendement d'élimination de l'urée est en accord avec nos résultats présentés dans les figures II.17b et II.17c.

**Tableau II.18.** Concentrations (en  $\mu$ M N) en urée, en chloramines et nitrate mesurées après 24 h de réaction lors de la chloration de l'urée ([Urée]<sub>0</sub> = 50  $\mu$ M = 100  $\mu$ M N; [Chlore]<sub>0</sub> = 150  $\mu$ M) (Blatchley et Cheng, 2010).

pН	Urée	NH <sub>2</sub> Cl	NHCl <sub>2</sub>	NCl <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	% N
6,5	65,1	0,381	1,36	2,96	6,23	76,1
7,5	70,1	0,266	0,964	1,85	5,01	78,2
8,5	63,3	0,188	0,796	1,22	4,44	70,4

La méthode colorimétrique à la DPD est classiquement utilisée pour la mesure de la concentration du chlore libre et du chlore combiné dans les eaux de piscine désinfectées par le chlore gazeux ou par l'hypochlorite de sodium (tests DPD-1 et DPD-3). Comme le montrent les résultats obtenus au cours de notre étude et par l'équipe de Blatchley, la méthode colorimétrique à la DPD ne permet pas de mesurer correctement la concentration en chlore combiné dans les solutions chlorées d'urée et ne permet pas de différencier les différentes chloramines. Par contre, la technique MIMS semble être, pour les chercheurs, un outil pertinent pour le suivi de la formation de chloramines et de sousproduits de chloration volatils dans les eaux de piscine et pour l'étude des mécanismes de chloration de composés azotés.

#### II.4. CONCLUSIONS

Dans les eaux de piscine étudiées, les concentrations en urée sont comprises entre 2 et 60  $\mu$ M (valeur moyenne : 18  $\mu$ M soit 1,08 mg/L, 50 valeurs) et la contribution de l'urée à la teneur en carbone organique peut atteindre 15 % (valeur moyenne de 6,3 %). Les analyses de l'urée qui ont été faites immédiatement après la fermeture du centre aquatique au public et juste avant l'ouverture au public ont montré que l'urée est très lentement dégradée dans les eaux de piscine par le chlore libre ([Chlore libre] : de 1,7 à 2,0 mg Cl<sub>2</sub>/L ; pH : 7,3 – 7,5).

Les expériences de laboratoire réalisées avec des solutions concentrées d'urée ([Urée]<sub>0</sub> = 1 mM, pH = 7) en tampon phosphate ont confirmé que la chloration de l'urée conduit à une minéralisation complète du carbone organique en CO<sub>2</sub>. Les résultats ont aussi mis en évidence la formation de nitrate comme produit final avec des rendements de l'ordre de 0,7 à 0,8 mole de nitrate par mole d'urée aux plus forts taux de chloration étudiés. La production de nitrate, les demandes en chlore de l'urée et les vitesses initiales de consommation de chlore dépendent fortement du pH et des taux de chloration. Les expériences menées avec de faibles concentrations d'urée (50 μM) ont confirmé la faible réactivité du chlore avec l'urée.

Des études complémentaires utilisant des méthodes analytiques spécifiques pour la quantification et la différenciation des produits intermédiaires (chloro-urées, chloramines inorganiques) sont nécessaires pour déterminer les productions des chloramines inorganiques sous différentes conditions de chloration (tampon phosphate et bicarbonate, en eau réelle), mieux comprendre les mécanismes réactionnels et les cinétiques de réaction (détermination des constantes de vitesse de réaction absolue, modélisation cinétique) et élucider la contribution de l'urée à la formation de chloramines dans les eaux de piscine.

# CHAPITRE III L'HYDRATE DE CHLORAL DANS LES EAUX DE PISCINE

CHAPITRE III. L'HYDRATE DE CHLORAL DANS LES EAUX DE PISCINE	73
III.1. Introduction	73
III.2. MATERIELS ET METHODES	
III.2.1. Preparation des solutions	
III.2.2. CONDITIONS DE PRELEVEMENT ET DE STOCKAGE DES ECHANTILLONS	
III.2.3. ETUDE DE LA STABILITE DE L'HYDRATE DE CHLORAL	
III.2.4. ANALYSE DES SOUS-PRODUITS ORGANOHALOGENES.	
III.2.4.1. Dosage des composés volatils par la méthode à l'espace de tête	
III.2.4.2. Dosage des composés extractibles au MTBE	
III.2.4.3. Dosage des acides haloacétiques	
III.2.4.4. Analyse des AOX	
III.3. RESULTATS ET DISCUSSION	84
III.3.1. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DE CHLORATION RETROUVEES DANS LES EAUX DE PISCINE	84
III.3.1.1. Concentrations en AOX	
III.3.1.2. Concentrations en trihalométhanes (THM)	
III.3.1.3. Concentrations en acides haloacétiques (HAA)	
III.3.1.4. Concentrations en haloacétonitriles (HAN)	
III.3.1.5. Concentrations en hydrate de chloral (HC)	88
III.3.1.6. Concentrations en chloropropanones et en chloropicrine	
III.3.1.7. Contribution dans le paramètre AOX	
III.3.2. HYDROLYSE DE L'HYDRATE DE CHLORAL LORS DU DOSAGE DES THM	
III.3.2.1. Conversion de l'hydrate de chloral en chloroforme	
a) En Eau purifiée	
b) En eaux de piscine	
III.3.2.2. Influence du temps de chauffage sur l'hydrolyse à pH neutre	
III.3.2.3. Influence du pH sur l'hydrolyse à 80 °C	
III.3.3. ETUDE DE L'HYDROLYSE DE L'HYDRATE DE CHLORAL	
III.3.3.1. Réactivité du groupement carbonyl	
a) Structure de la fonction carbonyleb) Hydratation de la fonction carbonyle	
III.3.3.2. Cinétique d'hydrolyse de l'hydrate de chloral à 25 °C	
a) En milieu basique (pH > 10)	
b) Milieu légèrement basique (8,5 < pH < 10)	
c) Conclusion	
d) Hydrolyse de l'hydrate de chloral dans une eau de piscine	
III.3.3.3. Mécanisme d'hydrolyse de l'hydrate de chloral	
III.3.3.4. Recherche des précurseurs de l'hydrate de chloral dans les eaux de piscine	
a) Chloration des composés organoazotés	
b) Chloration de l'acétaldehyde	103
III.4. Conclusions	104

## CHAPITRE III. L'HYDRATE DE CHLORAL DANS LES EAUX DE PISCINE

#### III.1. INTRODUCTION

L'hydrate de chloral (CCl<sub>3</sub>CH(OH)<sub>2</sub>) qui est la forme majoritaire du trichloroacétaldéhyde (CCl<sub>3</sub>CHO) dans l'eau est un sous-produit de chloration présent dans les eaux de distribution chlorées à des niveaux de concentrations généralement assez faibles, allant de quelques μg/L à une dizaine de μg/L (Tableaux III.1 et Figure III.1) (Golfinopoulos et Nikolaou, 2005 ; Koudjonou *et al.*, 2008 ; Dabrowska et Nawrocki, 2009). Les concentrations maximales en hydrate de chloral dans les eaux de distribution recommandées par l'OMS et par les autorités américaines (EPA) sont respectivement de 10 et 8 μg/L. L'Union Européenne n'a pas fixé pour l'instant de valeurs limites ou de valeurs guides pour ce sous-produit de chloration.

Les concentrations en hydrate dans les eaux de distribution (Tableau III.1) dépendent d'un certain nombre de paramètres comme :

- la concentration en carbone organique dissous et la nature de la matière organique,
- la température de l'eau (concentrations plus élevées en été qu'en hiver),
- la nature des désinfectants utilisés.

**Tableau III.1.** Concentrations moyennes en hydrate de chloral mesurées dans les eaux de distribution au Canada (Koudjonou *et al.*, 2008).

Année	Traitement*	Moyenne	(μg/L)	Gamme de va	aleurs (μg/L)	Moyenne CH/THM (%)		
		Hiver	Eté	Hiver	Eté	Hiver	Eté	
1993	C; $n = 36$	3,8	6,1	< 0,1 - 22,5	< 0,1 - 18,9	11	9	
	CA; $n = 10$	1,2	3,6	0,2-3,2	0,3-13,6	9	11	
	O; $n = 7$	2,2	8,4	0,2-5,8	0,2-23,4	22	13	
1994	C; $n = 1$	1,5	6,5	0,6-2,6	1,3-10,5	5	8	
	CA; $n = 1$	0,7	2,3	0,5 -1,1	< 0,1 - 6,6	5	4	
	O; $n = 1$	5,6	8,4	20 - 11,4	3,8 - 14,2	52	12	
1996	C; $n = 7$	5,7	4,0	< 0,1 - 12,0	< 0,1 - 19,8	13	11	
	CA; $n = 5$	3,6	4,1	0,6-17,3	0,7 - 16,8	22	10	
	O; $n = 4$	2,6	10,4	0,3-4,9	1,6-21	38	27	
1999	C; $n = 2$	1,6	6,1	0,7 -3,5	0,7 - 11,0	8	11	
	CA; $n = 2$	0,8	2,0	0,7-1,0	1,4-2,4	5	4	
	O; $n = 2$	4,5	9,3	2,1-6,5	1,6-12,2	64	33	
2000	C; $n = 27$	56,8	91,8	0,55 - 237	0.8 - 263	12	13	
2003	CD; $n = 7$	1,7	6,4	0,7-5,4	2,7-12,2	11	14	
2004	C; $n = 1$	3,1	5,6	1,9 - 5,0	2,2-9,6	13	12	

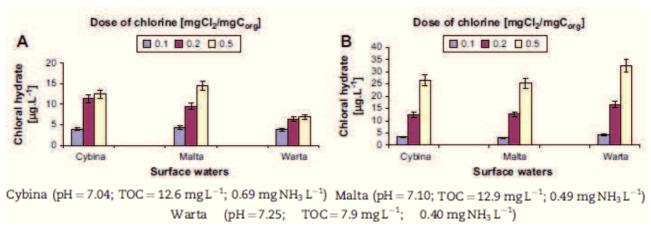
*n* : nombre de systèmes

CA, chlore – chloramine;

CD, dioxyde de chlore – chlore.

<sup>\* :</sup> C, chlore – chlore ;

O, ozone – chlore;



**Figure III.1.** Influence du taux de chloration (en mg Cl<sub>2</sub>/mg COT) sur la production d'hydrate de chloral après 30 min de réaction (A) ou 72 h de réaction (B) (Dabrowska et Nawrocki, 2009).

D'autres haloacétaldéhydes (chlorés, bromés et mixtes) peuvent aussi être formés comme sousproduits lors de la chloration d'eaux de distribution à des niveaux de concentrations qui dépendent en particulier de la teneur en ions bromure dans les eaux (Tableau III.2).

**Tableau III.2.** Concentrations moyennes en haloacétaldéhydes mesurées dans les eaux de distribution au Canada (Koudjonou *et al.*, 2008).

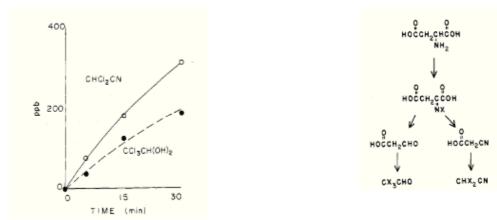
Saison	Eté –	1			Eté –	2			Eté –	3			Hiver			
Bromure	182				112				40				30			
$(\mu g/L)$	T	D1	D2	D3												
TCM	1,9	2,9	3,3	3,3	2,1	2,6	3,3	4,1	4,2	6,4	8,1	10,1	11,6	12,9	13,5	15,6
BDCM	8,2	12,1	13,9	13,5	7,8	9,7	11,4	13,6	4,5	6,0	7,1	8,6	4,1	4,8	5,0	5,9
CDBM	24,9	35,9	42,8	43,7	16,7	19,6	21,7	24,2	3,5	3,7	4,0	4,5	1,7	2,0	2,1	2,2
TBM	19,0	28,6	35,3	39,1	7,3	8,6	9,2	10,0	0,3	0,3	0,3	0,4	-	-	-	-
THM totaux	54,0	78,5	95,4	99,6	34,0	40,6	45,6	51,8	12,4	16,4	19,4	23,6	17,5	19,9	20,7	23,8
DCA	1,0	1,3	1,3	1,1	1,3	1,6	1,6	1,6	1,6	1,8	1,8	1,9	3,3	3,6	3,6	3,0
CH	1,3	1,6	1,6	1,4	2,1	2,6	2,8	3,0	6,9	8,3	8,8	8,9	1,9	2,7	3,5	5,2
BCA	2,7	3,1	3,0	2,8	1,5	1,9	1,8	1,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4
DBA	1,1	1,0	0,9	0,8	0,6	0,6	0,5	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
BDCA	5,1	6,5	6,8	6,3	6,2	7,4	7,9	8,3	2,4	2,6	2,8	3,1	0,8	1,0	1,1	1,3
CDBA	9,0	11,1	11,6	10,9	5,9	6,4	7,0	6,9	1,5	1,4	1,4	1,5	0,6	0,7	0,7	0,7
TBA	2,0	1,6	1,6	1,6	0,6	0,7	0,6	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
HAA totaux	22,2	26,3	26,8	25,0	18,3	21,1	22,1	22,4	13,0	14,8	15,5	16,2	7,2	8,5	9,5	10,5
CH/THM	2,4	2,0	1,7	1,4	6,2	6,4	6,1	5,8	56	51	45	38	66	65	65	66
CH/HAA	5,8	6,1	6,0	5,6	11,5	12,3	12,7	13,4	53,1	56,1	56,8	54,9	26,4	31,8	36,8	49,5
HAA/THM	0,41	0,35	0,28	0,25	0,54	0,52	0,48	0,43	1,05	0,90	0,80	0,69	0,41	0,43	0,46	0,44
$\mathrm{BIF}_{\mathrm{(THM)}}$	1,99	1,99	2,01	2,05	1,70	1,68	1,64	1,60	0,80	0,70	0,65	0,63	0,32	0,33	0,33	0,32
BIF <sub>(HAA)</sub>	0,78	0,78	0,77	0,78	0,69	0,68	0,67	0,66	0,24	0,22	0,22	0,23	0,18	0,16	0,15	0,15

T: mesure en sortie usine.

D1, D2 et D3: mesures au niveau du réseau de distribution).

En ce qui concerne les eaux de piscine, très peu de valeurs de concentrations en hydrate de chloral ont été publiées à ce jour. Une valeur de 282  $\mu$ g/L a été citée dans un rapport de l'OMS (2006). Dans une étude sud-coréenne publiée en 2010, Lee *et al.* (2010) ont mesuré des concentrations moyennes en hydrate de chloral comprises entre 5 et 35  $\mu$ g/L dans des eaux de piscines publiques coréennes chlorées et ce composé représentait environ 10 % de la concentration totale en composés identifiés (somme des concentrations massiques en trihalométhanes, acides haloacétiques, haloacétonitriles, et hydrate de chloral).

Il existe assez peu de données sur les rendements de formation d'hydrate de chloral lors de la chloration de molécules organiques modèles en milieu aqueux. Les matières organiques naturelles représentent des précurseurs d'hydrate de chloral lors de la chloration des eaux de distribution (Richardson *et al.*, 1998; Barrott, 2004). L'hydrate de chloral peut aussi être formé lors de la chloration d'acides aminés et d'aldéhydes (Barrott, 2004; Trehy *et al.*, 1986). Trehy *et al.* (1986) ont proposé une voie de formation de l'hydrate de chloral à partir de l'acide aspartique et ont montré que certains acides aminés comme l'acide aspartique, la tyrosine et le tryptophane forment de l'hydrate de chloral quand ils sont chlorés dans des conditions similaires à celles mises en œuvre lors du traitement de l'eau potable (Figure III.2).

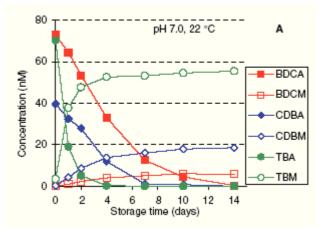


**Figure III.2.** Chloration de l'acide aspartique [Chlore]<sub>0</sub> = 33 mg/L = 465  $\mu$ M; [Acide aspartique] = 10 mg/L = 75  $\mu$ M, pH = 6,4, t < 30 min (Trehy *et al.*, 1986).

L'hydrate de chloral s'hydrolyse pour donner du chloroforme et de l'acide formique :

$$CCl_3CH(OH)_2 \xrightarrow{H_2O(OH^-)} CHCl_3 + HCOOH(HCOO^-)$$

Le temps de demi-réaction dépend du pH et de la température : 4 jours à pH 9 et 20 °C, 17,5 jours à pH 8 et 20 °C et 2 jours à pH 8 et 35 °C (Luknitskii, 1975). L'hydrate de chloral est faiblement volatil avec une constante de Henry égale à 3,44.10<sup>5</sup> M.atm<sup>-1</sup> à 25 °C (Luknitskii, 1975). Les trihaloaldéhydes bromés se décomposent plus rapidement en THM que CCl<sub>3</sub>CH(OH)<sub>2</sub>. En effet, les durées de vie à pH 7 et 20 °C sont de l'ordre de 4 jours pour le bromodichloroacétaldéhyde, 3 jours pour le dibromochloroacétaldéhyde et 1 jour pour le tribromoacétaldéhyde (Figure III.3; Koudjonou et Lebel, 2006).



**Figure III.3.** Stabilité de trihaloacétaldéhydes en milieu aqueux à pH 7 et 20 °C (bromodichloroacétaldéhyde BDCA – bromodichlorométhane BDCM – chlorodibromoacétaldéhyde CDBA – chlorodibromométhane CDBM – tribromoacétaldéhyde TBA – tribromométhane TBM) (Koudjonou et Lebel, 2006).

Xie et Reckhow (1996) ont montré que la cinétique d'hydrolyse des trihaloacétaldéhydes (THA) suit une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration en aldéhyde et 0,5 par rapport à la concentration en OH. Les trihaloacétaldéhydes bromés sont instables en présence de sulfite de sodium. La vitesse de déhalogénation est fonction de la concentration du THA, du pH et de la concentration en sulfite dans l'eau.

#### III.2. MATERIELS ET METHODES

#### III.2.1. PREPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions mères d'hydrate de chloral (4 mM) ont été préparées à partir d'hydrate de chloral en poudre, commercialisé par ACROS. Compte tenu de son hydrolyse en solution, les solutions mères d'hydrate de chloral ont été préparées toutes les semaines en milieu légèrement acide.

Les solutions mères de chloroforme (200 mg/L) ont été préparées dans du méthanol à partir de chloroforme commercialisé par ACROS, stockées en flacons hermétiques à -4 °C.

Les solutions mères d'acides aminés et d'acide citrique (10 mM) ont été préparées dans l'eau purifiée.

#### III.2.2. CONDITIONS DE PRELEVEMENT ET DE STOCKAGE DES ECHANTILLONS

Les prélèvements d'eau ont été effectués en même temps que les prélèvements pour le dosage des paramètres physico-chimiques étudiés dans le chapitre précédent.

Le conditionnement des flacons diffère selon la nature de l'analyse (Tableau III.3).

Dès leur arrivée au laboratoire, les échantillons ont été stockés à 4 °C, et les analyses effectuées dans un délai de 48 à 72 heures.

Tableau III.3. Conditionnement des échantillons.

	TI.		0 (1 / 1111 / (20 T) 11 ) 1 1
	Flaconnage		2 flacons pénicilline (20 mL) remplis à ras bord
	Conditionnement	au	Par flacon : $+ 2$ gouttes (60 $\mu$ L) Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5 H <sub>2</sub> O à 46
	prélèvement		g/L + 2 gouttes d'H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> concentré pour obtenir un
			pH 2 (les échantillons ont été acidifiés afin d'éviter
			une surestimation de la concentration en THM par la
TIIM -4			méthode Headspace).
THM et	Conditionnement		Par immersion remplir complètement le flacon en
haloacétonitriles	préconisé selon	la	verre et boucher. Ajouter 0,1 à 0,2 mL de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5
	norme		$H_2O$ à 30 g/L à 250 mL.
			Conserver à 4 °C. Traiter dans les 48 h si possible.
			r
	Norme de référence		NF EN ISO 10301 section 3
			Extraction HS (30 min à 80 °C) Analyse GC/MS
	Flaconnage		1 flacon à vis de 100 mL
Hydrate de	Conditionnement	au	Par flacon:
chloral	prélèvement		+ 10 gouttes de thiosulfate, 5 H <sub>2</sub> O à 46 g/L
			+ 0,2 mL d'HCl concentré (pH 1,6)
	Flaconnage		2 flacons en verre de 250 mL
			contenant chacun 2,5 mL de HNO <sub>3</sub> concentré (65 %)
	Conditionnement	au	Par flacon:
	prélèvement		+ 1 pointe de spatule de sulfite de sodium en poudre
AOX	Conditionnement		Utiliser des récipients en verre. Pour 1 litre, ajouter
	préconisé selon	la	50 mL de solution de sulfite de sodium à 50 g/L, puis
	norme		2 mL d'acide nitrique à 65% (pH < 2). Analyser dès
			que possible ou conserver à 4 °C.
	Norme de référence		NF EN ISO 9562 (méthode par colonne)
	Flaconnage		1 flacon à vis de 250 mL
	Conditionnement	au	Par flacon:
	prélèvement		+ 0,5 mL de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5 H <sub>2</sub> O à 46 g/L ou 25 mg de
	•		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5 H <sub>2</sub> O en poudre
			+ 2,5 mL d'HCl concentré (37 %) (pH 0,9)
	Conditionnement		Remplir complètement le flacon en verre brun pré
A '1	préconisé selon	la	
Acides	norme		$Na_2S_2O_3$ , 5 $H_2O$ .
haloacétiques			Conserver à 4 °C. Traiter dès que possible (dans les 3
			jours).
			Ajuster le pH à $1 \pm 0.2$ par HCl à 25 % avant
			extraction
	Norme de référence		NF EN ISO 23631 juin 2006
			L/L (MTBE) et méthylation
			Analyse GC/MS (SIM)

#### III.2.3. ETUDE DE LA STABILITE DE L'HYDRATE DE CHLORAL

Au cours de cette étude, nous avons examiné la stabilité de l'hydrate de chloral dans les flacons headspace utilisés pour l'analyse des trihalométhanes. En effet, un stockage d'échantillons d'eaux de piscine à température ambiante et à un pH non approprié, ou encore de mauvaises conditions d'obtention de l'équilibre Gaz/Liquide dans le passeur d'échantillons pour le dosage des THM peut conduire à une hydrolyse partielle de l'hydrate de chloral en chloroforme, et par conséquent, à une surestimation de la teneur en chloroforme.

Les passeurs d'échantillons utilisés au cours de cette étude ont été :

- un passeur DANI (HS 3950) associé à un chromatographe en phase gazeuse à capture d'électrons (VARIAN 3300 équipé d'un injecteur split/splitless). Avec ce passeur (portoir d'une capacité de 24 flacons), les flacons sont placés dans un bain thermostaté et restent à la tempéraure programmée pour l'analyse des THM (en général 50 °C) durant toute la durée nécessaire à l'analyse de tous les échantillons placés dans le portoir du passeur d'échantillons.
- et un passeur d'échantillons Combi Pal (CTC Analytic), couplé à un chromatographe Agilent (7890A) équipé d'un spectromètre de masse (Agilent 5975C) utilisé en mode impact électronique. Dans le cas de ce passeur, le flacon à analyser ne reste à la temperature programmée (50 °C) que pendant un temps fixé à 15 minutes.

#### III.2.4. ANALYSE DES SOUS-PRODUITS ORGANOHALOGENES

Les sous-produits de chloration ont été analysés par chromatographie en phase gaz (GC) après extraction liquide-liquide ou par analyse directe de l'espace de tête (ou méthode Headspace). Chacune de ces deux méthodes permet de déterminer la concentration en THM et en HAN dans les échantillons.

#### III.2.4.1. Dosage des composés volatils par la méthode à l'espace de tête

Les composés volatils ont été déterminés par l'analyse de l'espace de tête à l'aide d'un chromatographe Agilent 7890A équipé d'un passeur automatique (Combi Pal CTC Analytic) et d'un spectromètre de masse (Agilent 5975C) utilisé en mode impact électronique. Les vials de 20 mL contenant 10 mL d'échantillon sont introduits dans un agitateur chauffant (500 tpm; 50°C) pendant 15 min afin d'atteindre l'équilibre gaz-liquide. Des expériences préliminaires ont montré que l'équibre gaz liquide est atteint après 10 min d'agitation. 2,5 mL de la phase gaz sont ensuite introduits en mode « pulsed split 1:10 » dans une colonne capillaire (Agilent HP-1MS, 30 m x 0,25 mm d.i.; épaisseur de film : 1 µm). Les différentes températures utilisées ainsi que les paramètres utilisés pour la détection en spectrométrie de masse sont présentés dans le Tableau III.4.

#### III.2.4.2. Dosage des composés extractibles au MTBE

La méthode d'extraction liquide-liquide est basée sur la norme EPA 551.1. 10 µL d'étalon interne (1,2-dibromopropane à 20 mg/L dans le méthanol), 3 grammes de sulfate de sodium anhydre et 2 mL de méthyl *tert*-butyl éther (MTBE) sont ajoutés à 10 mL d'échantillon dans un tube conique de 15 mL équipé d'un bouchon à face téflonnée. Le mélange est ensuite vigoureusement agité pendant 1 minute et laissé au repos pendant 5 minutes. La phase organique est ensuite transférée dans un flacon de 2 mL pour l'analyse chromatographique.

Les extraits MTBE sont ensuite injectés en mode « pulsed splitless » dans un chromatographe (HP 6890) équipé d'un passeur automatique d'échantillons et couplé à un spectromètre de masse (HP 5973 MSD). Une colonne HP-5MS (30 m x 0,25 mm d.i.; épaisseur du film : 0,25 µm) a été utilisée pour la séparation des composés. Les différentes températures utilisées sont présentées dans le Tableau III.5.

#### III.2.4.3. Dosage des acides haloacétiques

La concentration en acides haloacétiques est déterminée conformément à la méthode EPA 552.2. 10  $\mu$ L d'étalon de substitution (acide 2-bromopropanoique à 20 mg/L dans le méthanol), 3 grammes de sulfate de sodium anhydre, 0,8 mL d'acide sulfurique concentré et 3 mL de MTBE sont ajoutés à 10 mL d'échantillon dans un tube conique de 15 mL équipé d'un bouchon à face téflonnée. Le mélange est ensuite vigoureusement agité pendant 1 minute et laissé au repos pendant 2 minutes. La phase organique est ensuite transférée dans un tube de 15 mL contenant 1 mL d'acide sulfurique à 10 % v/v dans du méthanol. Les tubes sont ensuite fermés et chauffés à 50°C pendant 2 heures. Après refroidissement, 4 mL d'une solution saturée en NaHCO3 est ajoutée afin d'arrêter la réaction. La phase organique est ensuite transférée dans un flacon de 2 mL pour l'analyse chromatographique.

Les extraits MTBE sont ensuite injectés en mode « pulsed splitless » dans un chromatographe (HP 6890) équipé d'un passeur automatique d'échantillons et couplé à un spectromètre de masse (HP 5973 MSD). Une colonne HP-5MS (30 m x 0,25 mm d.i.; épaisseur du film : 0,25  $\mu$ m) a été utilisée pour la séparation des composés. Les différentes températures utilisées sont présentées dans le tableau III.6.

#### III.2.4.4. Analyse des AOX

L'analyse des sous-produits organohalogénés totaux a été réalisée par le laboratoire IANESCO (accréditations COFRAC n°1-0731). La technique d'analyse repose sur l'adsorption des composés organohalogénés par filtration de l'échantillon sur du charbon actif en poudre (CAP) puis sur la minéralisation des charbons dans un pyrolyseur selon la norme NF EN 9562.

**Tableau III.4.** Analyse des sous-produits organochlorés volatils par espace de tête.

Rampe de tempér	ature $\frac{40 \text{ °C}}{(3 \text{ min})} \frac{5 \text{ °C}}{\text{min}} \frac{220 \text{ °C}}{(2 \text{ min})}$
Réf Colonne	HP-1MS (30 m x 0,25 mm d.i.; épaisseur du film : 1 μm)
Injecteur	Volume 2500 μL Température 120 °C Split Pulsed Split 1:10
Détecteur	Ligne de transfert 280 °C Source EI 230 °C Quadripôle 150 °C
Mode d'acquisition SIM	Groupe         Temps (minutes)         m/z         Composé analysé           1         2,8         47-83-87         TCM           2         5,4         108-110         TCAN           3         6,9         74-82-83-85         DCAN-BDCM           4         8,1         43         DCP           5         9,9         74-119-127-129         CPK           6         10,9         43-125         TCP           7         12,6         41-121-123         DBP           8         13,4         118-120-171-173         TBM-DBAN
Exemple de chromatogramme	Abundance TCM

**Tableau III.5.** Analyse des sous-produits organochlorés extractibles au MTBE.

Rampe de tempéra	ature	40 °C 2 °C   min	55°C 5°C 85°C 40°C 100°C	0C  200°C min (2 min)
Réf Colonne	Ŧ	HP-5MS (30 m	x 0.25 mm d.i.: épa	isseur du film : 0,25 μm)
Injecteur	Volume 1 Température 1	l μL 150 °C Pulsed Splitless		
Détecteur	Ligne de transfert Source EI	180 °C 150 °C 230 °C		
Mode d'acquisition SIM	Groupe Temp 1 4,8 2 7,0 3 8,7 4 9,9 5 10,42 6 12,9 7 14,40 8 15,5 9 16,5 10 17,6 11 18,4 12 19,0	0	m/z 83-85 108-110 82-83-84-85-129 74-82 43 82-117-119 127-129 74-76-155 43-125 41-121-123 171-173-175 118-120-199	Composé analysé TCM TCAN BDCM-HC DCAN DCP CPK CDBM BCAN TCP DBP TBM DBAN
Exemple de chromatogramme	320000- 300000- 2800000- 2400000- 200000- 1800000- 1400000- 100000- 10000- 10000- 1000	7 A N 9.427	AN CPK DCPone	EI DBAN  TCPone  BCAN  TBM  CDBM

Tableau III.6. Analyse des acides haloacétiques.

Rampe de tempéra	ure $ \frac{35 \circ \text{C}}{(3 \text{ min})} \frac{55 \circ \text{C}}{\text{min}} \frac{55 \circ \text{C}}{(1 \text{ min})} \frac{85 \circ \text{C}}{\text{min}} \frac{100 \circ \text{C}}{\text{min}} \frac{200 \circ \text{C}}{\text{min}} $
Réf Colonne	HP-5MS (30 m x 0,25 mm d.i.; épaisseur du film : 0,25 μm)
Injecteur	Volume 1 μL Température 150 °C Split Pulsed Splitless
Détecteur	Ligne de transfert  Source EI 150 °C  Quadripôle 230 °C
Mode d'acquisition SIM	Groupe Temps (minutes) m/z Composé analysé 1 7-31 41-59-87 MCAA MBAA DCAA TCAA BCAA DBAA DBAA BDCAA CDBAA
Exemple de chromatogramme	DCAA M/Z = 59 19.984  M/Z = 87 1000 1000 1000 19.881  CDBAA  CDBAA  MBPA  TCAA BCAA  BDCAA  MBPA  BDCAA  MBAA  DCPA  TCAA BCAA  DBAA

**Tableau III.7.** Gammes de mesure et limites de détection analytiques (concentration en μg.L<sup>-1</sup>).

Composé	Io		Gamme d'étalonnage	LQ*	LD*			
- Quantification Cor		Confirmation	onfirmation (µg/L)					
Méthode : Head-space GC-MS								
TCM <sup>a</sup>	83 - 85	47	2 - 200	0,3	0,1			
$BDCM^{a}$	83 - 85		2 - 200	0,3	0,1			
CDBM <sup>a</sup>	127 - 129		2 - 200	0,3	0,1			
TBM	171 - 173		2 - 200	0,3	0,1			
TCAN	108 - 110		2 - 200	0,3	0,1			
DCAN <sup>a</sup>	74 - 82		2 - 200	0,3	0,1			
DBAN	118 - 120		2 - 200	60	50			
$BCAN^b$	74		2 - 200	4	2			
DCPone <sup>d</sup>	43		2 - 200	1	0,3			
CPK <sup>b</sup>	119		2 - 200	1	0.3			
Méthode : Extra	action liquide-liqui	ide GC-MS						
ГСМ <sup>d</sup>	83 - 85		2 - 200	2	1			
$BDCM^{\mathrm{d}}$	129	85	2 - 200	1	0,3			
$CDBM^{\mathrm{d}}$	127 - 129		2 - 200	0,3	0,1			
TBM	173 - 175		2 - 200	0,3	0,1			
$HC^a$	82 - 84		0,6-2500	10	3			
$EI^{\mathrm{a}}$	41		0,7 - 2000	1	0,3			
DCAN <sup>d</sup>	74 - 82		0,7 - 400	0,3	0,1			
$BCAN^{c}$	74 - 76	155	0,7 - 400	0,3	0,1			
$DBAN^{\mathrm{a}}$	119 - 120	199	0,7 - 400	0,3	0,1			
TCAN	108 - 110		0,7 - 400	0,3	0,1			
$CPK^c$	117 - 119	82	0,7 - 400	0,3	0,1			
DCPone <sup>a</sup>	43		0,7 - 400	0,3	0,1			
TCPone <sup>a</sup>	125	43	2 - 400	1	0,3			
<b>Méthode : Extra</b>	action liquide-liqui	ide estérification	GC-MS					
MCAA-Me <sup>a</sup>	59		10 - 300	3	1			
MBAA-Me <sup>a</sup>	59		6 - 200	3	1			
BCAA-Me <sup>a</sup>	59		6 - 200	3	1			
BDCAA-Me <sup>a</sup>	59		6 - 200	3	1			
CDBAA -Me <sup>a</sup>	59		6 - 200	3	1			
DCAA-Me <sup>a</sup>	59		10 - 300	3	1			
TBAA-Me <sup>a</sup>	59		3 - 100	3	1			
TCAA-Me <sup>a</sup>	59		4 - 200	3	1			
ER-Me <sup>a</sup>	87		4 - 200	3	1			
	extrait MTBE/ vial							
	tte méthode unique							
	ette méthode si conc			,,,				
: quantifié sur ce	tte méthode aux fai ion uniquement	bles concentration	ns si non quantifié par autre	méthode	;			

#### III.3. RESULTATS ET DISCUSSION

### III.3.1. CONCENTRATIONS EN SOUS-PRODUITS DE CHLORATION RETROUVEES DANS LES EAUX DE PISCINE

Le tableau III.8 donne, pour chaque paramètre, la concentration moyenne, l'écart-type, le nombre de valeurs, les concentrations minimales et maximales retrouvées.

**Tableau III.8.** Valeurs moyennes, nombre de valeurs (n), valeurs minimales et maximales obtenues pour les sous-produits de chloration.

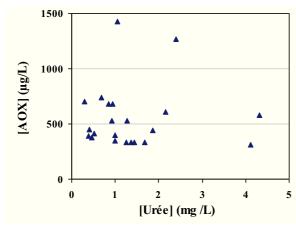
	Unité	Moyenne	n *	Ecart-type	Mini	Maxi	
Composés organohalogénés totaux (AOX)							
AOX	μg/L	607	37	340	160	1430	
Trihalométhanes (THM)							
Chloroforme (TCM)	μg/L	33,2	37	30,4	5,5	176,7	
Bromodichlorométhane (BDCM)	μg/L	3,0	37	2,9	0,3	13,2	
Dibromochlorométhane (CDBM)	μg/L	0,93	33	1,23	0,16	6,66	
Bromoforme (TBM)	μg/L	0,74	21	0,57	0,12	2,21	
THM totaux	μg/L	37,4	37	33,0	5,8	190,0	
TCM/THM totaux	%	88,7	37	6,4	65,7	97,1	
Acides haloacétiques (HAA)							
Ac. monochloroacétique (MCAA)	μg/L	9,4	33	9,9	0,6	40,5	
Ac. Dichloroacétique (DCAA)	μg/L	169,9	37	147,5	32,3	586,4	
Ac. Trichloroacétique (TCAA)	μg/L	109,8	37	81,3	27,3	351,8	
Ac. Bromochloroacétique (BCAA)	μg/L	16,4	9	14,1	2,7	47,3	
Ac. Bromodichloroacétique (BDCAA)	μg/L	3,7	6	4,4	0,3	12,3	
HAA totaux	μg/L	292,6	37	206,1	91,0	907,6	
Chloroaldéhydes et chlorocétones							
Hydrate de chloral	μg/L	180,3	37	118,9	31,8	497,3	
Dichloro-1,1 propanone	μg/L	0,4	10	0,2	0,2	0,7	
Trichloro-1,1,1 propanone	μg/L	3,7	33	2,7	1,0	11,3	
Haloacétonitriles (HAN)							
Dichloroacétonitrile (DCAN)	μg/L	12,2	37	6,4	4,3	36,2	
Bromochloroacétoniltrile (BCAN)	μg/L	2,2	28	1,7	0,8	8,3	
Dibromochloroacétonitrile (DBAN)	μg/L	1,16	11	1,00	0,06	3,03	
Trichloroacétonitrile (TCAN)	μg/L	0,34	4	0,19	0,08	0,50	
HAN totaux	μg/L	14,3	36	7,3	4,4	40,5	
Halopicrine							
Chloropicrine	μg/L	0,27	21	0,28	0,08	1,33	

<sup>\*</sup> Le nombre d'échantillons analysés est égal à 37. Si le chiffre mentionné dans la colonne *n* est inférieur à 37, cela signifie que la teneur en composé analysé est inférieure à la limite de quantification. La moyenne a donc été calculée uniquement sur les valeurs supérieures à la limite de quantification.

#### III.3.1.1. Concentrations en AOX

Les valeurs des concentrations en AOX sont comprises entre 160 et 1430  $\mu$ g/L, avec une valeur moyenne égale à 600  $\mu$ g/L (s.d. = 340, n = 37). Il faut d'abord noter que ces valeurs sont assez supérieures voire très supérieures aux concentrations en AOX généralement trouvées dans les eaux de distribution (100 à 200  $\mu$ g/L).

Comme les composés organohalogénés sont formés à partir de composés organiques présents dans l'eau d'appoint et surtout à partir de la pollution apportée par les baigneurs, il est logique que la concentration en AOX augmente lorsque la teneur en COT augmente (Figure III.4b). Pour une concentration donnée en COT, on peut aussi penser que les productions d'AOX dépendent du temps de séjour moyen de l'eau dans le bassin, de la nature des molécules constituant le COT et de la concentration en chlore libre. Comme le confirme la figure III.4a, il n'y a pas de corrélation entre la production d'AOX et la concentration en urée car l'urée ne produit pas de composés organohalogénés stables (les chlorourées éventuellement présentes sont réduites lors du conditionnement des échantillons) et aussi parce qu'il n'y a pas de corrélations entre les concentrations en urée et en COT.



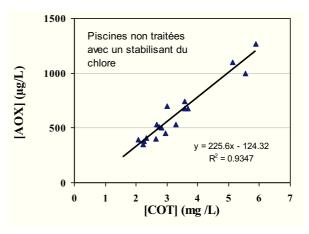


Figure III.4a.  $[AOX] = f([Ur\acute{e}e])$ .

**Figure III.4b.** [AOX] = f([COT]).

Figure III.4. Concentrations en AOX en fonction des concentrations en urée et en COT.

#### III.3.1.2. Concentrations en trihalométhanes (THM)

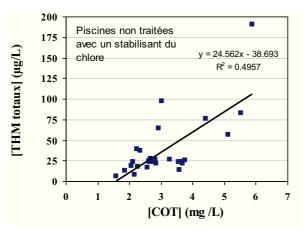
Les concentrations en THM mesurées au cours de cette étude ont été comprises entre 6 et 190  $\mu$ g/L avec une valeur moyenne autour de 37  $\mu$ g/L (s.d. = 33, n = 37) (Tableau III.8). Le chloroforme représente le THM largement majoritaire avec environ 90 % des THM totaux.

L'examen des résultats montre aussi qu'une seule valeur de concentration en chloroforme (176  $\mu$ g/L) et en THM totaux (190  $\mu$ g/L) est supérieure à 100  $\mu$ g/L. Ces valeurs ont été mesurées dans le bassin de natation d'une piscine publique de Poitiers (piscine A) (des analyses antérieures ont déjà permis de mesurer en 2009 des concentrations élevées en THM dans ce même bassin). En ne tenant pas compte de ce bassin, la concentration moyenne en THM totaux est alors de l'ordre de 30  $\mu$ g/L (s.d. = 36, n = 18) avec des valeurs en THM totaux comprises entre 6 et 97  $\mu$ g/L.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer les fortes valeurs en THM dans les eaux de piscine :

- taux de chloration élevés en raison de l'absence d'une régulation automatique pour l'injection du désinfectant (c'est le cas de la piscine A),
- un temps de séjour élevé de l'eau (de l'ordre de 20 jours dans la piscine A) : un temps de séjour élevé (faible renouvellement de l'eau) permet une accumulation de matières organiques dans le bassin et permet ainsi d'obtenir un rendement d'hydrolyse plus élevé de certains sous-produits trihalogénés comme l'hydrate de chloral en THM.
- une teneur élevée en COT due à un temps de séjour élevé ou à une fréquentation élevée. La figure III.5a montre ainsi que la concentration en THM a tendance à augmenter avec la teneur en COT.

- une faible aération de l'eau (brassage, injection d'air, absence de stripping au niveau du bac tampon) limite les pertes de composés volatils comme les THM. La figure III.5c ne montre pas de corrélation évidente entre la concentration en THM et la concentration en hydrate de chloral.
- l'irradiation UV dans le cas de bassins équipés d'un déchloraminateur UV.



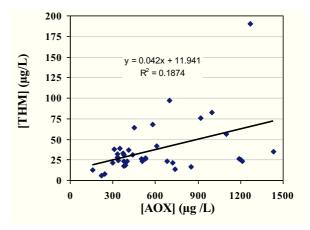
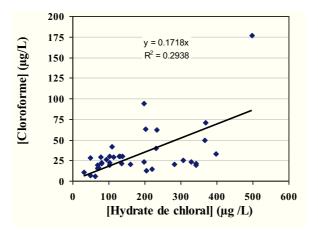


Figure III.5a. [THM totaux] = f([COT]).

**Figure III.5b.** [THM totaux] = f([AOX]).



**Figure III.5c.** [Chloroforme] = f([Hydrate de chloral]).

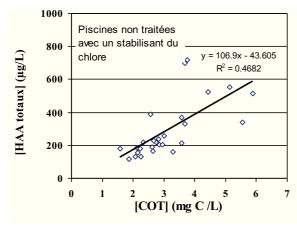
**Figure III.5.** Concentrations en THM totaux en fonction des concentrations en COT et en AOX et concentrations en chloroforme en fonction de la concentration en hydrate de chloral.

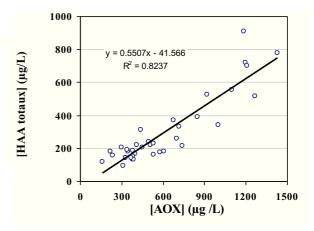
#### III.3.1.3. Concentrations en acides haloacétiques (HAA)

Les acides dichloroacétique et trichloroacétique représentent plus de 95 % de la teneur moyenne en HAA totaux dans les eaux de piscine.

Leurs concentrations maximales mesurées au cours de cette étude sont très élevées : respectivement 586 et 382  $\mu g/L$ . La concentration maximale en HAA totaux mesurée a été de l'ordre de 900  $\mu g/L$ .

Comme le montrent les figures III.6a et III.6b, les concentrations en HAA augmentent lorsque la concentration en COT augmente et lorsque la concentration en AOX augmente.





**Figure III.6a.** [HAA totaux] = f([COT]).

**Figure III.6b.** [HAA totaux] = f([AOX]).

**Figure III.6.** Concentrations en HAA totaux en fonction des concentrations en COT et en AOX.

Comme les acides haloacétiques sont très stables en milieu aqueux, ces composés s'accumulent progressivement dans les eaux de piscine. Leurs fortes concentrations s'expliquent aussi par le fait qu'ils représentent aussi des sous-produits finaux majeurs de chloration et de monochloramination des composés organiques.

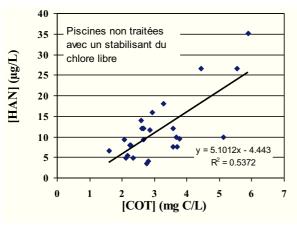
#### III.3.1.4. Concentrations en haloacétonitriles (HAN)

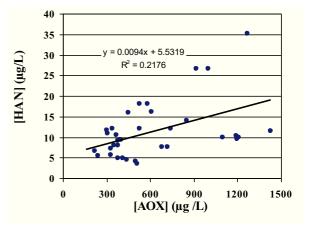
Les haloacétonitriles sont des sous-produits de chloration qui sont présents dans les eaux de distribution et les eaux de piscine. Au cours de cette étude, les concentrations mesurées en HAN sont comprises entre 4 et 40  $\mu$ g/L, avec une valeur moyenne de l'ordre de 14  $\mu$ g/L (s.d. = 7, n = 36) (Tableau III.8).

Comme le montre le Tableau III.8, le dichloroacétonitrile est le HAN majoritaire car il représente environ 90 % des HAN totaux. Le bromochloroacétonitrile a été détecté dans 28 échantillons sur 37 à un niveau moyen de concentrations de l'ordre de 2  $\mu$ g/L (mini : 0,8  $\mu$ g/L ; maxi : 8  $\mu$ g/L). Le dibromoacétonitrile n'a été détecté que dans 11 échantillons (concentration moyenne : 1  $\mu$ g/L).

Le trichloroacétonitrile n'a été détecté que dans 4 échantillons (sur 37) à des niveaux de concentrations compris entre 0,1 et 0,5 µg/L et ces faibles concentrations en trichloroacétonitrile s'expliquent par la très faible stabilité de ce composé dans l'eau.

Les figures III.7a et III.7b présentent l'évolution des concentrations en haloacétonitriles en fonction des concentrations en COT et en AOX. Les résultats montrent que la concentration en haloacétonitriles a tendance à augmenter avec la teneur en COT et en AOX. La disparité des points autour de la droite de régression peut être expliquée par le fait que les haloacétonitriles ne sont pas des sous-produits très stables en milieu aqueux et qu'une partie significative des haloacétonitriles formés dans les bassins peut être hydrolysée ou dégradée par le chlore libre lorsque les temps de séjour de l'eau dans les bassins sont élevés.





**Figure III.7a.** [HAN] = f([COT]).

**Figure III.7b.** [HAN] = f([AOX]).

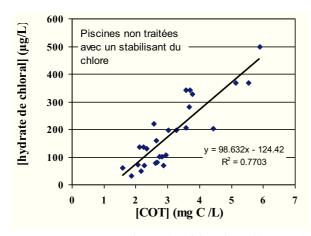
**Figure II.7.** Concentrations haloacétonitriles totaux (HAN) en fonction des concentrations en COT et en AOX.

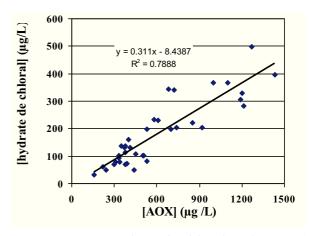
#### III.3.1.5. Concentrations en hydrate de chloral (HC)

L'hydrate de chloral représente avec les acides dichloroacétique et trichloroacétique, un des principaux sous-produits de chloration.

Les valeurs mesurées au cours de cette étude varient entre 30 et 500  $\mu$ g/L avec une valeur moyenne égale à 180  $\mu$ g/L (s.d. = 120, n = 37) (Tableau III.8).

Comme les acides haloacétiques, les concentrations en hydrate de chloral augmentent avec les concentrations en COT et en AOX (Figures III.8a et III.8b).





**Figure III.8a.** [Hydrate de chloral] = f([COT]). **Figure III.8b.** [Hydrate de chloral] = f([AOX]). **Figure III.8.** Concentrations en hydrate de chloral en fonction des concentrations en COT et en AOX.

Il convient ici de noter que les valeurs de concentrations en hydrate de chloral dans les eaux de piscine publiées dans la littérature sont quasi inexistantes à ce jour.

#### III.3.1.6. Concentrations en chloropropanones et en chloropicrine

La dichloro-1,1 propanone a été détectée dans 10 échantillons sur 37 à des concentrations variant entre 0,2 et 0,7  $\mu$ g/L (valeur moyenne : 0,4  $\mu$ g/L, s.d. = 0,2). La trichloro-1,1,1 propanone a été détectée dans 33 échantillons sur 37 à des concentrations variant entre 1 et 11  $\mu$ g/L (valeur moyenne : 3,7  $\mu$ g/L, s.d. = 2,7) (Tableau III.8).

La chloropicrine a été détectée dans 21 échantillons sur 37 à des concentrations variant entre 0,1 et 1,3  $\mu$ g/L (valeur moyenne : 0,27  $\mu$ g/L, s.d. = 0,28) (Tableau III.8). Il convient aussi de noter que 17 valeurs sur les 21 valeurs mesurables sont inférieures à 0,4  $\mu$ g/L.

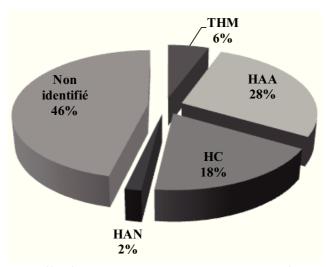
La présence de ces composés dans les eaux de piscine n'est pas surprenante car ils sont aussi très souvent détectés dans les eaux de distribution chlorées, à des niveaux très faibles et proches des limites de détection analytique.

#### III.3.1.7. Contribution dans le paramètre AOX

La figure III.9 et le tableau III.9 montrent la contribution moyenne des grandes classes de sous-produits de chloration dans le paramètre AOX.

**Tableau III.9.** Contribution des trihalométhanes, des acides haloacétiques, de l'hydrate de chloral et des haloacétonitriles au paramètre AOX.

	Unité	Moyenne	n	Ecart- type	Mini	Maxi
AOX (rappel des concentrations)	μg/L	607	37	340	160	1430
Trihalométhanes	%	5,7	37	3,1	1,6	13,0
Acides haloacétiques	%	27,7	37	8,1	17,1	46,7
Hydrate de chloral	%	18,6	37	5,7	7,1	32,4
Haloacétonitriles	%	1,7	37	0,8	0,5	3,7
Total	%	53,7	37	8,5	35,0	70,2



**Figure III.9.** Contribution moyenne au paramètre AOX des sous-produits de chloration analysés.

La contribution moyenne des THM au paramètre AOX n'est que de l'ordre de 5.7 % (s.d. = 3.1 ; n = 37) avec des contributions qui varient dans un domaine assez large : entre 1.6 % et 13 %.

Les acides haloacétiques, et en particulier, les acides dichloroacétique et trichloroacétique, représentent la majeure classe de sous-produits de désinfection identifiés avec une contribution au paramètre AOX qui varie entre 17 et 42 % (valeur moyenne : 27,7 %, s.d. = 8,1, n = 37).

L'hydrate de chloral est l'un des principaux sous-produits de chloration présents dans les eaux de piscine car il compte pour environ 7 à 32 % de la teneur en AOX des eaux de piscine, avec une moyenne de 18,6 % (s.d. = 5,7, n = 37).

Les haloacétonitriles contribuent quant à eux à 2 % uniquement du paramètre AOX.

Une grande partie de sous-produits halogénés contribuant au paramètre AOX n'a pas été suivie dans notre étude (46 % des AOX).

Contrairement aux THM et aux HAA qui sont très stables, l'hydrate de chloral s'hydrolyse facilement dans les eaux de piscine. Disposant de peu de données sur les conditions de sa dégradation dans l'eau, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'hydrolyse de l'hydrate de chloral dans l'eau.

#### III.3.2. HYDROLYSE DE L'HYDRATE DE CHLORAL LORS DU DOSAGE DES THM

Les échantillons d'eaux de piscine peuvent être stockés pendant plusieurs jours avant leurs analyses. De plus, dans les passeurs d'échantillons Headspace, ces échantillons d'eaux peuvent être portés à des températures assez élevées (50 à 80 °C) durant des temps variant selon le type de matériel utilisé (quelques dizaines de minutes à plusieurs heures). Dans ces conditions, une partie de l'hydrate de chloral peut subir des réactions d'hydrolyse pour donner du chloroforme et conduire à une surestimation de la concentration en chloroforme allant à plus de 100 % (Cammann et Hubner, 1993).

Afin de mieux comprendre l'influence de tous ces paramètres sur la concentration de l'hydrate de chloral dans l'eau, les expériences d'hydrolyse ont été effectuées dans de l'eau pure et l'eau de piscine sous différentes conditions de températures et de pH.

#### III.3.2.1. Conversion de l'hydrate de chloral en chloroforme

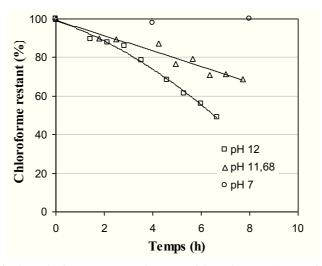
#### a) En Eau purifiée

Avant d'examiner les cinétiques d'hydrolyse de l'hydrate de chloral, des expériences préliminaires ont été effectuées en vue de vérifier la production théorique d'une mole de chloroforme par mole d'hydrate de chloral car des données bibliographiques ont montré une conversion incomplète de l'hydrate de chloral en chloroforme (Koudjonou et LeBel, 2006).

Les résultats obtenus ont montré que des solutions d'hydrate de chloral (0 à 2  $\mu$ M) préparées dans l'eau purifiée (pH 5 à 6) qui ont été ensuite portées à pH  $\approx$  11 (par addition de NaOH) durant un temps de l'ordre de 30 à 45 minutes puis ramenées à pH < 5 (par addition de HCl), conduisent à la formation de 1,00  $\pm$  0,05 mole de chloroforme/mole d'hydrate de chloral. Pour ces expériences, les analyses de chloroforme ont été effectuées en utilisant la méthode Headspace (température du bain : 50 °C).

En montrant la conversion quantitative de l'hydrate de chloral en chloroforme après hydrolyse à pH basique durant un temps de 30 min environ à pH 11 - 11,2, ces résultats ont permis en même temps de valider d'une manière indirecte les courbes d'étalonnage du chloroforme.

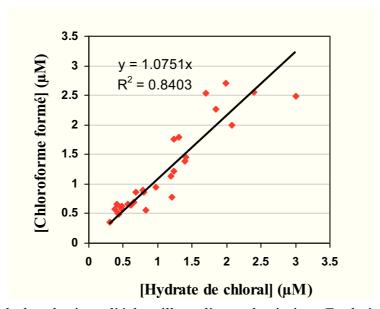
L'acidification des solutions contenant du chloroforme a été rendue nécessaire car le chloroforme peut lui-même être hydrolysé à pH basique et à une température de 50 °C. Comme le montrent les résultats obtenus au cours de notre étude, le chloroforme est très stable à pH neutre et à 50 °C (Figure III.10). L'étude de la stabilité du chloroforme en milieu basique ([CHCl<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 1  $\mu$ M) qui a été effectuée en utilisant le passeur d'échantillons Dani HS 3950 (température du bain réglée à 50 °C) a mis en évidence une décomposition du chloroforme de l'ordre de 30 % à pH 11,7 et de l'ordre de 50 % à pH 12 après 7 h de temps de contact à 50 °C (Figure III.10).



**Figure III.10.** Evolution de la concentration en chloroforme ([CHCl<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 1  $\mu$ M) à 50 °C, et à pH 7, 11,7 et 12 en fonction du temps (flacons « headspace » placés dans le passeur d'échantillons DANI HS 3950).

#### b) En eaux de piscine

Sur le plan appliqué, une étape d'hydrolyse à pH basique permettrait de mesurer la concentration totale en composés organohalogénés possédant le groupement CCl<sub>3</sub> et qui sont hydrolysables en milieu basique comme l'hydrate de chloral et la trichloro-1,1,1 propanone. Les composés tel que l'acide trichloacétique ne sont pas hydrolysés dans nos conditions expérimentales. Le Tableau III.10 donne ainsi les valeurs des concentrations en hydrate de chloral et en chloroforme analysés dans 29 eaux de piscine ainsi que les concentrations en chloroforme mesurées après hydrolyse. Les productions moyennes de chloroforme formé lors de l'hydrolyse de l'hydrate de chloral sont de l'ordre de 1,15 mole de chloroforme par mole d'hydrate de chloral (s.d. = 0,22, Tableau III.10) ou de 1,07 mole/mole obtenue par régression linéaire (R<sup>2</sup> = 0,84, Figure III.11).



**Figure III.11.** Hydrolyse basique d'échantillons d'eaux de piscine : Evolution de la quantité de chloroforme formé en fonction de la concentration en hydrate de chloral.

**Tableau III.10.** Contribution de l'hydrate de chloral dans la variation de la concentration en chloroforme après hydrolyse totale.

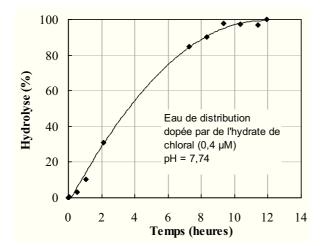
Bassin	[CHCl <sub>3</sub> ] avant hydrolyse (μM)	[CHCl <sub>3</sub> ] après hydrolyse (μM)	Production de CHCl3 par hydrolyse (μΜ)	[Hydrate de chloral] avant hydrolyse (µM)	Production de CHCl <sub>3</sub> par hydrolyse (mole/mole d'hydrate de chloral)
1	1,49	3,96	2,48	3,01	0,82
2	0,28	2,83	2,55	2,40	1,06
3	0,10	1,32	1,21	1,24	0,98
4	0,79	1,57	0,77	1,20	0,64
5	0,18	2,18	2,00	2,07	0,97
6	0,13	0,63	0,50	0,42	1,19
7	0,14	0,63	0,49	0,43	1,14
8	0,17	1,11	0,94	0,97	0,97
9	0,20	1,34	1,14	1,19	0,96
10	0,25	0,81	0,56	0,83	0,67
11	0,53	2,29	1,76	1,23	1,43
12	0,21	2,48	2,27	1,85	1,23
13	0,12	1,97	1,8	1,3	1,38
14	0,20	2,90	2,70	1,99	1,36
15	0,18	2,71	2,54	1,70	1,49
16	0,05	0,61	0,57	0,38	1,50
17	0,19	0,82	0,63	0,48	1,31
18	0,16	0,82	0,66	0,41	1,61
19	0,26	1,15	0,89	0,79	1,13
20	0,18	0,76	0,58	0,48	1,21
21	0,33	1,72	1,38	1,39	0,99
22	0,25	0,90	0,65	0,61	1,07
23	0,22	0,88	0,66	0,56	1,18
24	0,24	1,10	0,86	0,68	1,26
25	0,25	1,12	0,86	0,80	1,08
26	0,52	1,97	1,45	1,41	1,03
27	0,24	0,60	0,36	0,30	1,20
28	0,25	0,86	0,61	0,47	1,30
29	0,35	1,06	0,70	0,65	1,08
				Moyenne:	1,15
				Ecart-type:	0,23

Compte tenu des incertitudes de mesures sur les concentrations en hydrate de chloral et de chloroforme et compte tenu du fait que les analyses de chloroforme, dans ces expériences d'hydrolyse, n'étaient pas toujours faites dans les conditions parfaites (quelques points hors gamme d'étalonnage) et n'ont pas pu être refaites, nous pouvons néanmoins dire que les quantités de chloroforme formé lors de l'hydrolyse sont égales aux concentrations en hydrate de chloral. Ces résultats indiquent que l'hydrolyse des échantillons à pH basique constitue une méthode indirecte d'évaluation de la teneur en hydrate de chloral dans les eaux de piscine.

#### III.3.2.2. Influence du temps de chauffage sur l'hydrolyse à pH neutre

Dans les passeurs d'échantillons Headspace, les échantillons d'eaux de piscine sont portés à une température assez élevée (50 à 80 °C) durant des temps de contact variant selon le type et l'ancienneté de la technologie du passeur d'échantillon utilisé (quelques minutes à plusieurs heures). Dans ces conditions, une partie de l'hydrate de chloral peut subir des réactions d'hydrolyse pour donner du chloroforme et conduire à une surestimation de la concentration en chloroforme.

Le passeur d'échantillon utilisé au début de notre étude est un passeur Dani (HS 3950) avec un portoir de 24 tubes. Les tubes sont analysés après un temps de stabilisation à la température de 50  $^{\circ}$ C d'une durée minimale de 1 heure et si le temps d'analyse par échantillon est de 30 minutes, le dernier échantillon à analyser a séjourné durant un temps minimal de 12 h dans le passeur. Comme l'illustre la Figure III.12 obtenue avec l'eau de distribution de la ville de Poitiers (pH = 7,74 ; échantillons non acidifiés) dopée en hydrate de chloral (0,4  $\mu$ M), un temps de séjour élevé peut conduire à une hydrolyse totale de l'hydrate de chloral en chloroforme.



**Figure III.12a.** Rendement d'hydrolyse en fonction du temps.

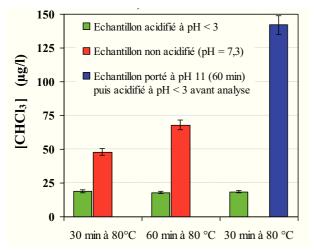
**Figure III.12b.** Application de la loi cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration de l'hydrate de chloral.

**Figure III.12.** Hydrolyse de l'hydrate de chloral à 50 °C à pH 7,7. (Hydrolyse suivie en mesurant les productions de CHCl<sub>3</sub>).

Pour cette expérience, la vitesse d'hydrolyse semble suivre une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration en hydrate de chloral. La constante cinétique d'ordre 1 obtenue est égale à  $0,285 \text{ h}^{-1}$  et indique que le temps de demi-vie de l'hydrate de chloral dans l'eau de distribution de la ville de Poitiers (pH 7,7) est de l'ordre de 2,4 à 2,5 h à T = 50 °C.

Dans le cas d'une eau de piscine, la Figure III.13 présente des exemples typiques de résultats obtenus pour le dosage des THM et permet d'illustrer l'influence du pH sur le dosage des THM par la méthode Headspace. En acidifiant les échantillons à pH inférieur à 3, les concentrations en chloroforme mesurées après 30 et 60 minutes de temps de contact des flacons Headspace à  $80^{\circ}$ C sont identiques et égales à  $18 \pm 1$  µg/L (Figure III.13a). Si les échantillons n'ont pas été acidifiés (pH = 7,3), les analyses montrent que les concentrations en chloroforme ont augmenté d'un facteur 2,5 et 3,8, respectivement après 30 et 60 minutes de temps de contact à  $80^{\circ}$ C. Une hydrolyse accélérée des précurseurs de chloroforme présents dans cet échantillon d'eau de piscine effectuée en portant cet échantillon à pH 11 durant 45 à 60 minutes (température ambiante) avant l'analyse montre que la concentration en chloroforme pourrait potentiellement augmenter d'un facteur 8 (pour l'échantillon analysé). Pour ce même échantillon d'eau de piscine, les dosages montrent également une surestimation de la concentration en bromodichlorométhane si l'échantillon n'est pas acidifié (Figure III.13b). Les surestimations observées avec le bromodichlorométhane sont

cependant moins importantes que celles observées avec le chloroforme, vraisemblablement parce que la concentration en bromodichloroacétaldéhyde est plus faible.



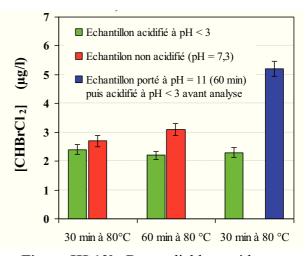


Figure III.13a. Chloroforme.

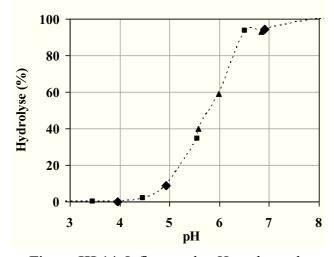
Figure III.13b. Bromodichlorométhane.

**Figure III.13.** Analyse du chloroforme et du bromodichlorométhane dans une eau de piscine par la méthode Headspace : influence du temps de contact à la température de 80 °C réglé au niveau de l'injecteur Headspace (30 ou 60 minutes) et du conditionnement des échantillons (échantillons non acidifiés ou acidifiés) sur les concentrations en THM.

#### III.3.2.3. Influence du pH sur l'hydrolyse à 80 °C

Afin d'illustrer l'hydrolyse de l'hydrate de chloral, nous avons étudié l'influence du pH sur la stabilité de l'hydrate de chloral à 80 °C. Des solutions d'hydrate de chloral (0,4  $\mu$ M) ont été préparées dans l'eau purifiée tamponnée par un tampon phosphate (5 mM) dont le pH a été ensuite ajusté à différentes valeurs comprises entre 3,5 et 7. 10 mL de solution ont été introduits dans des tubes headspace de 20 mL, hermétiquement fermés et placés durant 120 minutes dans un bain marie à 80 °C. A l'issue de ce temps, les tubes ont été refroidis et acidifiés à pH < 2 par addition de 100  $\mu$ L d'une solution de HCl 1 M pour 10 mL de solution afin d'arrêter la réaction d'hydrolyse.

Pour un temps de contact de 2 h à 80 °C, les analyses de chloroforme (Figure III.14) ont montré que le rendement d'hydrolyse de l'hydrate de chloral est nul à pH < 4, augmente entre pH = 4,5 et pH = 7 et est égal à 100 % à pH supérieur à 7.



pН	Hydrolyse (%)
3,46	0
3,96	0
4,46	1,7
4,94	8,7
5,56	34,6
5,57	39,9
5,99	59,2
6,51	93,4
6,84	92,8
6,91	94,3

**Figure III.14.** Influence du pH sur le rendement d'hydrolyse de l'hydrate de chloral à 80 °C (temps de contact = 120 min).

Ces résultats indiquent que l'analyse des THM dans des échantillons d'eaux de piscine par la méthode headspace impose que les échantillons soient acidifiés afin d'éviter une surestimation de la teneur en chloroforme due à une décomposition partielle de l'hydrate de chloral dans le passeur d'échantillons. Cette acidification limite aussi l'hydrolyse de l'hydrate de chloral lors du stockage des échantillons.

Il est donc impératif de neutraliser le chlore libre présent dans le milieu et d'acidifier l'échantillon à pH < 4 : ceci peut être réalisé par ajout de thiosulfate de sodium et d'acide chlorhydrique ou par addition d'acide ascorbique.

#### III.3.3. ETUDE DE L'HYDROLYSE DE L'HYDRATE DE CHLORAL

#### III.3.3.1. Réactivité du groupement carbonyl

#### a) Structure de la fonction carbonyle

Le groupement carbonyle contient une liaison courte (plus courte que la liaison C-H), forte et très polaire. En effet, l'oxygène est plus électronégatif que le carbone, et cette propriété provoque une polarisation de la double liaison C=O, avec une charge positive partielle sur le carbone et une charge négative sur l'oxygène. De plus, la présence du groupement CCl<sub>3</sub> fortement électroattracteur exalte la charge positive partielle du carbone carbonyle. Ainsi, le carbone est rendu fortement électrophile (Vollhardt et Schore, 1999).

#### b) Hydratation de la fonction carbonyle

En solution aqueuse, l'eau attaque la fonction carbonyle et aboutit à un système d'équilibre avec le diol géminé (CCl<sub>3</sub>CH(OH)<sub>2</sub>), l'hydrate de chloral. Cette réaction est catalysée soit par un acide soit par une base, et est réversible.

Dans le mécanisme par catalyse basique, OH joue le rôle du nucléophile. L'eau vient ensuite protonner l'adduit intermédiaire (un hydroxyalkoxyde), ce qui fournit le diol et régénère le catalyseur.

L'équilibre d'hydratation du chloral est fortement déplacé dans le sens 1 et la constante d'équilibre K est supérieure à 104 (99 % sous forme hydratée).

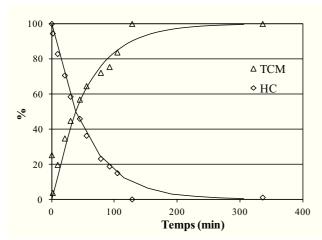
95

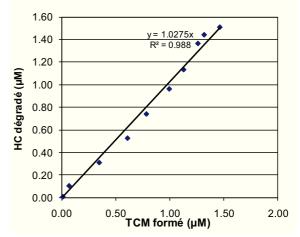
#### III.3.3.2. Cinétique d'hydrolyse de l'hydrate de chloral à 25 °C

#### a) En milieu basique (pH > 10)

Des expériences d'hydrolyse de l'hydrate de chloral à différents pH (10 - 11) ont été menées afin de déterminer l'influence du pH ou de la concentration des ions HO, et de déterminer des constantes cinétiques apparentes et absolues d'hydrolyse. La concentration initiale de l'hydrate de chloral au cours de ces expériences a été de 0.4 ou  $2 \mu M$  (soit 66 et  $330 \mu g/L$ ).

Une expérience a été effectuée en tampon carbonate (5 mM) avec une concentration en hydrate de chloral de 2  $\mu$ M. La réaction a été réalisée dans un flacon bouché de 1000 mL. L'hydrolyse de l'hydrate de chloral à 25 °C a été suivie en dosant l'hydrate de chloral résiduel dans la solution et le chloroforme formé à différents temps de réaction. Pour cela, l'hydrate de chloral est introduit à l'instant t=0 dans un volume de 1000 mL d'eau. A différents temps de réaction, 10 mL de la solution ont été prélevés et acidifiés par addition de HCl afin d'arrêter la réaction d'hydrolyse. L'hydrate de chloral et le chloroforme ont ensuite été analysés. Les résultats obtenus en tampon carbonate (pH 10,32  $\pm$  0,05) montrent que l'hydrolyse est totale après un temps de réaction de l'ordre de 2 h à 25 °C (Figure III.15a) et que la conversion de l'hydrate de chloral en chloroforme est quantitative (Figure III.15b).





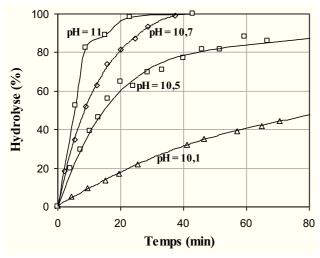
**Figure III.15a.** Rendement de dégradation de l'hydrate de chloral et rendement molaire de formation du chloroforme (en %).

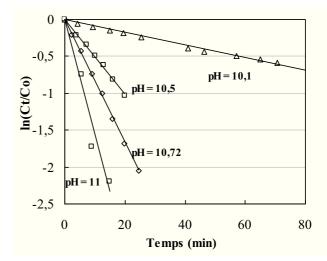
**Figure III.15b.** Quantité d'hydrate de chloral dégradé en fonction de la quantité de chloroforme formé.

**Figure III.15.** Evolution des concentrations en hydrate de chloral et en chloroforme (TCM) lors de l'hydrolyse de l'hydrate de chloral en tampon carbonate (5 mM) à pH 10,32 et à 25 °C.

D'autres expériences ont été effectuées en absence de tampon carbonate mais en ajustant le pH par de la soude avant l'introduction de l'hydrate de chloral ([Hydrate de chloral] $_0$  = 0,4  $\mu$ M). La force ionique est fixée par le perchlorate de sodium à 10 mM. La réaction a été réalisée dans des flacons fermés en absence d'espace de tête. Après un temps de réaction donné, l'hydrolyse a été arrêtée par addition de HCl (volume : 70  $\mu$ L HCl 1M/10 mL). Un flacon témoin a été porté à pH 12 durant 30 minutes puis acidifié afin de confirmer la concentration initiale en hydrate de chloral par le dosage du chloroforme.

Les courbes de production de chloroforme présentées dans la Figure III.16a montrent que l'hydrolyse est pratiquement complète à 25 °C après 20 minutes de réaction à pH 11 ou après 45 minutes à pH 10,7.





**Figure III.16a.** Pourcentage d'hydrolyse de l'hydrate de chloral en fonction du pH.

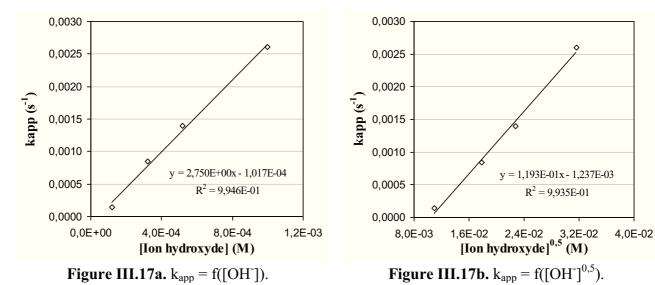
**Figure III.16b.** Application de la loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en hydrate de chloral.

**Figure III.16.** Influence du pH sur la vitesse de formation de chloroforme par hydrolyse de l'hydrate de chloral à  $25^{\circ}$ C ([Hydrate de chloral]<sub>0</sub> =  $0.4 \mu$ M).

A partir de ces résultats, la Figure III.16b montre que la vitesse d'hydrolyse de l'hydrate de chloral (HC) obéit à une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en hydrate de chloral :

$$-\frac{d[HC]}{dt} = k_{app}[HC]_t \qquad \text{avec} \qquad [HC]_t = [HC]_0 - [CHCl_3]$$

Les résultats présentés dans la Figure III.17 et dans le Tableau III.11 indiquent que les constantes cinétiques apparentes  $k_{app}$  semblent être à la fois proportionnelles à  $[OH^-]$  (Figure III.17a) et à  $[OH^-]^{0,5}$  (Figure III.17b). Les résultats obtenus au cours de cette étude doivent être confirmés et complétés dans une gamme plus large de pH afin d'établir la loi de vitesse et de confirmer l'ordre global 1,5 proposé dans la littérature par Xie et Reckhow (1996).



**Figure III.17.** Evolution de  $k_{app}$  en fonction de la concentration en ions hydroxyde (10 < pH < 11).

**Tableau III.11.** Constantes cinétiques apparentes d'hydrolyse de l'hydrate de chloral à 25 °C et temps de réaction correspondant à 50 % (t<sub>50%</sub>) et 90% (t<sub>90%</sub>) de décomposition de l'hydrate de chloral.

[OH <sup>-</sup> ] (M)	pH mesuré	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	${f k_{app} \choose {f s^{-1}}}$	t <sub>50%</sub> (min)	t <sub>90%</sub> (min)
1,20.10 <sup>-4</sup>	10,1	8,590.10 <sup>-3</sup>	1,432.10 <sup>-4</sup>	80,7	268,0
$3,20.10^{-4}$	10,5	$5,049.10^{-2}$	$8,414.10^{-4}$	13,7	45,6
$5,20.10^{-4}$	10,7	$8,367.10^{-2}$	$1,394.10^{-3}$	8,3	27,5
$1,00.10^{-3}$	11,0	$1,562.10^{-1}$	$2,603.10^{-3}$	4,4	14,7

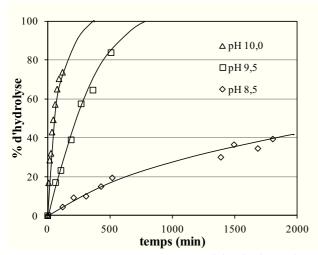
#### b) Milieu légèrement basique (8,5 < pH < 10)

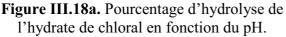
Des expériences d'hydrolyse de l'hydrate de chloral à différents pH (8,5-10) ont été ensuite menées afin de déterminer la loi de vitesse globale et l'ordre partiel par rapport à OH<sup>-</sup>. La concentration initiale de l'hydrate de chloral au cours de ces expériences a été de 4  $\mu$ M (soit 660  $\mu$ g/L).

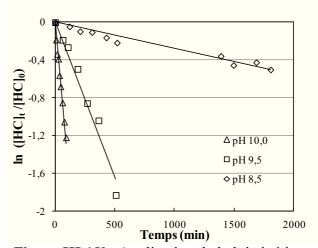
Ces expériences ont été effectuées en absence de tampon. La force ionique du milieu a été fixée par du perchlorate de sodium (10 mM) et le pH réglé par l'ajout automatique de NaOH 1 mM ou de HCl 1 mM à l'aide d'un pH-mètre à régulation automatique, relié simultanément à 2 pompes différentes (acide et base).

La réaction a été réalisée dans un flacon de 1000 mL sous agitation continue, et placé dans un bainmarie à 25 °C. L'hydrolyse de l'hydrate de chloral a été suivie en dosant l'hydrate de chloral résiduel dans la solution à différents temps de réaction.

Pour cela, un litre d'une solution contenant de l'hydrate de chloral 4  $\mu M$  et du perchlorate de sodium 10 mM a été préparée. A l'instant t=0, la régulation automatique du pH est déclenchée. A différents temps de réaction, 10 mL de la solution ont été prélevés et acidifiés par addition de HCl afin d'arrêter la réaction d'hydrolyse. L'hydrate de chloral a ensuite été analysé.







**Figure III.18b.** Application de la loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en hydrate de chloral.

**Figure III.18.** Influence du pH sur la vitesse de formation de chloroforme par hydrolyse de l'hydrate de chloral à  $25^{\circ}$ C ([Hydrate de chloral]<sub>0</sub> = 4  $\mu$ M).

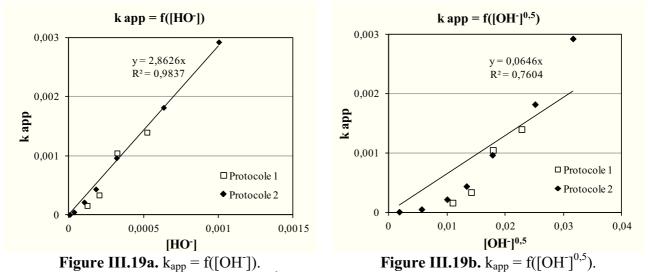
Les courbes d'hydrolyse de l'hydrate de chloral présentées dans la Figure III.18a montrent que l'hydrolyse est très lente dans ce domaine de pH à 25 °C (après 120 minutes de réaction à pH 10, il ne reste plus que 25% de l'hydrate de chloral qui n'est pas encore hydrolysé).

#### c) Conclusion

Afin de confirmer la valeur de la constante d'hydrolyse, des expériences supplémentaires ont été faites en suivant le même protocole de régulation de pH (force ionique = 10 mM, régulation automatique par ajout de NaOH ou HCl 1M). Les résultats sont présentés dans le tableau III.12.

**Tableau III.12.** Constantes cinétiques apparentes d'hydrolyse de l'hydrate de chloral à 25 °C et temps de réaction correspondant à 50 % (t<sub>50%</sub>) et 90% (t<sub>90%</sub>) de décomposition de l'hydrate de chloral.

[OH <sup>-</sup> ] (M)	pH mesuré	k <sub>app</sub> (M <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	k <sub>app</sub> (M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	t <sub>50%</sub> (min)	t <sub>90%</sub> (min)
3,16.10 <sup>-6</sup>	8,5	2,89.10 <sup>-4</sup>	4,97.10 <sup>-6</sup>	2326	7726
$3,16.10^{-5}$	9,5	$2,90.10^{-3}$	$4,83.10^{-5}$	238,98	793
$1,00.10^{-4}$	10,0	$1,30.10^{-2}$	$2,16.10^{-4}$	53,50	177,7
$1,78.10^{-4}$	10,25	$2,62.10^{-2}$	$4,37.10^{-4}$	26,41	87,73
$3,16.10^{-4}$	10,5	$5,79.10^{-2}$	$9,65.10^{-4}$	11,97	39,76
$6,31.10^{-4}$	10,8	$1,09.10^{-1}$	$1,82.10^{-3}$	6,35	21,08
$1,00.10^{-3}$	11,0	$1,76.10^{-1}$	$2,93.10^{-3}$	3,94	13,1



**Figure III.19.** Evolution de  $k_{app}$  (sec<sup>-1</sup>) en fonction de la concentration en ions hydroxyde.

Tous les résultats obtenus ont été reportés sur les 2 graphes de la figure III.19.

Les résultats présentés dans la Figure III.19 et dans le Tableau III.12 indiquent que les constantes cinétiques apparentes  $k_{app}$  semblent être fonction de [OH<sup>-</sup>] (Figure III.19a) et rejette l'hypothèse proposée par Xie et Reckhow (1996) ( $k_{app} = f([OH^-]^{0.5})$  (Figure III.19b). En effet, pour les milieux basique et légèrement basique, on retrouve une meilleure corrélation pour la loi cinétique d'ordre 1 par rapport à  $[OH^-]$  que pour un ordre de 0,5. Donc, la loi d'ordre global 2 semble la plus probable.

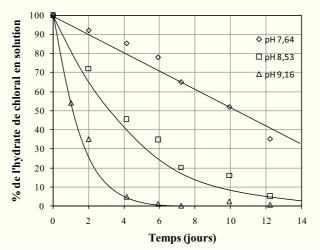
La loi 
$$-\frac{d[HC]}{dt} = k[HC][OH^{-}]$$
 est vérifiée, avec  $k = 2,86 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1} (= 171,75 \text{ M}^{-1}.\text{min}^{-1}).$ 

# d) Hydrolyse de l'hydrate de chloral dans une eau de piscine

La variation de la concentration en hydrate de chloral a été suivie dans des échantillons d'eau de piscines dont le pH a été ramené à des valeurs entre 7,6 ; 8,5 et 9,2 et placés à 25  $^{\circ}$ C (concentration initiale en hydrate de chloral = 1,03  $\mu$ M).

Les courbes de dégradation de l'hydrate de chloral présentées dans la Figure III.20 montrent que l'hydrolyse est complète après 6 jours à pH 9,16 et à 25 °C. A pH 8,53 et 7,64, les rendements d'hydrolyse sont respectivement de l'ordre de 95 et 65% après 12 jours de temps de contact. On remarque aussi que les temps de demi-vie de l'hydrate de chloral ( $t_{50\%}$ ) sont respectivement égaux à 1 ; 3,25 et 10,5 jours à 25 °C.

Comme le pH diminuait au cours de réaction, notamment pour les hydrolyses menées à pH 9,2 ( $\Delta pH_{max} = -0,7$ ) et 8,5 ( $\Delta pH_{max} = -0,3$ ), une simple addition de soude a été réalisée après chaque prélèvement afin de ramener le pH à sa valeur initiale. Cela pourrait expliquer, en partie, l'écart entre les temps de demi-vie ( $t_{50\%}$ ) obtenus et les temps de demi-vie estimés à partir de la constante de vitesse calculée (Tableau III.13).



**Figure III.20.** Pourcentage d'hydrolyse de l'hydrate de chloral dans l'eau de piscine en fonction du pH.

**Tableau III.13.** Temps de demi-vie expérimentaux et théoriques pour les pH des 3 eaux de piscine  $(k = 171,75 \text{ min}^{-1})$ .

pН	[OH] (M)	t <sub>50%</sub> expérimental (min)	t <sub>50%</sub> théorique (min)
7,64	4,37.10 <sup>-7</sup>	36000	9250
8,53	$3,39.10^{-6}$	4680	1190
9,16	$1,45.10^{-5}$	1440	279

On note aussi que la valeur de k calculée est fortement dépendante des valeurs de  $k_{app}$  aux valeurs de pH les plus élevées ce qui crée un écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques pour les pH les plus faibles.

# III.3.3.3. Mécanisme d'hydrolyse de l'hydrate de chloral

La réaction d'hydrolyse du trichloroacétaldéhyde est aussi appelée réaction à l'haloforme (réaction au chloroforme). Cette réaction constitue la dernière étape de la réaction d'halogénation de l'acétaldéhyde durant laquelle le substituant trichlorométhyl fonctionne comme un groupe sortant, ce qui aboutit, en définitive, à l'acide formique et au chloroforme.

# III.3.3.4. Recherche des précurseurs de l'hydrate de chloral dans les eaux de piscine a) Chloration des composés organoazotés

Afin de connaître la nature des précurseurs d'hydrate de chloral dans les eaux de piscine, l'acide citrique et des composés organoazotés ont été chlorés à pH neutre. Le Tableau III.14 donne la liste des molécules étudiées.

Tableau III.14. Structure chimique des composés étudiés.

Acide citrique	OH OH OH	Lysine	$H_2N$ OH $NH_2$
Tyrosine	HO NH <sub>2</sub>	Sérine	HO OH
Histidine	NH <sub>2</sub> OH	Méthionine	S OH
Glycine	H <sub>2</sub> N OH	Asparagine	H <sub>2</sub> N OH NH <sub>2</sub>
Alanine	OH NH <sub>2</sub>	Valine	OH NH <sub>2</sub>
Acide glutamique	HO OH	Proline	ОН

Les solutions ont été préparées dans de l'eau purifiée tamponnée à 7,3 (tampon phosphate, 10 mM), avec une concentration initiale en composé organique de  $100 \text{ }\mu\text{M}$  et un taux de chloration de 10 moles de chlore/mole de composé à l'exception de l'histidine et de la tyrosine (20 moles de chlore/mole).

Les concentrations en hydrate de chloral, mais également les concentrations en chloroforme, en dichloroacétonitrile et en trichloroacétonitrile, dichloro-1,1 propanone et en trichloro-1,1,1 propanone ont été mesurées après 24 h et 7 jours de réaction à 25 °C. Le Tableau III.15 donne les productions de sous-produits de chloration en μmoles/mole de composé organique. Une production de 1000 μM/mole correspond à un rendement molaire de formation de 0,1 %.

**Tableau III.15.** Productions d'hydrate de chloral (HC), chloroforme TCM), dichloroacétonitrile (DCAN), trichloroacétonitrile (TCAN), dichloro-1,1 propanone (DCPone) et trichloro-1,1,1 propanone (TCPone) (exprimées en μmoles/mole) après 24 h et 7 jours de réaction (pH = 7,3).

Composé	Temps de	HC	TCM	DCAN	TCAN	DCPone	TCPone
	réaction						
Acide citrique	24 heures	9,6	1842,7	*	2,4	1,4	6,7
	7 jours	81,0	2609,0	*	15,9	0,4	1,6
Tyrosine	24 heures	312,0	270,6	96,4	12,1	*	0,6
	7 jours	553,5	312,5	29,7	16,2	*	*
Histidine	24 heures	646,8	60,2	15,5	0,93	*	*
	7 jours	575,5	169,5	*	11,9	*	*
Glycine	24 heures	51,35	201,9	*	18,0	*	1,1
-	7 jours	633,2	180,7	*	15,5	*	0,5
Alanine	24 heures	4,8	93,5	*	6,3	*	*
	7 jours	33,1	165,1	*	13,6	*	*
Lysine	24 heures	8,0	106,6	*	7,2	*	*
•	7 jours	28,8	181,0	*	12,3	*	*
Sérine	24 heures	2,1	0,7	*	*	*	1,3
	7 jours	2,7	4,8	*	*	*	3,4
Méthionine	24 heures	45,6	1,5	*	*	39,0	1,7
	7 jours	172,5	2,5	*	*	52,2	1,7
Asparagine	24 heures	839,9	1,2	1041,6	*	18,4	1,2
	7 jours	1070,0	14,6	*	*	39,3	1,1
Valine	24 heures	2,7	0,6	*	*	55,7	4,8
	7 jours	3,4	20,3	*	*	43,0	10,2
Glutamate	24 heures	19,8	1,3	*	*	35,7	3,8
	7 jours	30,9	3,8	*	*	36,7	*
Proline	24 heures	32,9	*	*	*	59,5	*
	7 jours	233,4	8,9	17,6	*	1,8	*

<sup>\* :</sup> valeur inférieure à la limite de détection

Les analyses effectuées mettent en évidence des productions en hydrate de chloral qui sont très faibles. Les rendements molaires les plus élevés ne sont que de l'ordre de 0,05 à 0,1 % et sont obtenus avec l'asparagine, l'histidine, la tyrosine et la glycine. Les productions de chloroforme les plus élevées sont obtenues avec l'acide citrique et les rendements molaires des autres sous-produits ne dépassent pas 0,005 % (< 50 µmoles/mole) après 7 jours de réaction. Pour ce temps de contact, la demande en chlore des composés azotés atteint la valeur maximale.

Une valeur de la concentration en hydrate de chloral obtenue après 7 jours de réaction de chloration de l'histidine a été inférieure à sa concentration après 24 heures de réaction. Cet écart est dû certainement à l'hydrolyse de l'hydrate de chloral accumulé dans le milieu ( $\Delta$ [hydrate de chloral] = 93,3  $\mu$ moles/mole <  $\Delta$ [chloroforme] = 109,3  $\mu$ moles/mole).

# b) Chloration de l'acétaldehyde

La chloration de l'acétaldéhyde a été suivie pendant 7 jours. Pour cela, une solution de  $0.5\,\mathrm{mM}$  d'acétaldéhyde a été préparée dans  $10\,\mathrm{mM}$  de tampon phosphate de pH = 7.55. A t =  $0.2.5\,\mathrm{mM}$  de chlore ont été introduits dans la solution et le tout a été mis à  $20\,\mathrm{^{\circ}C}$ . La demande en chlore, ainsi que la production d'hydrate de chloral sont présentées dans le tableau III.17.

**Tableau III.17.** Consommation du chlore et formation de l'hydrate de chloral par l'acétaldéhyde ([acétaldéhyde] $_0 = 500 \, \mu\text{M}$ ; [chlore] $_0 = 2.5 \, \text{mM}$ ; pH = 7.55).

Temps de réaction (en jour)	chlore consommé (μM)	[HC] produit (μM)	% chlore impliqué dans la production de l'hydrate de chloral
0	0	0	0
1	325	71	65,5
2	525	112,8	64,5
3	650	169,0	78,0
7	800	223,9	83,9

La chloration de l'acétaldéhyde suit le schéma suivant :

$$CH_3CHO \xrightarrow{chlore} CH_2ClCHO \xrightarrow{chlore} CHCl_2CHO \xrightarrow{chlore} CCl_3CHO$$

Dans nos conditions expérimentales, les résultats montrent que la réaction avec le chlore n'est pas encore terminée après 7 jours de réaction (rendement de la réaction = 44,6%).

# III.4. CONCLUSIONS

Les analyses de sous-produits de chloration dans les eaux de piscine ont été limitées aux paramètres qui sont généralement suivis lors d'études similaires sur les eaux de distribution. Il s'agit de la concentration totale en composés organohalogénés (paramètre AOX, exprimé en µg éq.Cl/L) et des concentrations en trihalométhanes, acides haloacétiques, hydrate de chloral, haloacétonitriles, chloropropanones et chloropicrine.

Les analyses effectuées sur les 37 échantillons d'eau ont montré que la concentration moyenne en composés organohalogénés totaux (AOX) est de l'ordre de 600  $\mu$ g/L (s.d. = 340) et que les concentrations en AOX dans certaines eaux de piscine peuvent être très élevées (jusqu'à 1430  $\mu$ g/L). Les analyses spécifiques ont permis d'identifier seulement 50 % (valeur moyenne) des composés organohalogénés présents dans les eaux.

Les trihalométhanes ne contribuent qu'à hauteur de 5 à 6 % (s.d. = 3,1) au paramètre AOX. Les concentrations totales en THM ont toutes été inférieures à 100  $\mu$ g/L à l'exception d'une valeur à 190  $\mu$ g/L. La concentration moyenne en THM totaux a été de 37  $\mu$ g/L (s.d. = 33) et le chloroforme représente environ 90 % des THM.

Les acides haloacétiques (HAA) représentent la famille de sous-produits de chloration la plus abondante (27,7 % en moyenne du paramètre AOX, s.d. = 8,1). Les HAA majoritaires sont l'acide dichloroacétique (concentration moyenne : 170  $\mu$ g/L, s.d. = 147), l'acide trichloroacétique (moyenne : 110  $\mu$ g/L, s.d. = 80) et l'acide bromochloroacétique (moyenne : 16  $\mu$ g/L, s.d. = 14). Comme pour le paramètre AOX, une grande disparité des valeurs est observée et des valeurs élevées ont été mesurées pour l'acide dichloroacétique (586  $\mu$ g/L), l'acide trichloroacétique (352  $\mu$ g/L) et les HAA totaux (908  $\mu$ g/L).

L'hydrate de chloral est, en abondance, l'un des principaux sous-produits de chloration dans les eaux de piscine (environ 18,6 % du paramètre AOX, s.d. = 5,7). La concentration moyenne a été égale à 180 µg/L (s.d. 120) avec des concentrations maximales pouvant atteindre 500 µg/L.

En ce qui concerne les autres sous-produits de chloration analysés au cours de cette étude, le dichloroacétonitrile a été détecté dans tous les échantillons avec une concentration moyenne de l'ordre de 12,2  $\mu$ g/L (s.d. = 6,4). La dichloro-1,1 propanone, la trichloro-1,1,1 propanone, la chloropicrine n'ont pas été détectées dans tous les échantillons et ces molécules sont présentes à des niveaux de l'ordre de quelques  $\mu$ g/L pour la trichloro-1,1,1 propanone (moyenne := 3,7, s.d. = 2,7) ou de quelques dixièmes de  $\mu$ g/L pour la dichloro-1,1 propanone et la chloropicrine.

Une analyse statistique approfondie des données n'a pas été faite. Cependant, les résultats indiquent que les concentrations en AOX, acides haloacétiques et en hydrate de chloral augmentent lorsque la teneur en COT de l'eau augmente et qu'il n'y a pas de corrélation entre la formation de ces sous-produits de chloration et la teneur en urée.

Par rapport aux concentrations de sous-produits de chloration mesurées dans les eaux de distribution, les résultats obtenus au cours de cette étude montrent d'une part, des concentrations beaucoup plus élevées en sous-produits dans les eaux de piscine, et d'autre part, une distribution différente des familles de sous-produits de chloration (moins de THM et beaucoup plus d'hydrate de chloral dans les eaux de piscine).

Cette étude a par ailleurs démontré que la vitesse d'hydrolyse de l'hydrate de chloral en chloroforme à pH neutre est nettement augmentée lorsque la température est comprise entre 50 et 80 °C. Ces températures sont utilisées lors de l'analyse des trihalométhanes par la méthode Headspace au niveau des passeurs d'échantillons. Cette réaction explique la surestimation et la faible reproductibilité des valeurs des concentrations en chloroforme qui ont pu être mesurées par des laboratoires d'analyses. Comme l'illustrent les résultats obtenus au cours de cette étude, cette surestimation est principalement due à l'hydrolyse de l'hydrate de chloral et elle peut être particulièrement importante avec les eaux de piscine car ces eaux peuvent contenir de fortes

concentrations d'hydrate de chloral. Cette réaction indésirable peut être évitée en acidifiant les échantillons d'eau de piscine à un pH voisin de 3 à 4.

La vitesse d'hydrolyse de l'hydrate de chloral augmente lorsque le pH augmente. A 25 °C, les temps nécessaires pour obtenir un rendement d'hydrolyse de 90 % sont ainsi de l'ordre de 8 à 10 jours à pH 8,5, 4 à 5 h à pH 10 et 15 minutes à pH 11. La loi cinétique de la réaction d'hydrolyse a un ordre global de 2 : 1 par rapport à chaque réactif, l'hydrate de chloral et l'ion hydroxyle. La constante de vitesse trouvée est estimée à partir des valeurs obtenues pour des valeurs de pH entre 8,5 et 11 à 2,86 M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

Sur le plan appliqué, les rendements de transformation de l'hydrate de chloral en chloroforme dans les eaux de piscine seront faibles : environ 30 % à pH = 7,6 après un temps de séjour de l'ordre de 6 à 8 jours correspondant au temps de séjour moyen de l'eau dans les piscines. Le rendement d'hydrolyse devrait être significativement plus faible (de l'ordre de 10 à 15 % après 6 à 8 jours de temps de contact) à pH = 7,2-7,4 qui correspond à une valeur de pH plus conforme avec la moyenne des valeurs de pH des eaux de piscine.

La chloration de quelques acides aminés a montré une faible production en sous-produits de chloration. Les rendements molaires de production de l'hydrate de chloral les plus élevés ont été obtenus en chlorant l'asparagine, l'histidine, la tyrosine et la glycine (0,05 à 0,1 %). En ce qui concerne la production du chloroforme, les rendements de formation les plus élevés ont été obtenus après chloration de l'acide citrique.

Le rendement de formation de l'hydrate de chloral à partir de la chloration de l'acétaldéhyde pendant 7 jours, était de près de 45 % à pH 7,5.

# CHAPITRE IV OZONATION DES EAUX DE PISCINE

CHAPITRE IV. OZONATION DES EAUX DE PISCINE	108
IV.1. Introduction	108
IV.1.1. Proprietes physico-chimiques de l'ozone	108
IV.1.2. SOLUBILITE ET STABILITE DE L'OZONE DANS L'EAU	
IV.1.3. Modes d'action de l'ozone	
IV.1.4. UTILISATION DE L'OZONE DANS LA FILIERE DE TRAITEMENT DES EAUX POTABLES	
IV.1.5. OZONATION DES EAUX DE PISCINE.	
IV.1.6. REACTION DE L'OZONE AVEC LES COMPOSES PRESENTS DANS LES EAUX DE PISCINE	
IV.1.6.1. Réactions avec le chlore libre	
IV.1.6.2. Réactions avec les chloramines minérales	
IV.1.6.3. Réaction avec l'ammoniac	
IV.1.6.4. Réaction avec les bromures	115
IV.1.6.5. Réaction avec les composés organiques	116
a) Les composés rejetés par les baigneurs	116
b) Les sous-produits de chloration	
IV.1.6.6. Réaction avec les micro-organismes	119
IV.2. MATERIELS ET METHODES	120
IV.2.1. Preparation des solutions	120
IV.2.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	120
IV.2.2.1. Ozoneur	120
IV.2.2.2. Réacteurs d'ozonation	120
IV.2.3. Purification de la solution mere de chlorate de sodium	121
IV.2.4. METHODES ANALYTIQUES	122
IV.2.4.1. Dosage de l'ozone en phase gazeuse	122
IV.2.4.2. Dosage de l'ozone en phase aqueuse	
IV.2.4.3. Dosage de l'acide <i>p</i> -chlorobenzoïque (pCBA)	
IV.3. RESULTATS ET DISCUSSION	125
IV.3.1. OZONATION DU CHLORE ET FORMATION DE CHLORATE	
IV.3.2. CHLORATION DE L'EAU DE PISCINE	
IV.3.2.1. Caractéristiques des eaux utilisées et consommation de l'ozone	
IV.3.2.2. Evolution de la demande en chlore	
IV.3.2.3. Evolution de la concentration en chloroforme	
IV.3.2.5. Evolution de la concentration en l'Hivi bromes	
IV.3.2.6. Evolution de la concentration en acides haloacétiques	
IV.3.2.7. Evolution de la concentration en haloacétonitriles	
IV.3.2.8. Evolution de la concentration en chloropropanones	
IV.3.3. OZONATION DE L'EAU DE PISCINE EN PRESENCE DU CHLORE	
IV.3.4. REACTIVITE DU RADICAL HYDROXYLE AVEC L'HYDRATE DE CHLORAL	
IV.3.4.1. Principe de la cinétique compétitive	
IV.3.4.2. Résultats expérimentaux.	
IV.4. Conclusions	138

# CHAPITRE IV. OZONATION DES EAUX DE PISCINE

# IV.1. INTRODUCTION

# IV.1.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'OZONE

L'ozone (O<sub>3</sub>) est une forme allotropique de l'oxygène et est moins stable que l'oxygène. Il présente un fort potentiel standard d'oxydo-réduction (Weast, 1980 -1981) :

$$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$$
  $E^0 = 2,07 \text{ V}$ 

L'ozone est produit industriellement par décharge électrique à froid (décharge à effet corona) dans l'air ou dans l'oxygène.

La structure moléculaire peut être décrite comme un hybride des structures de résonnance présentées sur la figure IV.1.

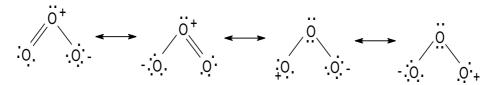


Figure IV.1. Structures de résonnance de l'ozone (Peleg et al., 1976)

Le tableau IV.1 présente quelques caractéristiques physico-chimiques de l'ozone.

Tableau IV.1. Quelques données physico-chimiques de l'ozone (Doré, 1989).

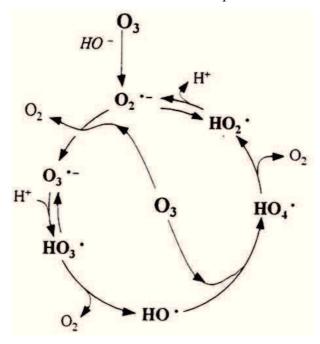
Masse moléculaire	48,0 g/mol
Potentiel électrochimique	2,07 V
Densité relative (air)	1,66
Masse volumique	$2,14 \text{ kg O}_3/\text{m}^3 \text{ à } 0 \text{ °C et } 1013 \text{ mbar}$
Angle entre les liaisons	116 °
Constante de Henry à 20 °C	3760 atm/fraction molaire

### IV.1.2. SOLUBILITE ET STABILITE DE L'OZONE DANS L'EAU

L'ozone est peu soluble dans l'eau. Sa solubilité diminue lorsque la température augmente et lorsque sa concentration en phase gazeuse augmente. Pour une concentration de l'ordre de 100 g  $O_3/Nm^3$  de gaz ozoné, la solubilité théorique de l'ozone dans l'eau pure à pression atmosphérique est de l'ordre de 20 mg  $O_3/L$  et de de 50 mg  $O_3/L$  respectivement à 25 et à 5 °C (Baig et Mouchet, 2010).

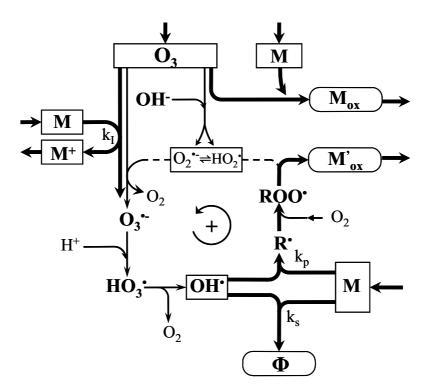
Lorsque l'ozone gazeux est transféré dans l'eau pure, l'ozone est décomposé suivant un mécanisme complexe de réactions en chaîne initié par l'attaque de l'ion hydroxyde sur l'ozone dissous (Figure IV.2). Cette décomposition de l'ozone conduit en particulier à la formation de radicaux hydroxyles (OH) qui sont des espèces radicalaires très réactives et très oxydantes (E<sup>0</sup> = 2,74 V, Klaning *et al.*, 1985).

Dans l'eau pure, le temps de demi-vie de l'ozone dissous est de l'ordre de 20 minutes à pH 7 à 20°C et la vitesse de décomposition de l'ozone dissous augmente lorsque le pH augmente.



**Figure IV.2.** Cycle de décomposition de l'ozone dans l'eau pure (Staehelin et Hoigné, 1985 ; Staehein *et al.*, 1984)

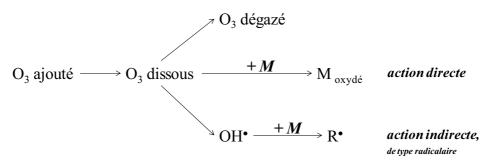
La présence de composés organiques et minérales dans l'eau peut augmenter (effet promoteur ou initiateur) ou diminuer (effet inhibiteur) la vitesse de décomposition de l'ozone en phase aqueuse (Figure IV.3).



**Figure IV.3.** Cycle de décomposition de l'ozone en présence de composés organiques ou minéraux (inspiré de Staehelin et Hoigné, 1985).

### IV.1.3. MODES D'ACTION DE L'OZONE

L'ozone peut réagir avec les composés organiques et minéraux directement par l'intermédiaire de l'ozone moléculaire et indirectement par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles issus de la décomposition de l'ozone dans l'eau (Figure IV.4). L'importance relative des deux voies réactionnelles dépendra des concentrations en espèces oxydantes et de la réactivité des composés vis-à-vis des deux espèces oxydantes.



**Figure IV.4.** Différentes voies de réaction de l'ozone transféré en solution aqueuse (Hoigné et Bader, 1983).

De par sa structure de type dipôle, l'ozone moléculaire peut réagir avec les composés organiques par trois grands types de réactions (Doré, 1989) :

- une cycloaddition 1-3 sur une double liaison carbone-carbone pour conduire à la formation d'un ozonide primaire qui se décompose rapidement pour donner des aldéhydes et/ou des cétones et du peroxyde d'hydrogène.
- une attaque électrophile localisée sur des sites de forte densité électronique. Les groupements donneurs d'électrons (OH, NH<sub>2</sub> ...) portés par les cycles aromatiques favorisent l'attaque électrophile de la molécule d'ozone tandis que les groupements attracteurs d'électrons (COOH, COCH<sub>3</sub> ...) diminuent la réactivité de la molécule d'ozone.
- une attaque nucléophile. Ce mode d'attaque peut expliquer l'action de l'ozone sur le carbone de liaison C=N en solvant inerte.

Contrairement à l'ozone moléculaire, le radical hydroxyle est un radical peu sélectif. Il agit principalement selon 3 modes :

- arrachement d'un atome d'hydrogène,
- addition sur une double liaison Carbone-Carbone,
- transfert d'un électron.

# IV.1.4. UTILISATION DE L'OZONE DANS LA FILIERE DE TRAITEMENT DES EAUX POTABLES

L'ozone est utilisé depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle dans le domaine de la production d'eau potable, d'abord comme désinfectant, puis à partir des années 1970, également pour ses propriétés oxydantes. L'ozonation des eaux de distribution permet ainsi d'assurer une décoloration des eaux, une oxydation du fer ou du manganèse, une diminution du potentiel de formation de sous-produits organohalogénés lors d'une post-désinfection par le chlore ou pour une dégradation des micropolluants organiques.

Dans une filière de production d'eau potable, l'ozone est surtout utilisé en interozonation après l'étape de clarification (coagulation-floculation-décantation-filtration sur sable) et en amont d'une étape de traitement par du charbon actif. En raison de sa très faible rémanence dans l'eau, une chloration finale des eaux est nécessaire afin de garantir la qualité microbiologique de l'eau dans les réseaux.

Enfin, l'utilisation successive dans certaines unités de production d'eau potable de divers procédés de désinfection comme l'ozonation, le rayonnement UV et la chloration permet de lutter plus efficacement contre certains agents pathogènes assez résistants au chlore.

#### IV.1.5. OZONATION DES EAUX DE PISCINE

L'ozone est utilisé en traitement des eaux de piscine depuis le début des années 1970. Comme l'ozone n'a pas de pouvoir rémanent et est un gaz très irritant, il est introduit dans l'eau de piscine après la filtration sur sable et doit être totalement éliminé de la phase aqueuse par strippage et/ou filtration sur charbon actif en grains avant le retour de l'eau dans les bassins (Figure IV.5)

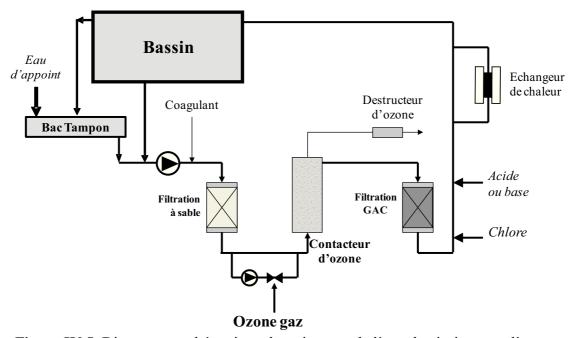


Figure IV.5. Diagramme schématique du traitement de l'eau de piscine avec l'ozone.

Les doses d'ozone appliquées sont généralement de l'ordre de 1 à 1,5 mg/L avec un temps de contact de l'eau en présence d'ozone de l'ordre de 2 à 5 minutes. La réglementation française prévoit un temps de contact minimal de 4 minutes de l'eau avec une concentration minimale en ozone dissous de 0,4 mg/L (Arrêté du 07 avril 1981). Ces conditions correspondent à celles préconisées pour la désinfection des eaux de distribution par l'ozone. En Allemagne, la norme DIN 19643 prévoit une ozonation de l'eau de piscine après la filtration sur sable à une dose de l'ordre de 1 à 1,2 mg/L pendant 2 minutes. Cette norme a été adoptée par d'autres pays comme la Suisse, l'Autriche, les Pays-Bas et le Royaume Uni.

# IV.1.6. REACTION DE L'OZONE AVEC LES COMPOSES PRESENTS DANS LES EAUX DE PISCINE

Comme le montre la filière de traitement représentée dans la figure IV.5 (ci-dessus), l'ozonation de l'eau de piscine est effectuée en présence de chlore libre et de chlore combiné. Dans les réacteurs d'ozonation, l'ozone et les radicaux hydroxyles peuvent donc réagir sur le chlore libre et combiné ainsi que sur les autres substances organiques et minérales et les micro-organismes présents dans l'eau.

### IV.1.6.1. Réactions avec le chlore libre

Le pH des eaux de piscine étant compris entre 6,7 et 7,9 (Arrêté du 07 avril 1981), le chlore libre résiduel est présent sous forme de HOCl et de ClO (pk<sub>a</sub> du chlore : 7,5 à 25 °C).

En étudiant l'ozonation du chlore libre à pH 8 et en présence de *tert*-butanol (piège à radicaux hydroxyles), Haag et Hoigné (1984) ont montré que l'ozone ne réagit que sur l'ion hypochlorite. Cette réaction conduit à la formation d'ions chlorure (rendement 0,77 mole de chlorure/mole de chlore libre) et d'ions chlorate (0,23 mole de chlorate/mole de chlore libre) selon les réactions suivantes:

Réaction 1 :  $O_3 + ClO^- \rightarrow [O_2 + Cl-O-O] \rightarrow 2 O_2 + Cl^-$  77 % Réaction 2 :  $2 O_3 + ClO^- \rightarrow 2 O_2 + ClO_3^-$  23 %

Réaction bilan :  $1,23 O_3 + ClO^- \rightarrow 2 O_2 + 0,77 Cl^- + 0,23 ClO_3^-$ 

Le tableau IV.2 donne des valeurs de production d'ions chlorate et chlorure formés pour les différentes concentrations initiales en chlore et valeurs du pH étudiées par Haag et Hoigné (1983).

**Tableau IV.2.** Concentration de Cl<sup>-</sup> et ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> formé après ozonation du chlore (Haag et Hoigné, 1983).

рН	$[chlore]_0$	[C1 <sup>-</sup> ]	$[ClO_3]$	[Cl <sup>-</sup> ]/
pm	mM	mM	mM	$[ClO_3]$
8,0	3,0	2,2 <sup>a</sup>	0,64 <sup>b</sup>	3,4
8,0	3,4	2,4 <sup>a</sup>	0,69 <sup>b</sup>	3,5
8,0	3,4	3,0 a	0,77 <sup>b</sup>	3,9
8,0	0,088	0,075 °	0,024 °	3,1
8,8	0,089	0,078	0,028	2,8
8,1	0,089	0,079	0,024	3,2
7,8	0,085	0,075	0,021	3,6
7,3	0,089	0,076	0,020	3,8
7,7	0,088	< 0.004 d	< 0,004 <sup>d</sup>	-
			moyenne	3,4

a : mesure par électrode sélective Cl<sup>-</sup>.

L'étude cinétique effectuée par Haag et Hoigné (1984) a conduit à des valeurs de constantes cinétiques de réaction pour les réactions 1 et 2 ci-dessus respectivement égales à 120  $M^{-1}.s^{-1}$  et à 30  $M^{-1}.s^{-1}$  à 20 °C.

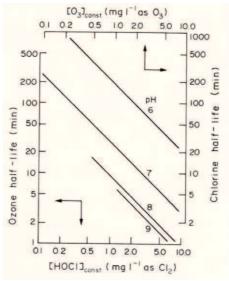
La figure IV.6 donne les temps de demi-vie de l'ozone et du chlore libre en solution aqueuse à différents pH.

D'après la figure IV.6, et en considérant une concentration constante en chlore libre de 2 mg/L, le temps de demi-vie de l'ozone dissous en présence de chlore libre serait de 15 minutes à pH 7 et 4 minutes à pH 9. Dans les eaux de piscine contenant une concentration résiduelle de chlore libre de l'ordre de 1 mg/L, le temps de demi-vie de l'ozone serait de l'ordre de 5 minutes à pH 7,5 (Hoigné 1985). Ces données bibliographiques indiquent donc que le chlore libre est assez peu réactif vis-à-vis de l'ozone moléculaire.

b : mesure par dosage iodométrique.

c : les autres mesures ont été faites par chromatographie ionique.

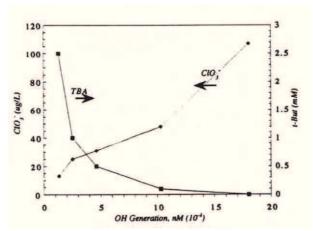
d : essais à blanc ([chlore] = 0.084 mM après 25 min de purge avec  $N_2$  au lieu de  $O_3$ ).



**Figure IV.6.** Stabilité de l'ozone et du chlore libre présents dans une même solution à 20 °C à différents pH (Haag et Hoigné, 1983).

Echelle en bas à gauche : temps de demi-vie de l'ozone pour différentes concentrations constantes en chlore. Echelle en haut à droite : temps de demi-vie du chlore pour différentes concentrations constantes en ozone.

Siddiqui (1996) a montré que les ions chlorate sont essentiellement formés par réaction des radicaux hydroxyles sur le chlore libre. Comme le montre la figure IV.7, l'addition de doses croissantes de *tert*-butanol (piège à radicaux hydroxyles) inhibe la formation d'ions chlorate.



**Figure IV.7.** Effet des radicaux hydroxyles sur la formation des chlorates (O3 = 1.0 mg/L, [chlore] = 6.0 mg/L, pH = 8.0) (Siddiqui, 1995).

En ce qui concerne le mécanisme réactionnel, l'oxydation du chlore libre en ions chlorate passe par la mise en œuvre de plusieurs réactions successives et par la formation d'ions chlorite et de dioxyde de chlore comme intermédiaires réactionnels (Figure IV.8).

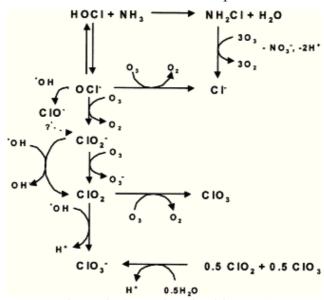


Figure IV.8. Mécanisme de formation de chlorate (von Gunten, 2003).

# IV.1.6.2. Réactions avec les chloramines minérales

Haag et Hoigné (1984) ont montré que l'ozone, en présence de *tert*-butanol, oxyde lentement la monochloramine dans l'eau pour former des ions nitrate et chlorures suivant la réaction :

$$NH_2Cl + 3 O_3 \rightarrow 2 H^+ + NO_3^- + Cl^- + 3 O_2$$

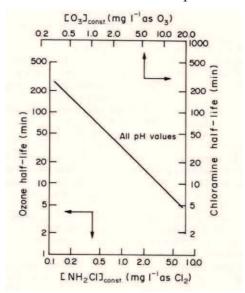
La constante cinétique de dégradation est de 26 M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette constante est plus faible que celles retrouvées avec la réaction de l'ozone sur le chlore libre.

La figure IV.9 donne les temps de demi-vie de l'ozone et de la monochloramine en solution aqueuse. Cette réaction est indépendante du pH.

D'après la figure IV.9, et en considérant une concentration constante en monochloramine de 0,5 mg/L, le temps de demi-vie de l'ozone dissous dans ce cas serait de 50 minutes quel que soit le pH de l'eau.

En ce qui concerne la dichloramine, Haag et Hoigné (1984) ont montré que son oxydation par ozonation est encore plus lente dans les mêmes conditions. En présence de *tert*-butanol, la constante cinétique de l'oxydation de la dichloramine est de 1,3 M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

Ces valeurs de constantes cinétiques indiquent que la monochloramine et la dichloramine ne seront pas dégradées d'une manière significative par l'ozone moléculaire lors d'un simple passage de l'eau de piscine dans le réacteur d'ozonation. Il faut cependant signaler que les chloramines pourraient être dégradées par les radicaux hydroxyles libérés lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau et par la recirculation continue de l'eau de piscine dans le réacteur d'ozonation et par la filtration sur charbon actif en grains.



**Figure IV.9.** Stabilité de l'ozone et de la monochloramine présents dans une même solution à 20 °C à différents pH (Haag et Hoigné, 1983).

Echelle en bas à gauche : temps de demi-vie de l'ozone pour différentes concentrations constantes monochloramine.

Echelle en haut à droite : temps de demi-vie du monochloramine pour différentes concentrations constantes en ozone.

# IV.1.6.3. Réaction avec l'ammoniac

A pH neutre et en présence de chlore libre, l'ammoniac est normalement transformé en chloramines et en diazote.

L'ammoniac dans l'eau réagit avec l'ozone par voie moléculaire et radicalaire, pour former des nitrates selon la réaction globale :

$$NH_3 + 4 O_3 \rightarrow NO_3^- + 4 O_2 + H_3O^+$$
  $k = 20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Hoigné et Bader, 1983)

Cette réaction est très sensible au pH de l'eau, et se produit généralement pour les valeurs de pH supérieures à 9.

À pH 8, la constante cinétique de la réaction n'est plus que 1 M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (Hoigné et Bader, 1983), ce qui montre que la forme acide (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ne réagit pas avec l'ozone.

Dans les eaux de piscine, où le pH est compris généralement entre 7 et 8, la réaction entre l'ammoniac et l'ozone est très lente (Singer et Zilli, 1975).

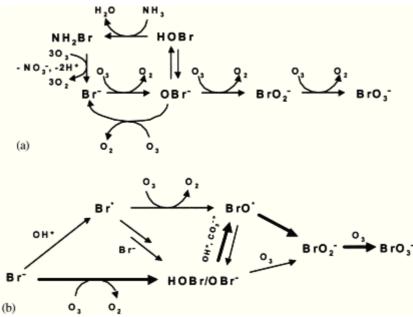
### IV.1.6.4. Réaction avec les bromures

Au cours de l'ozonation de l'eau de piscine, l'ozone peut oxyder les ions bromure selon un mécanisme complexe dans lequel l'ozone et le radical hydroxyle sont impliqués (Figure IV.10).

Pour les pH entre 6 et 8, l'ozone joue un rôle clé dans la formation de l'ion hypobromite (BrO ) que le radical hydroxyle oxyde ensuite en ion bromite (BrO ) facilement convertible en ion bromate (BrO ) par l'ozone.

La formation des composés organobromés reste un phénomène minoritaire.

La conversion des ions bromure en ions bromate peut être limitée par l'addition de l'ammoniaque qui réagit très rapidement avec l'acide hypobromeux.



**Figure IV.10.** Réactions de formation des ions bromate dans l'eau : a) réaction avec l'ozone, b) réaction avec l'ozone et OH (von Gunten et Hoigné, 1994).

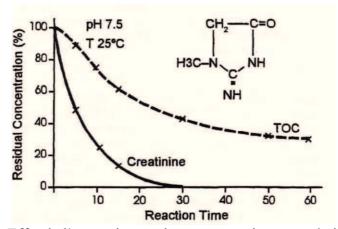
# IV.1.6.5. Réaction avec les composés organiques

Plusieurs composés organiques sont facilement oxydés par l'ozone dans l'eau, comme les composés aromatiques, et les composés aliphatiques insaturés. En revanche, la plupart des autres composés organiques ne sont que partiellement oxydés dans les conditions d'ozonation des eaux de piscine (0,5 à 1 mg/L).

Plusieurs composés retrouvés dans les eaux de piscine (l'urée, la créatinine, les THM, ...) ne sont que légèrement réactifs vis-à-vis de l'ozone, et ne sont totalement oxydés qu'avec de longs temps de contact avec l'oxydant (ce qui n'est pas praticable dans le traitement des eaux de piscine) (Rice 1995).

# a) Les composés rejetés par les baigneurs

Eichelsdörfer et von Harpe ont démontré en 1970 que le temps de contact nécessaire pour la destruction de l'urée par l'ozone est de 4 heures, tandis que la créatinine est éliminée en 25 minutes comme le montre la figure IV.11 en présence d'une concentration en ozone 2,5 fois plus grande que celle de la créatinine ([Créatinine] $_0 = 10^{-4}$  mol/L, [ozone] = 2,5.10 $^{-4}$  mol/L) (Einchelsdörfer et Jandik, 1985).



**Figure IV.11.** Effet de l'ozonation sur les concentrations en créatinine et en COT  $([O_3] = 2,5.10^{-4} \text{ mol/L}, [\text{créatinine}] = 10^{-4} \text{ mol/L})$  (Eichelsdörfer et Jandik, 1985).

En ce qui concerne les acides aminés, les premiers résultats publiés ont mis en évidence une attaque électrophile initiale de l'ozone sur l'atome d'azote, étape suivie soit par la formation d'aminoxyde, produit final ou intermédiaire de réaction avec perte d'oxygène, soit par des réactions d'oxydation de la chaîne latérale, soit par la formation d'entités radicalaires anioniques et cationiques. Les principaux produits résultant de cette ozonation sont des nitro et nitrosoalcanes et des isocyanates (Bailey et Keller, 1968, Bailey et al., 1972, 1978).

Hoigné et Bader (1979) ont montré que la cinétique de la réaction de l'ozone moléculaire sur les composés azotés est du premier ordre par rapport à l'oxydant et très proche du premier ordre par rapport au soluté. Ils ont souligné également que la réactivité de l'ozone vis-à-vis de la fonction amine est dépendante de son état d'ionisation, par conséquent du pH du milieu et de son environnement électronique.

Le tableau IV.3 présente les constantes de vitesses k<sub>HB</sub> et k<sub>B</sub> proposées par Pryor *et al.* (1984) pour 19 acides aminés.

**Tableau IV.3.** Vitesses de réaction des acides aminés avec l'ozone en fonction du pH (Pryor *et al.*, 1984).

Acide aminé	pН	$k_{HB} (M^{-1}.s^{-1})$	$k_B (10^{-4}.M^{-1}.s^{-1})$
Leucine	4,9-7,0	$0.0 \pm 0.5$	$5,3 \pm 0,03$
Isoleucine	3,3-7,0	$2,3 \pm 1,9$	$5,6 \pm 0,1$
Alanine	4,1-7,0	$0,7 \pm 5,2$	$7,6 \pm 0,1$
Valine	3,9 - 8,1	$-2,0 \pm 5,0$ **	$6,8\pm0,02$
Glycine	2,4-7,6	$32,6 \pm 12,6$	$20,8 \pm 0,1$
Phénylalanine	2,3-7,0	$535 \pm 774$	$38,2 \pm 13$
Proline	1,9 - 8,2	$300\pm560$	$430\pm14$
Acide glutamique	4,3-6,8	0,2	2,6
Glutamine	3,4-7,0	$0.9 \pm 0.6$	$2,6 \pm 0,8$
Acide aspartique	4,2-6,8	1,0	4,1
Asparagine	3,9-7,2	$-5.8 \pm 6.1$ **	$4,2\pm0,05$
Arginine	3,5-7,0	$60 \pm 61$	$5,7\pm0,7$
Thréonine	2,3-7,0	$5,8 \pm 6,3$	$4,5 \pm 0,2$
Sérine	2,6-7,0	$7,1 \pm 4,3$	$12,9 \pm 0,2$
Lysine	4,0-7,0	$6,6 \pm 6,9$	$12,9 \pm 0,2$
Histidine	2,2-7,0	$2700 \pm 6000$	$3,1 \pm 0,2$
Cystéine	1,7-3,6	$(4,2\pm1,4).10^4$	$21,2 \pm 0,1$
Méthionine *	2,4-7,0	$4.10^{6}$	$(2,1\pm0,1).10^6$
Tryptophane *	2,4-7,0	$7.10^{6}$	

<sup>\* :</sup> Réactions indépendantes du pH. Les constantes de vitesses sont déterminées par cinétique compétitive.

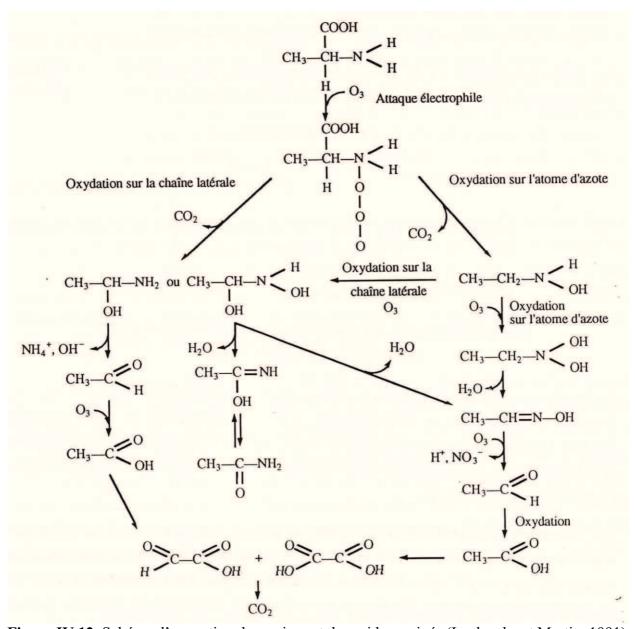
Les faibles valeurs de k<sub>HB</sub> obtenues avec les 16 premiers produits de la liste confirment la très faible réactivité des fonctions CO<sub>2</sub><sup>-</sup> et NH<sub>3</sub><sup>+</sup> vis-à-vis de l'ozone. De plus, l'ensemble de la bibliographie s'accorde pour souligner que la fonction amine présente une certaine réactivité vis-à-vis de l'ozone lorsqu'elle est sous forme non protonée (Hoigné et Bader, 1979, 1983).

La réactivité des acides aminés vis-à-vis de l'ozone est attribuée à la fonction α-aminés et aux groupements actifs (soufré, aromatique et cycle imidazole) présents dans leur chaîne latérale, ce qui

<sup>\*\* :</sup> Valeurs données à partir d'un calcul mathématique.

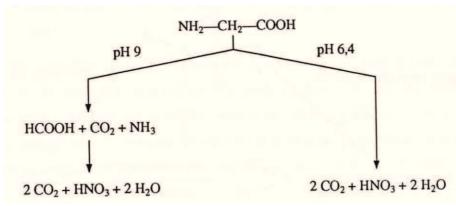
explique les très fortes constantes de vitesses obtenues pour la méthionine, la cystéine, le tryptophane et l'histidine.

Elmghari-tabib *et al.* (1982) et Laplanche et Martin (1991) se sont intéressés à l'étude des mécanismes d'ozonation des amines en milieu aqueux. La figure IV.12 présente les schémas réactionnels d'ozonation des amines et des acides aminés proposés par Laplanche et Martin (1991).



**Figure IV.12.** Schéma d'ozonation des amines et des acides aminés (Laplanche et Martin, 1991). (CH<sub>3</sub> peur être remplacé par un radical R inerte vis-à-vis de l'ozone).

Duguet *et al.* (1982) ont étudié le mécanisme d'action de l'ozone sur la glycine. La figure IV.13 présente le schéma réactionnel de la dégradation de la glycine par action de l'ozone selon le même auteur.



**Figure IV.13.** Action de l'ozone sur la glycine en fonction du pH (d'après Duguet *et al.*, 1982).

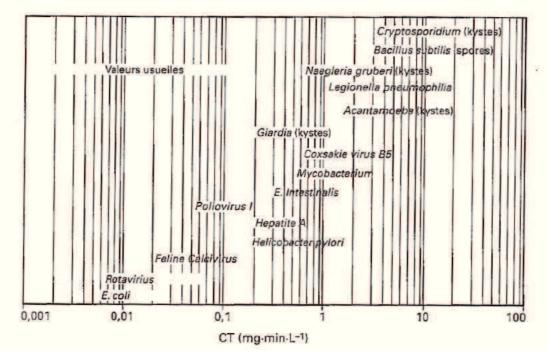
# b) Les sous-produits de chloration

Les sous-produits de réaction des composés organiques avec le chlore (les chlorourées par exemple) sont plus facilement oxydables par l'ozone que les composés non chlorés de départ. Par conséquent, la présence du chlore (ou du brome) dans le bassin contribue à l'élimination des composés organiques par l'ozone (Rice 1995). Peu d'études cinétiques, à notre connaissance, ont été faites concernant l'ozonation des sous-produits de chloration en solution aqueuse.

# IV.1.6.6. Réaction avec les micro-organismes

Presque la totalité des micro-organismes introduits dans les eaux de piscine sont détruits ou désactivés par l'ozone durant le traitement.

Les valeurs des Ct (concentration résiduelle de l'ozone C x temps de contact t) nécessaires pour l'inactivation de 2 log des micro-organismes par l'ozone sont montrées dans la figure IV.14.



**Figure IV.14.** Valeurs de Ct pour l'inactivation de 2 log des micro-organismes par l'ozone – pH entre 6 et 7,5 et à température comprise entre 5 et 25 °C (Mémento technique de l'eau).

Les micro-organismes les plus résistants sont les protozoaires sous forme de kystes tels que *Cryptosporidium* qui impliquent des Ct plus de 100 fois supérieurs à ceux nécessaires pour la bactérie *Escherichia coli*.

L'action de l'ozone sur les micro-organismes dépend des conditions du milieu. En effet, l'efficacité de la désinfection de l'ozone augmente à pH et à température croissants. En revanche, les composés organiques contribuent à la demande en ozone de l'eau, et entrent en compétition avec les micro-organismes.

Pour la désinfection des eaux potables, l'EPA (Environmental Protection Agency) aux Etats-Unis a établi un Ct minimum de 0,48 mg.min/L à 25 °C (U.S. EPA 1989). Pour cette valeur de Ct pour l'ozone, une inactivation de 3 log (99,9 %) des *Giardia* et plus de 5 log (99,999 %) des *Rotavirus* est assurée.

Dans les eaux de piscine à 25°C, et pour des valeurs d'ozone dissous allant de 1 jusqu'à 1,5 mg/L appliquées pendant 2 minutes, les valeurs de Ct correspondant sont de l'ordre de 2 mg.min/L, largement suffisants pour l'élimination des micro-organismes présents.

En revanche, sa faible stabilité dans l'eau, rend obligatoire l'utilisation secondaire d'un oxydant rémanent (chlore libre) pour maintenir la qualité microbiologique de l'eau dans les bassins.

# IV.2. MATERIELS ET METHODES

### IV.2.1. PREPARATION DES SOLUTIONS

Toutes les solutions ont été préparées dans de l'eau purifiée fournie par un système Millipore. Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique.

## IV.2.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

# IV.2.2.1. Ozoneur

La production d'ozone est assurée par un ozoneur de laboratoire Trailigaz (modèle de type 5LO) à partir d'oxygène pur. La concentration en ozone dans le gaz vecteur en sortie de l'ozoneur dépend de la puissance électrique appliquée dans la cellule génératrice, du débit d'air ozoné et de la pression. Au cours de cette étude, les débits d'air ozoné ont été de l'ordre de 300 à 800 mL/min et les productions d'ozone en sortie de l'ozoneur de l'ordre de 300 à 5000 mg O<sub>3</sub>/h.

# IV.2.2.2. Réacteurs d'ozonation

Le réacteur schématisé dans la figure IV.15 a été utilisé pour la préparation des solutions ozonées, et pour les expériences de cinétique compétitive.

La température du réacteur a été réglée selon la concentration souhaitée en ozone dissous. Une solution de l'ordre de 36 mg  $O_3/L$  a été préparée à 5 °C, tandis qu'une solution à 20 mg  $O_3/L$  a été obtenue à température ambiante.

L'oxydation compétitive a été réalisée en réacteur semi-continu. Le volume de solution aqueuse, maintenue à température ambiante dans le réacteur, a été de 1,5 litres.

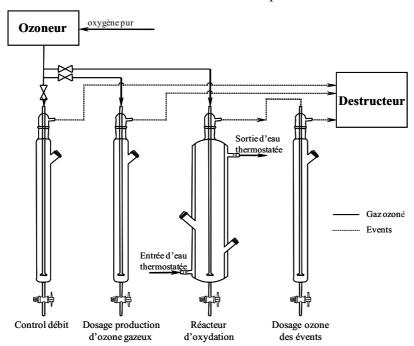


Figure IV.15. Schéma du réacteur d'ozonation

### IV.2.3. PURIFICATION DE LA SOLUTION MERE DE CHLORATE DE SODIUM

Les solutions commerciales d'hypochlorite de sodium peuvent contenir des concentrations relativement élevées en ions chlorate, issus de la décomposition des ions hypochlorite lors du stockage prolongé des solutions. Le montage de la purification de la solution commerciale d'eau de Javel est montré dans la figure IV.16.

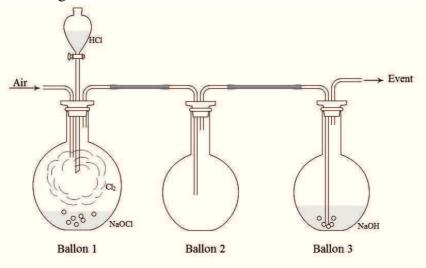


Figure IV.16. Schéma du montage de la purification de l'hypochlorite de sodium

La solution commerciale d'eau de Javel a été placée dans le ballon à fond plat (ballon 1), dans lequel de l'acide chlorhydrique à 37 % massique a été versé goutte à goutte. A pH acide, et en présence des deux formes du chlore  $Cl^-$  (n.o = -1) et  $ClO^-$  (n.o = +1), le chlore se dismute en  $Cl_2$  gazeux selon l'équation :

$$HOCl + H^{\scriptscriptstyle +} + Cl^{\scriptscriptstyle -} \rightarrow Cl_{\,2\uparrow} + H_2O$$

Les vapeurs de dichlore ont été récupérées dans le ballon 3 contenant de la soude à 0,1 M, après leur passage dans le flacon de garde (ballon 2). Le dichlore gazeux, en milieu basique, se dismute et reforme l'ion chlorure et l'ion hypochlorite selon l'équation :

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

Le chlore piégé dans le ballon 3 ne contient presque pas de chlorate. Une autre réaction de dismutation du chlore peut former des ions chlorure et des ions chlorate:

$$3Cl_2 + 6OH^- \rightarrow ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O$$

Cette réaction n'est favorisée qu'en milieu très basique et à forte température (T > 40 °C).

Le tableau IV.4 montre les valeurs des concentrations en chlore et en chlorate dans la solution mère et la solution purifiée de chlore.

Tableau IV.4. Concentrations en chlore et chlorate dans les solutions avant et après purification

	Chlore (g Cl <sub>2</sub> /L)	Chlorate (g/L)
Solution mère	74,55	24,22
Solution purifiée	7,71	0,040
Rendement (%)	10,34	99,8

# IV.2.4. METHODES ANALYTIQUES

# IV.2.4.1. Dosage de l'ozone en phase gazeuse

Le dosage iodométrique est généralement adopté comme une méthode référence pour le dosage de l'ozone dans les gaz.

Cette méthode est basée sur l'absorption de l'ozone par une solution d'iodure de potassium qui conduit à la formation d'ions iodate. Cette étape est suivie d'une acidification rapide (pH < 2) permettant la réduction de l'ion iodate en iode, puis d'un dosage de l'iode formé par un agent réducteur, en général le thiosulfate de sodium.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$$3O_3 + I^- \rightarrow IO_3^- + 3O_2$$
  
 $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$   
 $O_3 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow O_2 + I_2 + H_2O$   
 $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ 

Le dosage de l'ozone en phase gazeuse est effectué selon les étapes suivantes :

- barbottage du gaz ozoné dans environ 100 mL d'une solution d'iodure de potassium à 20 g/L, pendant un temps t donné (2 3 min, afin que la quantité de d'iode formé soit suffisamment élevée) :
  - ajout de 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L;
- dosage de l'iode formé par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 mol/L préparée à partir d'une solution commerciale à 1 mol/L.

Le débit d'ozone dans la phase gazeuse est alors calculé à partir de la réaction suivante :

$$Q_{O_3}(mg/\min) = \frac{24.[Na_2S_2O_3].V_{Na_2S_2O_3}}{t}$$

avec:

t : temps de barbotage (minutes)

[Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] : titre de la solution de thiosulfate de sodium (mol/L)

 $V_{Na_2S_2O_3}$  : volume de thiosulfate de sodium versé (mL)

# IV.2.4.2. Dosage de l'ozone en phase aqueuse

La mesure de l'ozone dissous a été réalisée selon la méthode spectrophotométrique au carmin indigo trisulfonate. En milieu acide, l'ozone attaque sélectivement la double liaison C=C de la molécule de carmin indigo (C.I.) (Bader et Hoigné, 1982).

Le carmin indigo possédant un fort coefficient d'absorption molaire à 600 nm (20 000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) et ses dérivés de scission absorbant peu à cette longueur d'onde, sa dégradation par l'ozone, conduit à une diminution de l'absorbance à 600 nm qui varie d'une manière linéaire avec l'ozone introduit dans la solution (diminution de  $0.42 \pm 0.01$  cm<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup>O<sub>3</sub>.L) (Bader et Hoigné, 1982).

# Préparation des solutions

La solution mère de carmin indigo trisulfonate de potassium à 10<sup>-3</sup> mol/L est préparée en solution 0,7 % (v/v) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % massique. Cette solution a un pH de 1 et est à renouveler tous les mois.

La solution de carmin indigo diluée a été préparée par ajout (pour 1 litre):

- $10 \text{ g de NaH}_2\text{PO}_4$ ;
- 7 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % massique;
- V mL d'une solution mère de carmin indigo trisulfonate de potassium à 10<sup>-3</sup> mol/L.

Cette solution diluée a un pH voisin de 2 et elle est stable durant une semaine (l'absorption de la solution de carmin indigo trisulfonate à  $10^{-4}$  mol/L est normalement de  $1,64 \pm 0,01$ ).

# **Dosage**

Suivant la concentration en  $O_3$  attendue, différents volumes de réactifs et d'échantillons ont été utilisés. Cependant, quels que soient les volumes utilisés, un même protocole a été employé. Dans une fiole jaugée de volume  $V_T$  (10, 25 ou 50 mL), on introduit successivement :

- $V_{CL}$  mL d'une solution de carmin indigo trisulfonate diluée (55 100 µmol/L);
- $V_e$  mL d'échantillon à doser jusqu'au trait de jauge ( $V_e = V_T V_{C.I.}$ ) à l'aide d'une pipette pasteur avec la pointe immergée au fond de la fiole.

L'absorbance de la solution à 600 nm a été mesurée en cuve de 1 cm à l'aide d'un spectrophotomètre SAFAS après un temps de contact minimum de 10 minutes dans l'obscurité. Comme la stœchiométrie à pH  $\leq$  2 de la réaction entre l'ozone et le carmin indigo est d'une mole d'ozone/mole de CI, la concentration en ozone dissous a été calculée comme suit :

$$[O_3](mol/L) = \frac{V_T.\Delta abs}{\varepsilon.V_e.l}$$
 ou  $[O_3](mg/L) = \frac{4800.V_T.\Delta abs}{\varepsilon.V_e.l}$ 

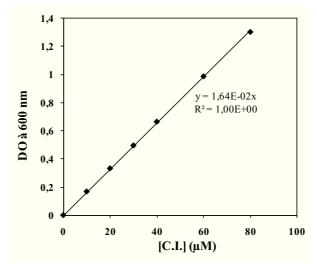
avec : V<sub>T</sub> : volume total de la fiole jaugée (mL)

Δabs = (abs du blanc de réactif – abs de l'échantillon) mesuré à 600 nm

1: trajet optique (cm) (= 1 cm)

ε: coefficient d'extinction molaire du C.I. utilisé (M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) (16400 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> - Figure IV.17).

Il convient de noter que la concentration de la solution de C.I. diluée était variable en fonction de la concentration en  $O_3$  attendue afin que la densité optique soit comprise entre 0,15 et 1 à 600 nm (cuve de 1 cm).



**Figure IV.17.** Détermination du coefficient d'extinction molaire du carmin indigo dans les conditions du dosage de l'ozone.

# IV.2.4.3. Dosage de l'acide p-chlorobenzoïque (pCBA)

L'évolution des concentrations du pCBA en cours d'ozonation a été déterminée par chromatographie liquide haute performance (HPLC). La colonne Supelco C8 (250 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m) a été utilisée pour la séparation des composés. Le débit de l'éluant était de 1,1 mL/min. L'éluant était composé d'un mélange eau-méthanol 50/50 (v/v) + acide trifluoroacétique (CF<sub>3</sub>COOH) pour pH = 1,8. La mesure a été faite à 240 nm. Le temps de rétention dans ces conditions était de 8 minutes.

La précision de mesure était de l'ordre de 0,5 % pour la chaîne HPLC Alliance.

# IV.3. RESULTATS ET DISCUSSION

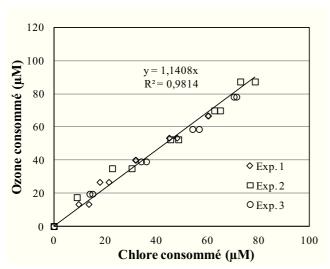
# IV.3.1. OZONATION DU CHLORE ET FORMATION DE CHLORATE

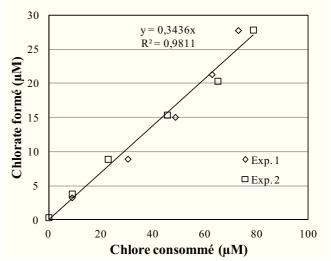
Afin d'estimer la consommation de chlore par l'ozone dissous, plusieurs expériences ont été faites à pH neutre.

Une solution de chlore ([Chlore] =  $100~\mu M$ , volume = 2~litres) a été préparée dans un tampon phosphate (10~mM, pH=7,2), puis répartie dans des fioles de 100~mL. Parallèlement, une solution d'ozone a elle aussi été préparée en barbotant de l'ozone gazeux dans de l'eau purifiée. La concentration en ozone dissous a été déterminée par dosage avec le carmin indigo. Un volume connu (entre 0~et~10~mL) a été prélevé de chaque fiole contenant du chlore, et un volume équivalent d'eau ozonée a été introduit. La concentration initiale en chlore libre a été recalculée dans chaque fiole jaugée.

La concentration du chlore libre restant après 24 heures de réaction a été déterminée par la méthode DPD.

Tous les résultats obtenus sont reportés sur le graphe de la figure IV.18.





**Figure IV.18a.** Consommation de l'ozone en fonction du chlore consommé.

**Figure IV.18b.** Production de chlorate en fonction du chlore consommé (pH 8,82).

Figure IV.18. Réaction du chlore avec l'ozone et production de chlorate.

Pour la solution à pH 8,82, des solutions purifiées d'hypochlorite de sodium ont été utilisées afin de mesurer les productions de chlorate lors de l'ozonation. Les concentrations de chlorate ont été déterminées après 24 heures de réaction entre l'ozone et le chlore (Figure IV.18b). Les analyses ont montré des productions d'ions chlorate de 0,34 mole de chlorate/mole de chlore consommé.

Les consommations d'ozone et les productions d'ions chlorate obtenues au cours de cette étude sont différentes de celles obtenues par Haag et Hoigné (1983) en presence de *tert*-butanol. Bien que nos résultats méritent d'être confirmés (anlyses d'ions chlorate et chlorure, en absence et présence de *tert*-butanol), les productions d'ions chlorate obtenues au cours de nos expériences indiquent vraisemblablement la contribution de radicaux hydroxyle à l'oxydation et la décomposition du chlore libre.

# IV.3.2. CHLORATION DE L'EAU DE PISCINE

Afin de connaitre l'effet de l'ozonation sur les sous-produits de chloration, une eau de piscine a été pré-ozonée à différents taux d'ozonation (de 0 à 3,5 mg O<sub>3</sub>/L), et les sous-produits de chloration dosés après la fin de la réaction avec l'ozone. Après que tout l'ozone ait réagi, cette même eau a été chlorée à un seul taux de chloration, et les sous-produits dosés après 24 heures de réaction.

# IV.3.2.1. Caractéristiques des eaux utilisées et consommation de l'ozone

Les eaux utilisées ont été prélevées d'un même bassin de la piscine municipale de Bellejouane à Poitiers. L'eau du bassin choisi est traitée par de l'hypochlorite de sodium non stabilisé, et ne subit pas de traitement ni par irradiation UV, ni par ozonation. Le tableau IV.4 regroupe les caractéristiques de l'eau lors de son prélèvement, avant son ozonation.

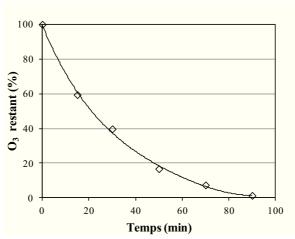
Tableau IV.4.	Caractéristiques des	eaux de piso	cine prélevées	pour les ex	spériences d'ozonation	n.

Paramètre	Eau 1	Eau 2
Date de prélèvement	09/12/2011 à 15h	05/03/2012 à 10h
рН	6,89	7,53
Conductivité à 25 °C (μS/cm)	865	852
COT (mg C/L)	2,77	2,22
NT (mg N/L)	7,43	8,71
TAC en °f	11,25	7,53
Temps de stockage de l'eau avant ozonation (jours)	3	1

Avant l'ajout de l'ozone, le chlore libre restant dans l'eau de piscine a été réduit par ajout d'une quantité stœchiometrique de thiosulfate de sodium.

Par ailleurs, une cinétique de consommation de l'ozone par l'eau de piscine a été suivie, afin d'estimer le temps nécessaire pour obtenir une disparition totale de l'ozone introduit dans l'eau (Figure IV.19).

Comme l'eau de piscine déchlorée ne donne pas une réponse positive au dosage colorimétrique au carmin indigo, la concentration résiduelle en ozone dissous a pu être dosée par cette méthode colorimétrique.



**Figure IV.19.** Evolution de la concentration en ozone dissous dans l'eau de piscine en fonction du temps ( $[O_3]_0 = 2.5 \text{ mg/L}$ , Eau de piscine n°1).

Comme le montre la figure IV.19, la concentration en ozone dissous diminue rapidement jusqu'à devenir nulle après environ 2 heures de réaction. Cette diminution de la concentration en ozone s'explique par sa consommation par les matières oxydables présentes dans l'eau ainsi que par l'autodécomposition de l'ozone dans l'eau.

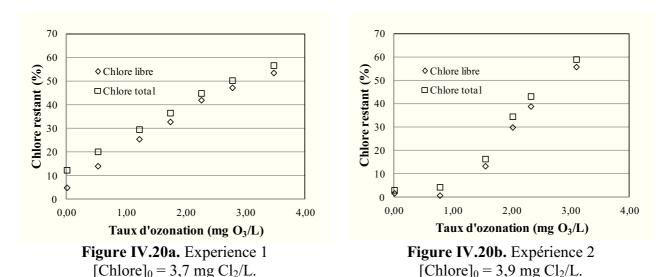
Pour les expériences d'ozonation présentées ci-dessous, un temps de réaction plus long (environ 6 heures) a été utilisé avant l'ajout du chlore afin de s'assurer de la consomamtion totale de l'ozone avant la post-chloration.

### IV.3.2.2. Evolution de la demande en chlore

Après un temps de préozonation de 6 heures, une dose de 50  $\mu$ M de chlore (3,6 mg Cl<sub>2</sub>/L) a été introduite dans chaque fiole. La concentration en chlore restant après 24 heures de réaction a été déterminée par un dosage à la DPD.

La figure IV.20 montre qu'après un temps de post-chloration de 24 h, la quantité de chlore restante dans le milieu réactionnel augmente lorsque la dose d'ozone introduite lors de la pré-ozonation augmente. Pour les faibles taux d'ozonation, plus de 80 % du chlore ajouté a réagi, tandis que pour les plus forts taux d'ozonation, seulement 40 % du chlore ajouté est consommé (Figure IV.20a).

Cette tendance a été confirmée par la 2<sup>ème</sup> série d'expériences de chloration, durant laquelle tout le chlore avait réagi au taux d'ozonation 0, tandis que plus de 50 % du chlore est resté en solution pour les plus forts taux d'ozonation (Figure IV.20b).



**Figure IV.20.** Pourcentage de chlore restant en solution après 24 heures de réaction en fonction du taux de préozonation.

Ces résultats montrent que la pré-ozonation des eaux de piscine en absence de chlore libre et de chlore combiné diminue la demande en chlore des eaux de piscine. Cette diminution de la demande en chlore pourrait être expliquée par une action de l'ozone sur des composés consommateurs de chlore et par une oxydation de la matière organique présente dans l'eau de piscine en sous-produits d'ozonation moins réactifs vis-à-vis du chlore.

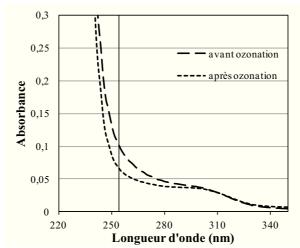


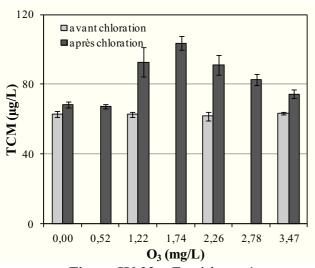
Figure IV.21. Evolution du spectre UV de l'eau de piscine (Eau n°1) après ozonation (Taux d'ozonation = 3 mg  $O_3/L$ ; trajet optique = 5 cm).

La comparaison des spectres UV d'une eau de piscine avant et après ozonation ( $[O_3]_0 = 3 \text{ mg/L}$ ) montre une légère diminution de l'absorbance UV et en particulier à 254 nm (abattement de l'ordre de 35 %) après ozonation (Figure IV.21). Cette diminution de l'aromaticité de la matière organique pourrait expliquer la diminution de la consommation de chlore lors de la post-chloration.

Il convient aussi de noter que l'abattement de la concentration en COT n'a pas été mesuré au cours de ces expériences.

### IV.3.2.3. Evolution de la concentration en chloroforme

La concentration en sous-produits de chloration comme le chloroforme a été mesurée avant ozonation, après la pré-ozonation (avant la post-chloration) et après la post-chloration. Comme le montrent les résultats représentés dans la figure IV.22, les concentrations en chloroforme avant et après l'ozonation sont identiques. Ces résultats indiquent que l'ozonation de solutions aqueuses de chloroforme dans les conditions expérimentales utilisées au cours de cette étude ne permet pas une oxydation du chloroforme confirmant ainsi les faibles réactivités de l'ozone et des radicaux hydroxyles sur le chloroforme.



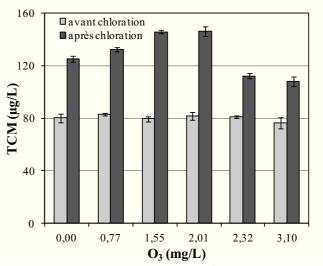


Figure IV.22a. Expérience 1.

Figure IV.22b. Expérience 2.

**Figure IV.22.** Evolution de la concentration en chloroforme (Trichlorométhane) après la pré-ozonation et la post-chloration de l'eau de piscine.

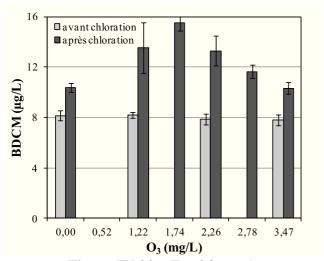
Par contre, après la post-chloration, la figure IV.22 met en évidence une augmentation de la concentration en chloroforme pour les faibles taux d'ozonation (0 à 2 mg/L) puis une diminution de la concentration en chloroforme pour des taux d'ozonation plus élevés (> 1,5 à 2 mg/L). Les résultats obtenus avec l'eau qui n'a pas été préozonée montrent aussi que la post-chloration peut augmenter la concentration en chloroforme en raison de la rechloration. Avec l'eau de piscine n°1, cette augmentation est beaucoup plus faible qu'avec l'eau n° 2, peut-être parce que le temps de stockage plus élevé de l'eau de piscine n° 1 dans le laboratoire (environ 3 jours) a pu conduire à un taux d'avancement plus élevé des réactions conduisant à la formation de chloroforme.

L'évolution de la production de chloroforme en fonction du taux d'ozonation indique la formation d'intermédiaires réactionnels aux faibles taux d'ozonation qui peuvent être de meilleurs précurseurs de chloroforme que les composés initiaux. Comme il a été souvent observé lors de l'ozonation de molécules simples ou de substances humiques, ces intermédiaires pourraient être des composés aromatiques hydroxylés formés aux faibles doses d'ozone puis dégradés par l'ozone aux fortes doses.

### IV.3.2.4. Evolution de la concentration en THM bromés

De la même manière, les concentrations en THM bromés ont été mesurées après la pré-ozonation à différents taux et après la post-chloration. Le tribromométhane, ainsi que le dibromochlorométhane n'ont jamais été détectés dans les eaux étudiées. Le bromodichlorométhane est présent en faible concentration (8 µg/L) dans les deux échantillons d'eau de piscine.

La pré-ozonation n'a pas d'effet sur la concentration en bromodichlorométhane, indiquant ainsi que le bromodichlorométhane n'a pas été dégradé dans nos conditions d'ozonation. Comme dans le cas du chloroforme, la concentration en bromodichlorométhane mesurée après la post-chloration augmente pour les faibles taux d'ozonation (de 0 à 2 mg O<sub>3</sub>/L) puis diminue pour les forts taux d'ozonation. (Figure IV.23).



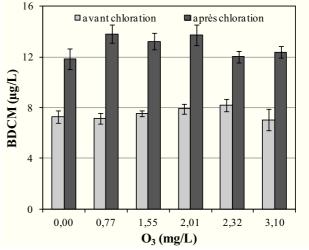


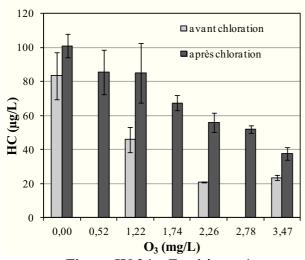
Figure IV.23a. Expérience 1.

Figure IV.23b. Expérience 2.

**Figure IV.23.** Evolution de la concentration en bromodichlorométhane après la pré-ozonation et après la post-chloration de l'eau de piscine.

# IV.3.2.5. Evolution de la concentration en hydrate de chloral

Contrairement aux résultats obtenus avec les THM, la pré-ozonation de l'hydrate de chloral conduit à la diminution de sa concentration dans l'eau (Figure IV.24). Pour les conditions d'ozonation utilisées au cours de cette étude, le rendement d'élimination de l'hydrate de chloral augmente lorsque le taux d'ozonation augmente. Il est de l'ordre de 56 % (Eau n° 2) et de 70 % (Eau n° 1) pour un taux d'ozonation de l'ordre de 3 O<sub>3</sub> mg/L.



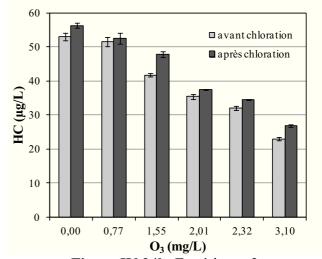


Figure IV.24a. Expérience 1.

Figure IV.24b. Expérience 2.

**Figure IV.24.** Evolution de la concentration en hydrate de chloral après la pré-ozonation et après la post-chloration de l'eau de piscine.

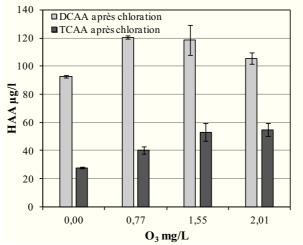
L'élimination de l'hydrate de chloral lors de la pré-ozonation peut être due à l'action de l'ozone moléculaire et surtout du radical hydroxyle formé lors de l'autodécomposition de l'ozone dans l'eau. L'étude de la réactivité du radical hydroxyle sur l'hydrate de chloral sera examinée dans le paragraphe IV.3.4.

La post-chloration des eaux pré-ozonées peut conduire à une augmentation de la teneur en hydrate de chloral. Cette augmentation de la concentration en hydrate de chloral a été beaucoup plus importante avec l'eau de piscine n° 1 qu'avec l'eau de piscine n° 2. Les analyses effectuées au cours de cette étude ne permettent pas d'expliquer les différences observées entre ces deux séries d'expériences. Elle peut être due à une différence de concentrations en précurseurs d'hydrate de chloral ou en chlore libre dans ces deux eaux.

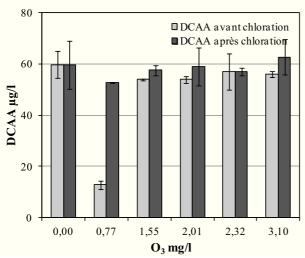
# IV.3.2.6. Evolution de la concentration en acides haloacétiques

L'acide dichloroacétique ne réagit pas avec l'ozone. De plus, après ozonation de l'eau, il n'est pas formé non plus sous l'action du chlore sur les composés organiques.

L'acide trichloroacétique quant à lui, est formé dans l'eau sous action de l'ozone (Figure IV.25). L'augmentation de la concentration en acide trichloroacétique peut être attribuée à l'oxydation de l'hydrate de chloral. Au cours de cette étude, une production de l'ordre de 0,5 mole d'acide trichloroacétique par mole d'hydrate de chloral a été mesurée.



**Figure IV.25a.** Concentrations en DCAA et TCAA (Expérience 1).



120 ☐ TCAA avant chloration ■TCAA après chloration 100 TCAA µg/l 60 40 20 0 1,00 2,00 3,00 4,00 5,00 6,00 O<sub>3</sub> mg/L

**Figure IV.25b.** Concentrations en DCAA (Expérience 2).

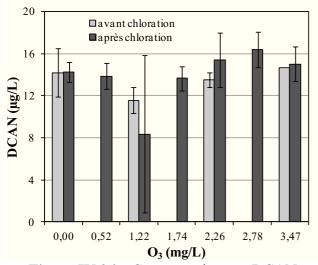
**Figure IV.25b.** Concentrations en TCAA (Expérience 2).

**Figure IV.25.** Evolution de la concentration en acides haloacétiques après ozonation et après chloration de l'eau de piscine.

### IV.3.2.7. Evolution de la concentration en haloacétonitriles

La figure IV.26 montre que les concentrations en dichloroacétonitrile (CHCl<sub>2</sub>CN) et en dibromoacétonitrile (CHBr<sub>2</sub>CN) dans l'eau de piscine  $n^{\circ}$  1 sont respectivement de l'ordre de 15 et 2  $\mu g/L$  alors que le trichloroacétonitrile n'a pas été détecté. Ces niveaux de concentrations sont du même ordre de grandeur que ceux généralement rencontrés dans les eaux de piscine.

L'ozonation et la post-chloration n'ont pas eu d'incidence significative sur les concentrations en dichloroacétonitrile et en dibromoacétonitrile.



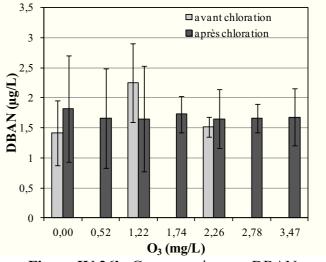


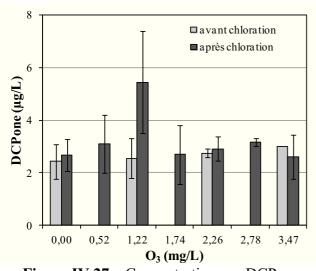
Figure IV.26a. Concentrations en DCAN.

Figure IV.26b. Concentrations en DBAN.

**Figure IV.26.** Evolution de la concentration en DCAN et DBAN après ozonation et après chloration de l'eau de piscine (Expérience 1).

### IV.3.2.8. Evolution de la concentration en chloropropanones

Comme le montre la figure IV.27, l'ozonation ne semble pas dégrader la dichloro-1,1 propanone ni la trichloro-1,1,1 propanone.



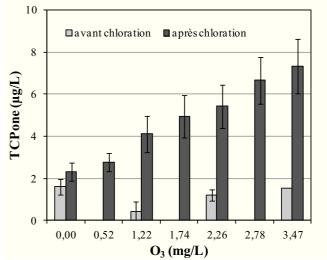


Figure IV.27a. Concentrations en DCPone.

Figure IV.27b. Concentrations en TCPone.

**Figure IV.27.** Evolution de la concentration en dichloro-1,1 propanone (DCPone) et en trichloro-1,1,1 propanone (TCPone) après ozonation et après chloration de l'eau de piscine (Expérience 1).

Par contre une augmentation significative de la concentration en trichloro-1,1,1 propanone est observée après une séquence ozonation-postchloration. Ces résultats indiquent la production de

précurseurs de trichloro-1,1,1 propanone par ozonation. Hoigné et Bader (1988) cité par von Gunten (2003) ont observé le même effet.

# IV.3.3. OZONATION DE L'EAU DE PISCINE EN PRESENCE DU CHLORE

Une autre série d'expériences a été effectuée en ozonant des échantillons d'eau de piscine en présence de chlore libre.

Deux échantillons (A et B) de 2 litres d'eau de piscine ont été prélevés en même temps et au même endroit dans un bassin de la piscine de Bellejouane à Poitiers. Les caractéristiques de cette eau sont présentées dans le tableau IV.5.

Paramètre	Eau 3
Date de prélèvement	02/07/2012 à 15h
рН	7,48
Conductivité à 25 °C (μS/cm)	849
COT (mg C/L)	3,07
NT (mg N/L)	10,06
TAC (°f)	9,1
Chlore total résiduel (mg Cl <sub>2</sub> /L)	2,54
Temps de stockage au laboratoire avant ozonation (heures)	24

**Tableau IV.5.** Caractéristiques de l'eau de piscine n° 3.

Pour l'échantillon A, le chlore résiduel a été réduit par ajout d'une quantité stoechiométrique de thiosulfate de sodium, alors que pour l'échantillon B, la concentration en chlore libre a été ajustée à 30 μM de chlore libre (2,33 mg Cl<sub>2</sub>/L) (Tableau IV.6).

**Tableau IV.6.** Protocole expérimental de l'ozonation, chloration et surchloration des deux échantillons A et B.

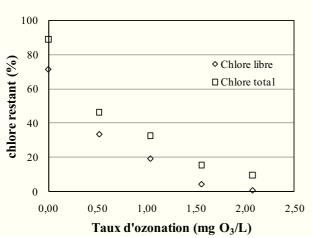
Echan	tillon A	Echantillon B			
Neutralisation du chlore libre et combiné par addition de thiosulfate de sodium en quantité stoechiométrique $\downarrow$ Ozonation à des taux d'ozone compris entre 0,5 et 2,0 mg $O_3/L$ $\downarrow$		Ajustement de la concentration en chlore libre à 2,3 mg $Cl_2/L$ $\downarrow$ Ozonation à des taux d'ozone compris entre 0,5 et 2,0 mg $O_3/L$ $\downarrow$			
Après 24h de réaction, analyse des sous-produits de chloration		Après 24h de réaction, mesure de la concentration en chlore libre et analyse des sous-produits de chloration			
$A1$ $\downarrow$ Chloration à 2,5 mgCl <sub>2</sub> /L (chloration) $\downarrow$	$\begin{array}{c} \textbf{A2} \\ \downarrow \\ \text{Chloration à 20 mg Cl}_2/L \\ \text{(surchloration)} \\ \downarrow \end{array}$	B1 $\downarrow$ Chloration à 2,5 mg $Cl_2/L$ (chloration) $\downarrow$	B2 ↓ Chloration à 20 mg Cl <sub>2</sub> /L (surchloration) ↓		
Après 24h de réaction, mesure de la concentration en chlore libre et analyse de sous- produits de chloration	Après 72 h de réaction, neutralisation du chlore libre et analyse de sous- produits de chloration	Après 24h de réaction, mesure de la concentration en chlore libre et analyse de sous- produits de chloration	Après 72 h de réaction, neutralisation du chlore libre et analyse de sous- produits de chloration		

Les deux eaux ont été ozonées à des taux d'ozonation compris entre 0 et 2,5 mg O<sub>3</sub>/L. Après 24 heures de réaction, la concentration résiduelle en chlore libre dans l'échantillon B a été mesurée (Figure IV.28a.), et les deux échantillons d'eaux ozonées A et B ont été divisés en deux lots. La concentration en chlore dans deux lots (A1 et B1) a été ramenée à 3 mg Cl<sub>2</sub>/L (chloration), et à 20 mg Cl<sub>2</sub>/L (surchloration) pour les deux autres (A2 et B2).

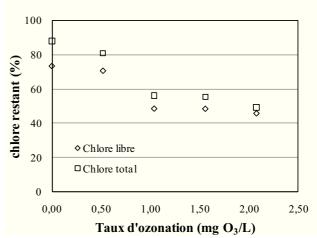
Après 24 heures de chloration, la concentration en chlore résiduel a été mesurée pour les échantillons qui ont été chlorés à un taux de 3 mg/L (Figures IV.28b. et IV.28c.). En ce qui concerne les échantillons traités à un taux de 20 mg/L, la réaction de chloration a été arrêtée après 72 heures de réaction. Les concentrations en sous-produits de chloration volatils dans toutes ces eaux ont été déterminées par la technique headspace (Figure IV.29).

Les résultats obtenus montrent que l'ozonation de l'eau de piscine en présence de chlore libre (Echantillon B) conduit à une diminution de la concentration en chlore libre (avant l'étape de post-chloration) lorsque le taux d'ozonation augmente (Figure IV.28a). Cette diminution peut être expliquée par une action de l'ozone dissous ou des radicaux hydroxyles sur le chlore libre ou/et à la formation éventuelle de sous-produits d'ozonation qui sont plus réactifs vis-à-vis du chlore libre que les composés parents présents dans l'eau de piscine. Après rechloration à 2,5 mg Cl<sub>2</sub>/L, les analyses de chlore libre montrent une augmentation de la demande en chlore avec le taux de préozonation (Figure IV.28b).

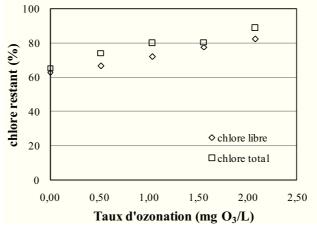
Lorsque l'ozonation a été effectuée après neutralisation du chlore résiduel, les analyses montrent une diminution de la demande en chlore après ozonation (Figure IV.28c.). Ces résultats confirment les résultats présentés ci-dessus (paragraphe IV.3.2).



**Figure IV.28a.** Echantillon B après ozonation (avant rechloration) [Chlore] $_0 = 2,3 \text{ mg Cl}_2/L$ .



**Figure IV.28b.** Echantillon B après chloration ([Chlore] $_0 = 2.5 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ ).



**Figure IV.28c.** Echantillon A après chloration ([chlore] $_0 = 2,5 \text{ mg Cl}_2/L$ ).

**Figure IV.28.** Consommation du chlore par les deux échantillons A et B après ozonation (a.) et après chloration (b. et c.).

98,91

97,65

85,99

1,52

1,56

1,55

3,63

2,31

5,42

Les trihalométhanes sont les seuls sous-produits qui sont suivis au cours de cette expérience. Le chloroforme étant le produit largement majoritaire est seul présenté dans la figure IV.29. Le bromodichlorométhane, ainsi que le dibromochlorométhane ont été dosés aussi. Leur évolution suit la même tendance que celle du chloroforme.

L'ozone moléculaire ne réagit pas sur les trihalométhanes, et les radicaux hydroxyles sont aussi très faiblement réactifs sur les trihalométhanes. Ceci explique le fait que la concentration en chloroforme ne varie pas d'une manière sensible lors de l'ozonation. La concentration du chloroforme est constante quelle que soit la dose d'ozone ajoutée (eau A après ozonation). Après chloration de cette eau, la quantité de chloroforme augmente, mais pas de différences significatives observées à cause de la faible production de chlorofome et la faible consommation du chlore par cette eau.

La présence du chlore en même temps que l'ozone a pour effet d'augmenter la concentration en chloroforme dans l'eau. Pour les faibles taux d'ozonation, la quantité du chloroforme augmente avec le taux d'ozonation (augmentation de 19 % pour les taux de 0,52 et 1,04 mg  $O_3/L$ ). Pour le plus fort taux d'ozonation, la concentration en chloroforme n'augmente pas significativement. Ceci est dû à la destruction totale du chlore par l'ozone ajouté.

L'ajout du chlore après l'ozonation de cette eau a pour tendance d'augmenter la concentration en chloroforme (entre 40 et 50 %); pour le plus fort taux d'ozonation, cette augmentation de la concentration en chloroforme n'est que de 35 %.

La surchloration des deux eaux A et B augmente fortement la concentration en chloroforme après 72 heures de réaction de 100 à 130 %.

Tous les résultats ont été compilés dans le tableau IV.7.

51,35

46,67

43,35

1,26

3,51

0,36

1,04

1,56

2,08

**Tableau IV.7.** Concentrations en chloroforme dans les échantillons d'eau de piscine A et B après ozonation, chloration et surchloration (3 analyses par échantillon).

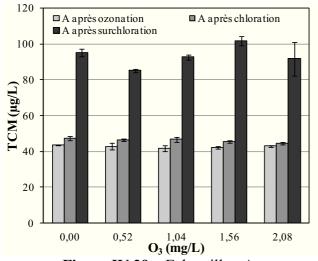
Echantillon A								
Taux Ozonation (mg O <sub>3</sub> /L)	Après ozonation		Après chloration		Après surchloration			
	$([\text{chlore}]_0 = 0 \text{ mg Cl}_2/L)$		$([\text{chlore}]_0 = 2.5 \text{ mg Cl}_2/L)$		$([\text{chlore}]_0 = 20 \text{ mg Cl}_2/L)$			
	Moyenne (µg/L)	s.d. $(\mu g/L)$	Moyenne (µg/L)	s.d. $(\mu g/L)$	Moyenne (µg/L)	s.d. $(\mu g/L)$		
0,00	43,73	0,28	47,34	1,25	95,18	1,95		
0,52	42,89	1,79	46,40	0,61	85,13	0,93		
1,04	41,73	1,59	46,77	1,37	92,70	1,27		
1,56	42,22	0,73	45,47	0,75	101,72	2,68		
2,08	43,05	0,55	44,71	0,74	91,70	9,33		
Echantillon B								
Taux Ozonation (mg O <sub>3</sub> /L)	Après ozonation		Après chloration		Après surchloration			
	$([chlore]_0 = 2,3 \text{ mg Cl}_2/L)$		$([\text{chlore}]_0 = 2.5 \text{ mg Cl}_2/L)$		$([\text{chlore}]_0 = 20 \text{ mg Cl}_2/L)$			
	Moyenne (μg/L)	s.d. $(\mu g/L)$	Moyenne (µg/L)	s.d. (μg/L)	Moyenne (µg/L)	s.d. $(\mu g/L)$		
0,00	48,46	0,80	61,71	1,28	98,61	2,69		
0,52	51,40	1,66	64,98	1,57	97,88	2,61		

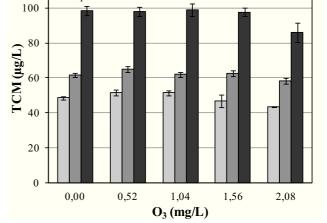
61,93

62,61

58,18

■ B après chloration





**Figure IV.29a.** Echantillon A (ozonation en absence de chlore libre).

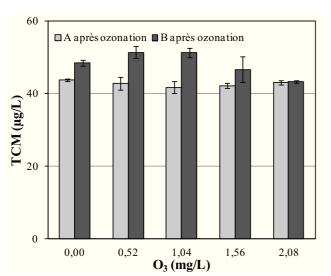
Figure IV.29b. Echantillon B (ozonation en présence de chlore libre [chlore]<sub>0</sub> =  $2.3 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ ).

**Figure IV.29.** Evolution de la concentration en chloroforme TCM après ozonation, chloration, et surchloration des 2 échantillons d'eau A et B.

120

■ B après ozonation

■ B après surchloration



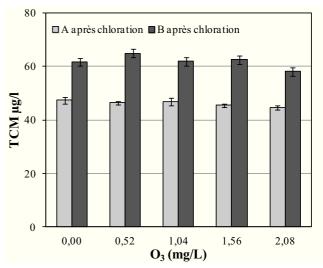


Figure IV.30a. Après ozonation.

Figure IV.30b. Après chloration.

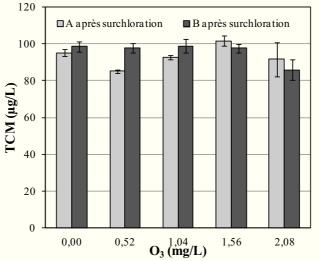


Figure IV.30c. Après surchloration.

**Figure IV.30.** Comparaison des concentration en chloroforme pour les échantillons A et B, après ozonation, chloration et surchloration.

### IV.3.4. REACTIVITE DU RADICAL HYDROXYLE AVEC L'HYDRATE DE CHLORAL

Les résultats présentés ci-dessus ont montré une dégradation de l'hydrate de chloral lors de l'ozonation. Cette dégradation peut résulter d'une dégradation par l'ozone moléculaire ou par les radicaux hydroxyles issus de la décomposition de l'ozone dans l'eau. Comme l'hydrate de chloral ne comporte pas de sites très réactifs vis-à-vis de l'ozone moléculaire (O<sub>3</sub>), la décomposition de l'hydrate de chloral résulte vraisemblablement d'une attaque par les radicaux hydroxyles.

Afin d'étudier la réactivité des radicaux hydroxyles sur l'hydrate de chloral, nous avons réalisé des expériences de cinétique compétitive en traitant des solutions aqueuses contenant de l'hydrate de chloral et un compétiteur (l'acide para-chlorobenzoïque, pCBA) par le procédé  $O_3/H_2O_2$ . La présence de  $H_2O_2$  dans l'eau permet une décomposition très rapide de l'ozone dissous en radicaux hydroxyles par l'anion peroxyde, limitant ainsi les réactions d'oxydation des composés organiques par l'ozone moléculaire.

### IV.3.4.1. Principe de la cinétique compétitive

La méthode de cinétique compétitive est très souvent utilisée pour la détermination des constantes cinétiques absolues de réaction. Elle consiste à faire réagir un composé M (ici l'hydrate de chloral), dont on cherche la constante de réaction vis-à-vis d'un oxydant Ox, en présence d'un composé de référence R (composé dont on connait la constante de vitesse de réaction vis-à-vis de l'oxydant). Si les vitesses de dégradation de M et R ne résultent que d'une seule espèce oxydante (Ox) et obéissent à une loi cinétique d'ordre 2, les relations suivantes peuvent alors être écrites :

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = k_{Ox,M}[M][Ox]$$
 et  $v = -\frac{d[R]}{dt} = k_{Ox,R}[R][Ox]$ 

L'intégration de ces deux équations conduit à l'équation de cinétique compétitive suivante :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{Ox,M}}{k_{Ox,R}} \ln \frac{[R]_0}{[R]_t}$$

avec: [Ox]: concentration en oxydant.

 $[M]_0$ ,  $[R]_0$ ,  $[M]_t$ ,  $[R]_t$ : concentrations initiales et après un temps d'oxydation t en M et R.  $k_{Ox,M}$ ,  $k_{Ox,R}$ : constantes de vitesse de réaction de l'oxydant Ox avec les composés M et R.

Le rapport  $\frac{k_{Ox,M}}{k_{Ox,R}}$  peut être déterminé graphiquement après détermination expérimentale de  $[M]_0$ ,

 $[R]_0$ ,  $[M]_t$ ,  $[R]_t$  au cours de l'expérience. La constante absolue  $k_{Ox,R}$  étant connue, la constante  $k_{Ox,M}$  peut alors être calculée.

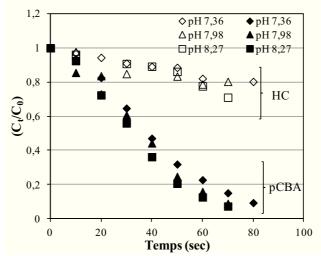
Lors de l'emploi d'une telle méthode, le choix du compétiteur doit répondre à trois critères :

- sa constante de vitesse avec l'oxydant Ox doit être proche de celle du composé M étudié;
- il ne doit pas être un sous-produit de réaction de M avec Ox ;
- il ne doit pas donner M en se décomposant.

L'étude de la réactivité des radicaux hydroxyle sur l'hydrate de chloral a été effectuée à pH légèrement basique ou neutre et en présence de  $H_2O_2$ . L'acide parachlorobenzoique (pCBA, pK<sub>a</sub> = 3,98) a été utilisé comme compétiteur, car il ne réagit pas avec l'ozone moléculaire ( $k_{O3,pCBA} \le 0,15$   $M^{-1}.s^{-1}$ ;  $k_{OH^{\bullet},pCBA} = 5.10^9$   $M^{-1}.s^{-1}$ ) (Elovitz *et al.*, 2000).

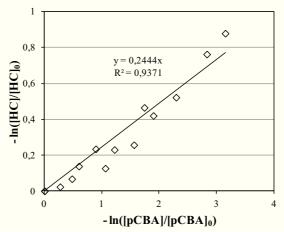
#### IV.3.4.2. Résultats expérimentaux

La figure IV.31 présente l'évolution des concentrations en pCBA et en hydrate de chloral lors d'ozonation des solutions contenant ces deux composés en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 mM). Les analyses montrent que le pCBA est plus rapidement dégradé que l'hydrate de chloral.



**Figure IV.31.** Cinétique de dégradation du pCBA et de l'hydrate de chloral (HC) par  $O_3/H_2O_2$  ([pCBA]<sub>0</sub> = 5  $\mu$ M, ([HC]<sub>0</sub> = 5  $\mu$ M ; débit d'ozone = 7,12 mmol/h).

La figure IV.32 montre que les vitesses relatives de dégradation du pCBA et de l'hydrate de chloral obtenues pour les differentes expériences d'oxydation par  $O_3/H_2O_2$  peuvent être décrites par l'équation de cinétique compétitive.



**Figure IV.32.** Application de l'équation de cinétique compétitive à la dégradation de pCBA et de l'hydrate de chloral (HC) par O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

 $([pCBA]_0 = 5 \mu M, ([HC]_0 = 5 \mu M; débit d'ozone = 7,12 mmol/h).$ 

Ces résultats conduisent à un rapport de constantes cinétiques  $k_{OH^{\bullet},HC}/k_{OH^{\bullet},pCBA}$  égal à 0,244 et donc à une valeur de constante cinétique absolue de réaction de  ${}^{\bullet}OH$  sur l'hydrate de chloral ( $k_{OH^{\bullet},HC}$ ) égale à 1,2.10 ${}^{9}$  M ${}^{-1}.s^{-1}$  (avec  $k_{OH^{\bullet},pCBA} = 5.10{}^{9}$  M ${}^{-1}.s^{-1}$ ). Cet ordre de grandeur de valeur de constante cinétique de réaction indique que le radical hydroxyle est assez réactif vis-à-vis de l'hydrate de chloral. Cette réactivité du radical hydroxyle peut vraisemblablement expliquer la diminution de la concentration en hydrate de chloral observée lors de l'ozonation des eaux de piscine (Paragraphe IV.3.2.5).

Des expériences complémentaires sont néanmoins nécessaires en vue de confirmer ces résultats cinétiques et de confirmer que l'ozone moléculaire ne réagit pas avec l'hydrate de chloral.

#### **IV.4. CONCLUSIONS**

Les expériences effectuées au cours de la dernière partie de notre étude, ont eu pour but de préciser l'influence d'un traitement d'ozonation des eaux de piscine sur la demande en chlore, la formation de chlorate et la formation de sous-produits de chloration.

L'ozonation de solutions de chlore libre préparées dans de l'eau purifiée et tamponnée à l'aide d'un tampon phosphate (pH 8,8 ; [Chlore libre] $_0$ : 0 – 80  $\mu$ M) a montré, pour nos conditions expérimentales, une consommation d'ozone de l'ordre de 1,1 à 1,2 moles d'ozone par mole de chlore libre, et une production d'ions chlorate de 0,35 mole  $\text{ClO}_3^-$  par mole de chlore consommé. Les conditions experimentales employées ne permettent pas de préciser les contributions relatives de l'ozone moleculaire et des radicaux hydroxyles à la dégradation du chlore libre.

L'ozonation d'eaux de picine, préalablement déchlorées par du thiosulfate des sodium, a montré une disparition totale de l'ozone dissous ( $[O_3]_0$ : 0-2,5 mg/L) en moins de 2 à 3 heures de reaction, une diminution de la demande en chlore de l'eau aux plus forts taux d'ozonation étudiés, ainsi qu'une diminution de l'absorbance UV à 254 nm. Les analyses de sous-produits de chloration ont montré que l'ozonation ne conduit pas à une décomposition des trihalométhanes et de l'acide dichloroacétique, mais conduit à une oxydation de l'hydrate de chloral en acide trichloroacétique. Les expériences de cinétique compétitive ont conduit à la détermination de la constante cinétique de réaction du radical hydroxyle sur l'hydrate de chloral ( $k \approx 1,2.10^9$  M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>).

Les mesures de production de sous-produits de chloration effectuées avant et après une postchloration ont en particulier montré une augmentation de la prodution de chloroforme aux faibles doses d'ozone et une diminution de la production de chloroforme aux fortes dosoes d'ozone appliquées. La pré-ozonation conduit aussi à une augmentation de la concentration en trichloro-1,1,1 propanone lors de la post-chloration.

L'ozonation d'eaux de piscine contenant du chlore libre et combiné conduit à une diminution des concentrations en chlore libre et combiné (mesures apres 24 h de réaction). Les mesures des productions de chloroforme montrent une augmentation des concentrations en chloroforme après une post-chloration à faible dose (2,5 mg Cl<sub>2</sub>/L, 24 h). Cependant, les mesures de potentil de formation de chloroforme effectuées après une surchloration (20 mg Cl<sub>2</sub>/L, 24 h) ne semblent pas montrer une incidence significative de la dose d'ozone sur la production de chloroforme.

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

### **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

Cette étude à eu pour but de contribuer à une meilleure connaissance des sous-produits de chloration présents dans les eaux de piscines publiques et des réactions chimiques susceptibles de se dérouler lors du traitement des eaux de piscine. Elle s'est plus particulièrement intéressée à la réactivité de l'urée vis-à-vis du chlore, à la stabilité de l'hydrate de chloral en milieu aqueux et à l'étude de l'influence d'une ozonation sur la formation de sous-produits de chloration.

#### Réactivité de l'urée vis-à-vis du chlore

La campagne d'analyses effectuée sur une cinquantaine d'eaux de piscine a donné une concentration moyenne en urée égale à  $18~\mu M$  (soit 1,08~mg/L) et des valeurs extrêmes variant entre 2 et  $60~\mu M$ . La contribution de l'urée à la teneur en carbone organique peut atteindre 15~% (valeur moyenne de 6,3~%).

Des analyses d'urée faites immédiatement après la fermeture du centre aquatique au public et juste avant son ouverture au public ont montré que l'urée est très lentement dégradée dans les eaux de piscine (élimination de l'ordre de 3,6 à 15,4 % en 12h) par le chlore libre ([Chlore libre] : de 1,7 à  $2,0 \text{ mg Cl}_2/L$ ; pH : 7,3-7,5).

Les expériences de laboratoire réalisées avec des solutions concentrées d'urée ([Urée] $_0$  = 1 mM, pH = 7; tampon phosphate) ont mis en évidence une minéralisation complète du carbone organique en  $CO_2$  et la formation de nitrate comme produit final avec des rendements de l'ordre de 0,7 à 0,8 mole de nitrate par mole d'urée aux plus forts taux de chloration étudiés. La production de nitrate, les demandes en chlore de l'urée et les vitesses initiales de consommation de chlore dépendent fortement du pH et des taux de chloration. Les expériences menées avec de faibles concentrations d'urée (50  $\mu$ M) ont confirmé la très faible réactivité du chlore avec l'urée dans les conditions rencontrées dans les eaux de piscine. Ces expériences ont aussi démontré les limites de la méthode d'analyses du chlore libre et du chlore combiné par la méthode colorimétrique à la DPD1 et DPD3, car celles-ci n'ont pas permis de montrer la présence de chlore combiné dans les solutions chlorées d'urée.

Des études complémentaires utilisant des méthodes analytiques spécifiques pour la quantification et la différenciation des produits intermédiaires (chloro-urées, chloramines inorganiques) sont nécessaires pour déterminer les productions des chloramines inorganiques sous différentes conditions de chloration (tampon phosphate et bicarbonate, en eau réelle), mieux comprendre les mécanismes réactionnels et les cinétiques de réaction (détermination des constantes de vitesse de réaction absolue, modélisation cinétique) et élucider la contribution de l'urée à la formation de chloramines dans les eaux de piscines.

#### Sous-produits de chloration dans les eaux de piscine

Les sous-produits de chloration classiquement retrouvées dans les eaux de distribution ont été analysés dans 37 échantillons d'eaux de piscine. Les analyses ont montré que la concentration moyenne en composés organohalogénés totaux (paramètre AOX) est de l'ordre de 600 μg/L (s.d. = 340) et que les concentrations en AOX dans certaines eaux de piscine peuvent être très élevées (jusqu'à 1430 μg/L).

Les trihalométhanes ne contribuent qu'à hauteur de 5 à 6 % (s.d. = 3,1) du paramètre AOX. La concentration moyenne en THM a été de 37  $\mu$ g/L (s.d. = 33) et le chloroforme représente environ 90 % des THM. Les acides haloacétiques (HAA) représentent la famille de sous-produits de chloration la plus abondante (27,7 % en moyenne du paramètre AOX, s.d. = 8,1) avec des concentrations moyennes en acides dichloroacétique, trichloroacétique et bromochloroacétique respectivement égales à 170  $\mu$ g/L (s.d. = 147), 110  $\mu$ g/L (s.d. = 80) et 16  $\mu$ g/L (s.d. = 14).

L'hydrate de chloral est aussi l'un des principaux sous-produits de chloration dans les eaux de piscine (environ 18,6 % du paramètre AOX, s.d. = 5,7) avec une concentration moyenne de 180  $\mu$ g/L (s.d. = 120).

En ce qui concerne les autres sous-produits de chloration, les analyses ont montré la présence de dichloroacétonitrile (concentration moyenne :  $12.2 \mu g/L$ ; s.d. = 6.4), de trichloro-1.1.1 propanone (moyenne := 3.7, s.d. = 2.7) alors que la dichloro-1.1 propanone et la chloropicrine sont présentes à des niveaux de concentrations de l'ordre de quelques  $\mu g/L$ .

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent des concentrations beaucoup plus élevées en sous-produits de chloration dans les eaux de piscine que dans les eaux de distribution et une distribution différente des familles de sous-produits de chloration (moins de THM et beaucoup plus d'hydrate de chloral dans les eaux de piscine).

Les résultats obtenus montrent que des études complémentaires seraient nécessaires pour essayer d'identifier les composés organohalogénés non encore identifiés (environ 50 % du paramètre AOX), et pour sélectionner les sous-produits de chloration qui peuvent potentiellement présenter des risques pour la santé des baigneurs et maîtres-nageurs.

#### Concentrations et stabilité de l'hydrate de chloral en milieu aqueux

Cette étude a par ailleurs démontré que la vitesse d'hydrolyse de l'hydrate de chloral en chloroforme à pH neutre est nettement augmentée lorsque la température est comprise entre 50 et 80 °C. Cette réaction explique la surestimation et la faible reproductibilité des valeurs des concentrations en chloroforme qui ont pu être mesurées par des laboratoires d'analyses avec la méthode Headspace. Comme l'illustrent les résultats obtenus au cours de cette étude, cette réaction indésirable peut être évitée en acidifiant les échantillons d'eaux de piscine à un pH voisin de 3 à 4.

La vitesse d'hydrolyse de l'hydrate de chloral augmente lorsque le pH augmente. A 25 °C, les temps nécessaires pour obtenir un rendement d'hydrolyse de 90 % sont ainsi de l'ordre de 8 à 10 jours à pH 8,5, 4 à 5 heures à pH 10 et 15 minutes à pH 11. La vitesse d'hydrolyse obéit à une loi cinétique d'ordre global égal à 2 (ordre 1 par rapport à chaque réactif : l'hydrate de chloral et l'ion hydroxyle). La constante de vitesse trouvée est estimée à partir des valeurs obtenues pour des valeurs de pH entre 8,5 et 11 à 2,86  $M^{-1}$ .s<sup>-1</sup> à 25 °C). Sur le plan appliqué, les rendements de transformation de l'hydrate de chloral en chloroforme dans les eaux de piscine seront faibles : environ 30 % à pH = 7,6 et10 à 15 % à pH = 7,2 – 7,4 après un temps de séjour de l'ordre de 6 à 8 jours ce qui correspond au temps de séjour moyen de l'eau dans les piscines.

En ce qui concerne les précurseurs d'hydrate de chloral, cette étude a montré de faibles rendements molaires de production d'hydrate de chloral (< 1 %) à partir d'acides aminés ([Acide aminé] $_0$  = 100  $\mu$ M ; [Chlore] $_0$  = 2 mM, temps de réaction : 24 h) alors qu'un rendement de l'ordre de 45 % a été obtenu à partir de la chloration de l'acétaldéhyde ([Acétaldéhyde] $_0$  = 500  $\mu$ M ; [Chlore] $_0$  = 2,5 mM, 7 jours, pH 7,5). Des travaux complémentaires permettraient de mieux connaître les précurseurs d'hydrate de chloral dans les eaux de piscine.

#### Influence d'une préozonation sur la formation de sous-produits de chloration

Les résultats obtenus avec l'eau purifiée tamponnée et/ou avec des eaux de piscine ont montré que l'ozone réagit avec le chlore libre et le chlore combiné à des vitesses de réaction qui sont cependant lentes et qui n'autorisent pas des rendements élevés d'élimination du chlore libre et combiné avec des temps de réaction de l'ordre de 4 minutes, classiquement utilisés en traitement d'ozonation des eaux de piscine. L'ozonation du chlore libre conduit à la formation d'ions chlorate.

L'ozonation d'eaux de picine, préalablement déchlorées par du thiosulfate des sodium, a montré une diminution de la demande en chlore de l'eau aux plus forts taux d'ozonation étudiés ainsi qu'une diminution de l'absorbance UV à 254 nm. Les analyses de sous-produits de chloration ont montré que l'ozonation ne conduit pas à une décomposition des trihalométhanes et de l'acide dichloroacétique, mais conduit à une oxydation de l'hydrate de chloral en acide trichloroacétique. Les expériences de cinétique compétitive ont conduit à la détermination de la constante cinétique de réaction du radical hydroxyle sur l'hydrate de chloral ( $k \approx 1,2.10^9 \,\mathrm{M}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$ ).

Les mesures de production de sous-produits de chloration effectuées avant et après une postchloration ont en particulier montré une augmentation de la production de chloroforme aux faibles doses d'ozone et une diminution de la production de chloroforme aux fortes doses d'ozone. La préozonation conduit aussi à une augmentation de la concentration en trichloro-1,1,1 propanone lors de la post-chloration.

Les mesures des productions de chloroforme montrent une augmentation des concentrations en chloroforme après une post-chloration à faible dose (2,5 mg  $\text{Cl}_2/\text{l}$ , 24 h). Cependant, les mesures de potentiel de formation de chloroforme effectuées après une surchloration ((2,5 mg  $\text{Cl}_2/\text{l}$ , 24 h) ne semblent pas montrer une incidence significative de la dose d'ozone sur la production de chloroforme.

Les résultas obtenus au cours de cette étude doivent être confirmées en effectuant des expériences similaires sur différentes eaux de piscine afin de valider les tendances observées au cours de ce travail. Par ailleurs, des travaux complémentaires sont nécessaires afin de préciser les contributions de l'ozone moléculaire et des radicaux hydroxyle à la dégradation du chlore libre et du chlore combiné, à la dégradation de sous-produits de chloration et à l'oxydation de précuseurs de sous-produits de chloration, en particulier des composés azotés.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abidi H., Gass J.L., Grenier-Loustalot M.F. (2001). Analyse quantitative de l'urée dans l'eau par HPLC-APCI-MS-MS et HPLC-ES-MS-MS. *Actualité Chimique*, **4**, 33-36.

AFNOR NF EN ISO 10301. (juillet 1997). Qualité de l'eau – Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils – Méthode par chromatographie gazeuse (indice de classement T 90-125).

AFNOR NF EN ISO 11423-1. (septembre 1997). Qualité de l'eau – Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques – Partie 1 : Méthode par chromatographie gazeuse de l'espace de tête (indice de classement T 90-155).

AFNOR NF EN ISO 9562. (mars 2005). Dosage des composés organiques halogénés adsorbables (AOX) (indice de classement T 90-151).

Alouini Z., Seux R. (1987). Cinétiques et mécanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides α-aminés lors de la désinfection des eaux. *Water Res.*, **21**, 3, 335-343.

Alouini Z., Seux R. (1988). Cinétiques et mécanismes de la dégradation de la créatinine sous l'action de l'hypochlorite. *Water Res.*, **22**, 12, 1519-1526.

APHA. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21<sup>st</sup> edition. *American Public Health Association*, Washington, DC.

Arrêté du 07 avril 1981 fixant les dispositions techniques applicables aux piscines.

Bader H., Hoigné J. (1982). Determination of ozone – Mechanisms in aqueous media. Extrait de *Ozone in water and wastewater treatment*, EVANS F.L., Ann Arbor Science Publischers Inc., Chapter III, 29-59.

Baig S., Mouchet P. (2010). Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau ; Ozone – autres oxydation avancée – Réducteurs. *Techniques de l'ingénieur*, **W2**, W2701.

Bailey P.S., Carter T.P., Southwick L.M. (1972). Ozonation of amines. VI. Primary amines. J. Org. Chem., 37, 19, 2997-3004.

Bailey P.S., Keller J.E. (1968). Ozonation of amines. III. t-butylamine. J. Org. Chem., 33, 2680-2684.

Bailey P.S., Southwick L.M., Carter T.P. (1978). Ozonation of nucleophiles. 8. Secondary amines. *J. Org. Chem.*, **43**, 13, 2657-2662.

Barrott L. (2004). Chloral hydrate: Formation and removal by drinking water treatment. *J Water SRT – Aqua*, **53**, 381-390.

Bernard A. (2007). Chlorination products: Emerging links with allergic diseases. *Current Medicinal Chemistry*, **14**, 16, 1771-1782.

Bernard A., Carbonnelle S., Michel O., Higuet S., de Burbure C., Buchet J.P., Hermans C., Dumont X., Doyle I. (2003). Lung hyperpermeability and asthma prevalence in schoolchildren: unexpected associations with the attendance at indoor chlorinated swimming pools. *Occup. Environ. Med.*, **60**, 385-394.

Besse P., Alouini Z., Seux R. (1985). Devenir de l'urée dans les eaux de piscines. *Actes du colloque national Piscines et Santé, ENSP Rennes*, 17-19 juin 1985, 104-112.

Blatchley III E.R., Margetas D., Duggirala R. (2003). Copper catalysis in chloroform formation during water chlorination. *Water Res.*, **37**, 4385-4394.

Blatchley III E.R., Cheng M. (2010). Reaction mechanism for chlorination of urea. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 22, 8529-8534.

Brunet R., Berne F., De Laat J. (2009). Sous-produits de chloration dans les eaux de piscines publiques. *L'eau*, *l'industrie*, *les nuisances*, **333**, 83-88.

Cammann K., Hubner K. (1993). False results in headspace-gas chromatographic analysis of trihalomethanes in swimming pool water due to elevated headspace temperatures. *J. of chromatography*, **648**, 1, 294-298.

Caro J., Gallego M. (2007). Assessment of exposure of workers and swimmers to trihalomethanes in an indoor swimming pool. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 13, 4793-4798.

Chambon P., Taveau M., Morin M., Chambon R., Vial J. (1983). Survey of trihalomethane levels in Rhone-Alps water-supplies – estimates on the formation of chloroform in wastewater treatment plants and swimming pools. *Water Res.*, **17**, 1, 65-69.

Cimetiere N., De Laat J. (2009). Henry's law constant of N,N-dichloromethylamine: Application to the contamination of the atmosphere of indoor swimming pools. *Chemosphere*, 77, 4, 465-470.

Conyers B., Scully F.E. (1997). Chloramines V: Products and implications of the chlorination of lysine in municipal waters. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 6, 1580-1585.

Cornell S.E., Jickells T.D., Thornton C.A. (1998). Urea in rainwater and atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, **32**, 11, 1903-1910.

Cozzi S. (2004). A new application of the diacetyl monoxime method to the automated determination of dissolved urea in seawater. *Marine Biology*, **145**, 4, 843-848.

Croué J.P., Reckhow D.A. (1989). Destruction of chlorination by-products with sulfite. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 11, 1412-1419.

Dabrowska A., Jacek Nawrocki J. (2009). Controversies about the occurrence of chloral hydrate in drinking water. *Water Res.*, **43**, 8, 2201-2208.

De Laat J., Berne F. (2009). La déchloramination des eaux de piscines par irradiation UV. Etude bibliographique. *Journal Européen d'Hydrologie*, **40**, 2, 129-149.

De Laat J., Berne F., Brunet R., Hue C. (2009). Sous-produits de chloration formés lors de la désinfection des eaux de piscines. Etude bibliographique. *Journal Européen d'Hydrologie*, **40**, 109-128.

De Laat J., Berne F., Chenet D., Pomade L. (2008). Aspects théoriques et pratiques de la déchloramination des eaux de piscines par irradiationUV. *Recueil JIE 2008*, 50-1 – 50-13.

De Laat J., Merlet N., Doré M. (1982). Chloration de composés organiques : demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de trihalométhanes. Influence de l'azote ammoniacal. *Water Res.*, **16**, 10, 1437-1450.

De Laat J., Feng W., Freyfer D.A., Dossier-Berne F. (2011) Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity of chlorine with urea. *Water Res.*, **45**, 3, 1139-1146

Décret n° 2003-110 du 11 février 2003 révisant et complétant les tableaux des maladies professionnelles annexés au livre IV du code de la sécurité sociale.

Doré M. (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux. Technique et documentation – Lavoisier.

DRASS Auvergne. (1990). Piscine, hygiène et santé.

Duguet J.P., Aurelle Y., Roques H., Legerbon J.P. (1982). Etude expérimentale de l'action de l'ozone sur les acides aminés. *Tribune Cebedeau*, **35**, 495, 71-80.

Dumont X., Doyle I. (2003). Lung hyperpermeability and asthma prevalence in schoolchildren: unexpected associations with the attendance at indoor chlorinated swimming pools. *Occup. Environ. Med.*, **60**, 6, 385-394.

EDF, AITF, ATTF. (2003). Guide technique des piscines publiques.

Eichelsdörfer D., Jandik J. (1985). Long contact time ozonation for swimming pool water treatment. *Ozone: Sci. Eng.*, 7, 2, 93-106.

Eichelsdörfer D., von Harpe Th. (1970). Action of ozone on urea with regard to pool treatment. *Vom wasser*, **37**, 73-81.

Elmaghari-Tabib M., Dalouche A., Faujoup C., Venien E., Martin G., Legeron J.P. (1982). Ozonation reaction patterns of alcohols and aliphatic amines. *Ozone Sci. Eng.*, **4**, 4, 195-205.

Elovitz M.S., von Gunten U., Kaiser H.P. (2000). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties. *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 2, 123-150.

Erdinger L., Kirsch F., Sonntag H.G. (1997). Potassium as an indicator of anthropogenic contamination of swimming pool water. *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin*, **200**, 297-308.

Ethis. (2008). La désinfection de l'eau des piscines à l'ozone. Intervention pour l'Association Nationale des Directeurs et des Intervenants d'Installation et des Services des Sports, 11 septembre 2008.

Ethis. (2009). Hygiene generale des piscines et gestion des installations. Extrait de *Hygiène* générale des piscines et gestion des installations, E.N.S.P., 5 – 8 septembre 2009.

Francis P.S., Lewis S.W., Lim K.F. (2002). Analytical methodology for the determination of urea: current practice and future trends. *Trends on Analytical Chemistry*, **21**, 5, 389-400.

Freuze I., Brosillon S., Laplanche A., Tozza D., Cavard J. (2005). Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Res.*, **39**, 12, 2636-2642.

Gagnaire F., Azim S., Bonnet P., Hecht G., Hery M. (1994). Pouvoir irritant du chlore et du trichlorure d'azote chez la souris. *INRS, Cahier de notes documentaires*, **156**, 293-295.

Gerardin F., Muller-Rodriguez N., Quenis B. (2001). Strippage de la trichloramine dans les bacs tampons des piscines. Etude de différents contacteurs gaz/Liquide. *Hygiène et sécurité du travail*, **184**, 25-36.

Glauner T., Waldmann P., Frimmel F.H., Zwiener C. (2005). Swimming pool water – fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. *Water Res.*, **39**, 18, 4494-4502.

Glezer V., Harris B., Tal N., Iosefzon B., Lev O. (1999). Hydrolysis of haloacetonitriles: Linear free energy relationship, kinetics and products. *Water Res.*, **33**, 8, 1938-1948.

Goeyens L., Kindermans N., Abu Yusuf M., Elskens M. (1998) A room temperature procedure for the manual determination of urea in seawater. *Estuarine*, *Coastal and Shelf Science*, **47**, 4, 415-418.

Golfinopoulos S.K., Nikolaou A.D. (2005). Formation of DBPs in the drinking water of Athens, Greece: a ten-year study. *Global NEST J.*, 7, 1, 106-118.

Gray Jr. E.T., Margerum D.W., Huffman R.P. (1978). Chloramine equilibria and the kinetics of disproportionation in aqueous solution. *Organometals and Organometalloids*. ACS Symposium Series., **82**, 16, 264-275.

Gunkel K., Jessen H.J. (1988). The problem of urea in bathing water. *Zeitschrift für die Gesamte Hygiene*, **34**, 248-250.

Haag W.R, Hoigne J. (1983). Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 5, 261-267.

Haag W.R, Hoigne J. (1984). Kinetics and products of thes reactions of ozone with various forms of chlorine and bromine in water. *Ozone Sci. & Eng.*, **6**, 2, 103-114.

Hamence H. (1980). The chlorination of swimming pools and the presence of apparent nitrogen trichloride. *J. Assoc. Public. Anal.*, **18**, 125-128.

Hand V.C., Margerum D.W. (1983). Kinetics and mechanisms of the decomposition of dichloramine in aqueous solution. *Inorg. Chem.*, **22**, 10, 1449-1456.

Hartemann P., Gehin Ch., Paquin J.L., Français Th., Morlot M. (1988). Teneurs en haloformes de l'eau des piscines publiques et conséquences pour les usagers et la législation. *J. Français d'Hydrologie*, **19**, 2, 231-240.

Héry M., Hecht G., Gerber J.M., Gendre J.C., Hubert G., Blachere V., Rebuffaud J., Dorotte M. (1994). Exposition aux chloramines dans les atmosphères des halls de piscine. *INRS*, *Cahiers de notes documentaires*, **156**, 285-292.

Hery M., Hecht G., Gerber J.M., Gendre J.C., Hubert G., Rebuffaud J. (1995). Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools. *The Annals of Occupational Hygiene*, **39**, 4, 427-439.

Hoigné J. (1985). Behavior of inorganic ions and disinfection agents upon ozonation of water (Review). Gaz - Eaux - Eaux usées, **65**, 12, 773-778.

Hoigné J., Bader H. (1979). Ozonation of water: selectivity and rate of oxydation of solutes. *Ozone Sci. Eng.*, **1**, 73-85.

Hoigné J., Bader H. (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – II. Dissociating organic compounds. *Water Res.*, **17**, 2, 185-194.

Hoigné J., Bader H. (1988). The formation of trichloronitromethane (chloropicrin) and chloroform in a combined ozonation/chlorination treatment of drinking water. *Water Res.*, **22**, 3, 313-319.

Hureiki L., Croué J.P., Legube B. (1994). Chlorination studies of free and combined amino acids. *Water Res.*, **28**, 12, 2521-2531.

Jacobi O. (1971). Die inhaltsstoffe des normalen stratum corneum und callus menschlicher haut. *Archives of Dermatological Research*, **240**, 107-118.

Jafvert C.T., Valentine R.L. (1987). Dichloramine decomposition in the presence of ammonia. *Water Res.*, **21**, 8, 967-973.

Jafvert C.T., Valentine R.L. (1992). Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 3, 577-586.

Jäggli M. (1995). Aspetti della gestione dell'urea nell'acqua di piscina. *Trav. Chim. Aliment. Hyg.*, **86**, 1, 45-54.

Judd S.J., Black G. (2000). Disinfection by-product formation in swimming pool waters: a simple mass balance. *Water Res.*, **34**, 5, 1611-1619.

Judd S.J., Bullock G. (2003). The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. *Chemosphere*, **51**, 9, 869-879.

Kim H., Shim J., Lee S. (2002). Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere*, **46**, 1, 123-130.

Klaning U.K., Sehested K., Holcman J. (1985). Standard Gibbs energy of formation of the hydroxyl radical in aqueous solution. Rate constants for the reaction chlorite (ClO<sub>2</sub>) + ozone.dblarw.ozone (1-) + chlorine dioxide. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5, 760-763.

Koudjonou B., LeBel G.L., Dabeka L. (2008). Formation of halogenated acetaldehydes, and occurrence in Canadian drinking water. *Chemosphere*, **72**, 6, 875-881.

Koudjonou B.K., LeBel G.L. (2006). Halogenated acetaldehydes: analysis, stability and fate in drinking water. *Chemosphere*, **64**, 5, 795-802.

Lahl U., Bätjer K., von Düszeln J., Gabel B., Stachel B., Thiemann W. (1981). Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection. *Water Res.*, **15**, 7, 803-814.

Laplanche A., Martin G. (1991). Action de l'ozone sur les composes azotes moléculaires. *Ozone et ozonation des eaux*, Technique et documentation – Lavoisier.

Larson R.A., Rockwell A.L. (1979). Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 3, 325-329.

Laurent A.M., Le Moullec Y., Festy B. (1983). Formation de composés haloformes dans les eaux de piscines traitées par le chlore ou le brome. *J. Français d'Hydrologie*, **14**, 1, 89-103.

Le Cloirec C., Martin G. (1986). Evolution of amino acids in water treatment plants and the effect of chlorination on amino acids. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Pacific Grove, CA, USA, **6**, 821-834.

Leao F.S., Selleck R.E. (1981). Chemistry of combined residual chlorination. *Water Chlorination: Environmental impact and health effects*, Pacific Grove, CA, USA, **4**, 139-149.

Lee J., Jun M.J., Lee M.H., Lee M.H., Eom S.W., Zoh K.D. (2010). Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods. *Intern. J. of Hygiene and Environmental Health*, **213**, 6, 465-474.

Li J., Blatchley III E.R. (2007). Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 19, 6732-6739.

Li J., Blatchley III E.R. (2009). UV photodegradation of inorganic chloramines. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1, 60-65.

Luknitskii F. (1975). The chemistry of Chloral. Chemical Reviews, 75, 3, 259-289.

Margerum D.W., Gray Jr E.T., Huffman R.P. (1978). Chlorination and the formation of N-chloro compounds in water treatment. *Organometals and Organometalloids*. ACS Symposium Series, **82**, 17, 278-291.

Massin N., Bohadana A., Wild P., Héry M., Toamain J.P., Hubert G. (1998). Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools. *Occup. Environ. Med.*, **55**, 4, 258-263.

Massin N., Bohadana B., Wild P., Hery M., Toamain J.P., Hubert G. (2001). Maîtres nageurs sauveteurs exposés au trichlorure d'azote dans les piscines couvertes : Symptômes respiratoires et réactivité bronchique. *Les Documents pour le médecin du travail*, **86**, 183-191.

Mémento technique de l'eau. (2005). Degrémont Suez,  $10^{\text{ème}}$  edition. Lavoisier.

Morris J.C., Issac R.A. (1981). A critical review of kinetic and thermodynamic constants for the aqueous chlorine-ammonia system. *Water Chlorination: Environmental impact and health ffects*, Pacific Grove, CA, USA., **4**, 49-62.

Na C., Olson T.M. (2006). Mechanism and kinetics of cyanogen chloride formation from the chlorination of glycine. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5, 1469-1477.

Nweke A., Scully F.E. (1989). Stable N-Chloroaldimines and other products of the chlorination of isoleucine in model solutions and in a wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 8, 989-994.

OMS. (2006). Guidelines for safe recreational water environments. World Health Organization, Vol. 2 Swimming pools and similar environments.

Ormeci B., Ducoste J.J., Linden K.J. (2005). UV disinfection of chlorinated water: impact on chlorine concentration and UV delivery. *J. Water Supply: Research and Technology – AQUA*, **54**, 2, 189-199.

Parinet J., Tabaries S., Coulomb B., Vassalo L., Boudenne J.L. (2011). Exposure levels to brominated compounds in seawater swimming pools treated with chlorine. *Water Res.*, **46**, 3, 828-836.

Peleg M. (1976). The chemistry of ozone in the treatment of water. Water Res., 10, 5, 361-365.

Poncin J., Le Cloirec C., Martin G. (1984). Etude cinétique de la chloration de la méthylamine par l'hypochlorite de sodium en milieu aqueux dilué. *Environ. Technol. Letters*, **5**, 263-274.

Pryor W.A., Giamalva D.H., Church D.F. (1984). Kinetics of ozonation. 2. Amino acids and model compounds in water and comparisons to rate in nonpolar solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 23, 7094-7100.

Qiang Z., Adams C.D. (2004). Determination of monochloramine formation rate constants with stopped flow spectrophotometry. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5, 1435-1444.

Rice R., (1995) Chemistries of ozone for municipal pool and spa water treatment. *Journal of swimming pool and spa industry*, **1**, 1, 25-44.

Richardson S.D., DeMarini D.M., Kogevinas M., Fernandez P., Marco E., Lourencetti C., Ballesté C., Heederik D., Meliefste K., McKague A.B., Marcos R., Font-Ribera L., Grimalt J.O., Villanueva C.M. (2010). What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water. *Environmental Health Perspectives*, **118**, 11, 1523-1530.

Richardson S.D., Plewa M.J., Wagner E.D., Schoeny R., DeMarini D.M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research*, **636**, 1-3, 178-242.

Richardson S.D., Thruston Jr. A.D., Collette T.W., Caughran T.V., Patterson K.S., Lykins Jr. B.W. (1998). Alternative Disinfectants for Drinking Water. In: Chlorine and Chlorine Compounds in the Paper Industry. V. Turoski, edition. Ann Arbor Press, Chelsea, MI. 183-192.

Romac P. (1999). Le PHMB remplit-il les exigencies de la désinfection des eaux de piscines? Synthese des connaissances actuelles. *Mémoire de l'Ecole Nationale de la Santé Publique*.

Schreiber I.M., Mitch W.A. (2006). Nitrosamine formation pathway revisited: The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 19, 6007-6014.

Seux R. (1988). Evolution de la pollution apportée par les baigneurs dans les eaux de piscines sous l'action du chlore. *Journal Français d'Hydrologie*, **19**, 2, 151-168.

Seux R., Weicherding J., Besse P., Alouini Z., Clément M. (1985). Etude qualitative et quantitative de la pollution apportée par les baigneurs. *Actes du colloque national Piscines et Santé, ENSP Rennes*, 17-19 juin 1985, 92-103.

Shang C., Blatchley III E.R. (1999). Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 13, 2218-2223.

Siddiqui M. (1996). Chlorinen - ozone interactions: formation of chlorate. *Water Res.*, **30**, 9, 2160-2170.

Singer P.C., Zilli W.B. (1975). Ozonation of ammonia: application to wastewater treatment. in *Proceedings of the first international symposium on ozone for water and wastewater treatment*. Rice R.G and Browning M.E, editors. (Stamford, CT: international ozone association), 269-287.

Soulard M., Bloc F., Hatterer A. (1983) Comparaison du comportement chimique du chlore et du brome en épuration d'eau. *Revue Française des Sciences de l'Eau*, **2**, 1-23.

Staehelin J., Bühler R.E., Hoigné J. (1984). Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis: 2 OH and HO<sub>4</sub> as chain intermediates. *The journal of Physicalchemistry*, **88**, 24, 5999-6004.

Staehelin J., Hoigné B. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors if radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 12, 1206-1213.

Tachikawa M., Aburada T., Tezuka M., Sawamura R. (2005). Occurrence and production of chloramines in the chlorination of creatinine in aqueous solution. *Water Res.*, **39**, 2-3, 371-379.

Trehy M.L., Yost R.A., Miles C.J. (1986). Chlorination byproducts of amino acids in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 11, 1117-1122.

U.S. Environmental Protection Agency. (1989). National primary drinking water regulations; filtration; disinfection; turbidity; *Giardialamblia*, viruses, *Legionella*, and heterotrophic bacteria, final rule. *Federal Register*, **54**, 124, 27485-27541.

Valentine R.L., Jafvert C.T. (1988). General acid catalysis of monochloramine disproportionation. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 6, 691-696.

Valentine R.L., Jafvert C.T., Leung S.W. (1988). Evaluation of a chloramine decomposition model incorporating general acid catalysis. *Water Res.*, **22**, 9, 1147-1153.

Vollhard K.P., Schore N.E. (1999). Traité de chimie organique, 3<sup>ème</sup> Edition, De boeck Université.

Von Gunten U. (2003). Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res.*, **37**, 7, 1469-1487.

Von Gunten U., Hoigné J. (1994). Bromate formation during ozonation of bromide-containing watersinteraction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 7, 1234-1242.

Walse S.S., Mitch W.A. (2008). Nitrosamine carcinogens also swim in chlorinated pools. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4, 1032-1037.

Weast R.C. (1980-1981). In Handbook of Chemistry and Physics, 61<sup>st</sup> Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.

Weaver W.A., Li J., Wen Y., Johnston J., Blatchley M.R., Blatchley III E.R. (2009). Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools. *Water Res.*, **43**, 13, 3308-3318

White G.C. (1999). Handbook for chlorination and alternative disinfectants. John Wiley and Sons Inc., NY.

Xie Y., Reckhow D. (1996). Hydrolysis and dehalogenation of trichloroacetaldehydes. In *Disinfection by-products in water treatment* edited by Minear R., Amy G. Lewis Publishers

Zhang X., Minear R.A. (2002). Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water. *Water Res.*, **36**, 14, 3665-3673.

Zwiener C., Richardson S., DeMarini D.M., Grummt T., Glauner T., Frimmel F. (2007). Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2, 363-372.

# LISTE DES ABREVIATIONS

## LISTE DES ABREVIATIONS

AOX Composés organohalogénés adsorbables

BCAA Acide bromochloroacétique
BCAN Bromochloroacétonitrile
BDCAA Acide bromodichloroacétique
BDCM Bromodichlorométhane

C.I. Carmin indigo

CDBAA Acide chlorodibromoacétique
CDBM Chlorodibromométhane
CNCl Chlorure de cyanogène
COD Carbone organique dissous
COT Carbone organique total

Chloropicrine **CPK** Diamètre interne d.i. **DBAN** Dibromoacétonitrile **DCA** Dichloroacétaldéhyde Acide dichloroacétique **DCAA** Dichloroacétonitrile **DCAN DCM** Dichlorométhane **DCMA** Dichlorométhylamine **DCPone** Dichloropropanone

DPD N,N-diéthyl-p-phenylènediamine

EI Etalon interne

ER Etalon de recouvrement

EUP Eau purifiée

GC Chromatographie à phase gazeuse

HAA Acide haloacétique HAN Haloacétonitrile HC Hydrate de chloral

HPLC Chromatographie liquide à haute performance

HS Headspace (espace de tête)

LD Limite de détection
LQ Limite de quantification
MBAA Acide bromoacétique
MCAA Acide chloroacétique

MIMS Membrane-introduction mass spectrometry

MS Spectrométrie de masse MTBE Méthyl ter-buthyl éther NDMA N-nitrosodiméthylamine

OMS Organisation mondiale de la santé pCBA Acide para chlorobenzoique

pCBA Acide para emorobenzoique

Déviation standard s.d. **TBAA** Acide tribromoacétique **TBM** Tribromométhane **TCAA** Acide trichloroacétique Trichloroacétonitrile **TCAN TCM** Trichlorométhane **TCPone** Trichloropropanone Trihaloacétaldéhyde THA Trihalométhane THM

TOX Composés organohalogénés totaux