



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf  
Faculté de Chimie  
Département de Génie Chimique



# Polycopié

---

## Chimie des eaux

---

Ce cours est destiné aux étudiants de Master 1  
Génie des Procédés de l'Environnement.

*Réalisée par:*

**-Dr. BENMOUSSA Hasnia**

Année universitaire **2017 / 2018**



**Introduction générale.....1**

**Chapitre I : Chimie des eaux naturelles .....3**

I.1. Généralités .....	4
I.1.1. Cycle de l'eau dans la nature .....	4
I.1.1.1. Ressources destinées à l'alimentation .....	4
I.1.2. Eaux .....	5
I.2. Matières présentes dans l'eau.....	6
I.2.1. Matières gazeuses .....	6
I.2.2. Matières en suspension (Solutions colloïdales) .....	7
I.2.2.1. Les colloïdes.....	7
I.2.2.2. Importance des colloïdes.....	8
I.2.2.3. Caractérisation des colloïdes.....	8
I.2.2.4. Théorie de la double couche.....	9
I.2.3. Matières en solution.....	11
I.3. Analyse des eaux.....	12
I.3.1. Mesure et génie analytique .....	13
I.3.2. Différentes étapes pour obtenir le résultat d'une analyse .....	15
I.3.2.1. Prélèvement et échantillonnage.....	15
I.3.2.2. Principaux renseignements à fournir pour une analyse.....	17
I.3.3. Unités utilisées en analyse des eaux .....	19
I.3.3.1. Milligramme par litre .....	19
I.3.3.2. Équivalent .....	20
I.3.3.3. Degré français .....	20
I.4. Qualité physico-chimiques de l'eau.....	21
I.4.1. Paramètres chimiques .....	21
I.4.1.1. Potentiel d'hydrogène pH .....	21
I.4.1.2. Conductivité et résistivité de l'eau.....	22
I.4.1.3. Balance ionique.....	22
I.4.1.4. Dureté, titre hydrotimétrique (TH) .....	23
I.4.1.5. Indice de Rysnar .....	23
I.4.1.6. Titres alcalimétriques TA, TAC, TAOH .....	24
I.4.1.7. Oxygène Dissous .....	26
I.4.1.8. Demande Chimique en Oxygène (DCO) .....	26
I.4.1.9. Demande Biochimique en Oxygène (DBO) .....	26
I.4.1.10. Azote .....	26
I.4.1.11. Nitrates .....	26
I.4.1.12. Phosphore.....	27
I.4.2. Propriétés physiques de l'eau.....	27
I.4.2.1. Température .....	27
I.4.2.2. Masse volumique .....	27
I.4.3. Paramètres Organoleptiques .....	28
I.4.3.1. Turbidité.....	28
I.4.3.2. Couleur.....	28
I.4.4. Propriétés thermodynamiques.....	28
I.4.4.1. Pression de Vapeur-Température d'ébullition.....	28
I.4.4.2. Constante diélectrique .....	31
I.4.4.3. Dissociation ionique de l'eau-Conductivité .....	32
I.4.5. Propriétés Optiques.....	34
I.4.5.1. Viscosité .....	34
I.4.5.2. Tension superficielle .....	39
I.4.5.3. Ascension Capillaire .....	43

I.4.6. Tensioactif .....	45
I.4.7. Solutions aqueuses vraies .....	45
I.4.7.1. Unités de concentration .....	46
I.4.8. Solubilité des gaz dans l'eau .....	46
I.4.8.1. Influence de la Température .....	47
I.4.8.2. Influence de la pression-Loi de HENRY .....	48
I.4.8.3. Dégazage .....	49
I.4.8.4. Influence des sels dissous.....	50
I.4.9. Diffusion .....	51
I.4.10. Solutions idéales .....	51
I.4.10.1. Lois de RAOULT.....	51
I.4.10.2. Pression osmotique.....	53
I.5. Phénomène d'entartrage.....	54
I.5.1. Comportement d'une eau : équilibre calco-carbonique .....	55
I.5.2. CO <sub>2</sub> dans l'eau .....	56
I.5.3. Équilibre calco-carbonique .....	56
I.5.4. Désordres liés à l'entartrage.....	57
I.5.4.1. Désordres techniques.....	57
I.5.4.2. Désordres pratiques .....	57
I.6. Phénomène de corrosion .....	58
I.6.1. Différents types de corrosion .....	59
I.6.1.1. Corrosion directe par l'oxygène dissous .....	59
I.6.1.2. Corrosion indirecte par aération différentielle .....	59
I.6.1.3. Corrosion galvanique .....	60
I.6.1.4. Corrosion des tuyauteries.....	60
I.6.1.5. Facteurs généraux de corrosion.....	61
I.6.1.6. Perforation et vitesse de corrosion .....	62
I.6.1.7. Développement d'organismes vivants .....	62
I.6.2. Formation des tartres.....	63
I.6.2.1. Principaux éléments générateurs de tartres .....	63
I.6.2.2. Protection contre la formation des tartres .....	64
<b>Chapitre II : Chimie des eaux usées .....</b>	<b>66</b>
II.1. Introduction.....	67
II.2. Généralités et définitions .....	67
II.2.1. Conductivité.....	67
II.2.1.1. Mesurer de la conductivité.....	68
II.2.2. Résistance .....	68
II.2.3. Conductance .....	68
II.2.3.1. Conductivité.....	69
II.2.3.2. Résistivité.....	69
II.2.3.3. Mesures de conductivité .....	69
II.2.3.4. Mesures de résistivité.....	70
II.2.4. TDS .....	70
II.2.5. Résidu Sec Filtrable.....	71
II.2.6. Matières en Suspension Totale .....	71
II.2.6.1. Matières Volatiles en Suspension .....	72
II.2.7. Turbidité .....	72
II.2.7.1. Domaine d'application .....	73
II.2.8. Cations majeurs .....	74
II.2.9. Anions Majeurs .....	75
II.2.10. Dureté, origine et conséquences .....	75
II.2.11. Méthode complexométrique .....	77
II.2.11.1. Dosage du calcium.....	77
II.2.11.2. Dosage du sodium et du potassium.....	79

II.2.11.3. Fer et manganèse .....	81
II.2.11.4. Dosage des chlorures .....	82
II.2.11.5. Dosage des sulfates .....	85
II.2.12. pH – Acidité- Alcalinité .....	86
II.3. Caractérisation des eaux résiduaires et usées.....	88
II.3.1. Demander Totale en Oxygène DTO .....	88
II.3.2. Analyses des Facteurs de Pollution .....	88
II.3.2.1. Matières en Suspension (MES-MVS-MMS) .....	88
II.3.2.2. Dosage de l'Oxygène Dissous O <sub>2</sub> dissous (Méthode de Winkler) .....	90
II.3.2.3. Teneur en matière oxydable.....	92
II.3.2.4. Oxydation.....	93
II.3.2.5. Demande Biochimique en Oxygène en cinq jours (DBO <sub>5</sub> ) .....	94
II.3.2.6. Carbone Organique Total (COT) .....	100
II.3.2.7. Détermination du titre de sulfate ferreux ammoniacal SFA .....	102
II.3.2.8. Azote ammoniacal (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) .....	102
II.3.2.9. Azote total Kjeldahl (NTK) .....	104
II.3.2.10. Dosage des nitrates .....	105
II.3.2.11. Dosage des phosphates (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) .....	112
II.3.3. Phenomène d'eutrophisation .....	115
<b>Conclusion .....</b>	<b>118</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>120</b>

---

# Introduction générale

---

## Introduction générale

L'eau a sur nous un pouvoir magique, elle est source de purification, de guérison et de détente. Aussi l'eau est l'élément qui fait vivre la terre et qui peut elle-même mourir et devenir une source de mort si la pollution l'emporte.

La question à travers le monde, et tout particulièrement dans les contrées arides, suscite bien des inquiétudes, des questionnements voire même des convoitises. Elle est souvent au carrefour des crises ouvertes ou latentes au Moyen Orient et en Afrique.

De plus en plus rare au regard de l'ampleur des phénomènes de désertification, de sécheresse, d'érosion, de déforestation et de réchauffement de la planète sous l'effet de la pollution.

L'eau et l'environnement apparaissent comme deux grands problèmes étroitement liés à l'évolution de l'humanité. A première vue, l'eau est partout, mais sa disponibilité semble limitée (**3/4 de la surface de la planète**) (Zella et al, 2010); sous forme d'océans, fleuves, rivières et lacs, de neige et de glaciers. On la trouve également dans l'atmosphère et dans les nappes souterraines.

✚ Les réserves mondiales sont estimées à  $1386.10^6 \text{ km}^3$ , dont 97 % sous forme d'eau salée (Rejsek, 2002).

✚ L'eau douce représente 3 % (sous forme de glace, nappes phréatiques et souterraines...) (Rejsek, 2002)

✚ L'eau potable représente 0,01% du volume total et qui sont mal répartis sur le globe:

1. Brésil **18%**.
2. Canada **9%**.
3. Chine **9%**.
4. U.S.A **8%**.

L'approvisionnement en eau potable à partir des cours d'eau sont de plus en plus difficile en raison de la nature, de la quantité et de la diversité des contaminants rejetés dans le milieu par suite des activités urbaines, industrielles et agricoles; en plus de l'apparition de nouveaux produits chimiques non biodégradables rend, difficile, voir impossible toute épuration naturelle. La consommation est passée de  $250 \text{ m}^3$ /personne et par an à  $700 \text{ m}^3$ /personne et par an.

Sous la pression des besoins considérables de la civilisation moderne, on est passé de l'emploi des eaux de source et de nappe à une utilisation de plus en plus poussée des eaux de surface.

Ainsi, il y-a actuellement un développement des techniques de dessalement de l'eau de mer, et des méthodes de recyclage des eaux usées (Couzllard et al, 1990).

---

# Chapitre I :

## Chimie des eaux naturelles

---

## Chapitre I

### Chimie des eaux naturelles

#### I.1. Généralités

##### I.1.1. Cycle de l'eau dans la nature

L'eau qui rentre en contact avec l'atmosphère est réchauffée par le soleil et s'élève sous forme de vapeur. Parallèlement, la transpiration des végétaux fournit une certaine quantité d'eau qui se disperse dans l'air. Cette vapeur s'accumule sous forme de nuages qui se refroidissent et permettent à la vapeur de se condenser en fines gouttelettes d'eau ou de neige. L'eau qui revient ainsi à la terre est recueillie par les océans, les lacs et les cours d'eau et peut également être absorbée par le sol (Figure I.1).

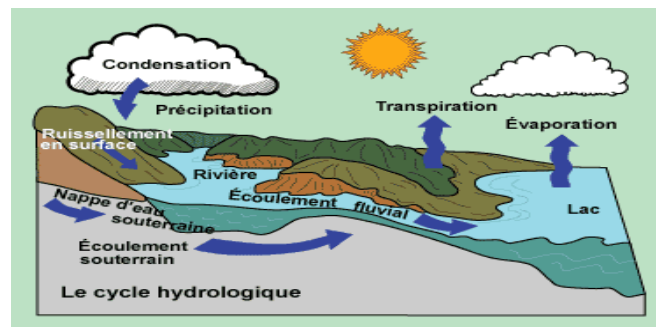


Figure I.1: Cycle de l'eau.

##### I.1.1.1. Ressources destinées à l'alimentation

- ⊙ Eaux superficielles: (Lacs, Fleuves, Rivières...)
- ⊙ Eaux souterraines: (Nappes phréatiques, Nappes profondes ..)
- ⊙ Eaux de pluie.
- ⊙ Eaux saumâtres et eaux salées.

**Eaux superficielles :** La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par l'eau durant son parcours à travers l'ensemble des bassins versants. Au cours de son cheminement, l'eau dissout les différents éléments constitutifs des terrains; par échange à la surface eau-atmosphère, les eaux se chargent en gaz dissous ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ...) (Michard, 2002).

**Eaux souterraines :** La nature géologique du terrain a une influence déterminante sur la composition chimique des eaux souterraines. A tout instant, l'eau est en contact avec le sol dans lequel, elle stagne ou circule : il s'établit un équilibre entre la composition du terrain et celle de



l'eau. Les eaux circulant en terrain sablonneux ou granitique sont acides et peu minéralisées, alors que les eaux circulant dans les sols calcaires sont bicarbonatées calcique.

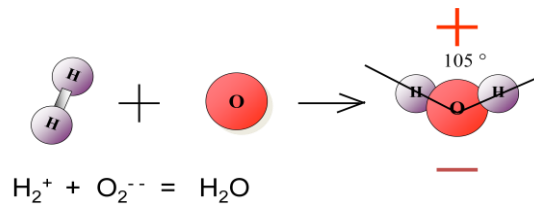
**Eaux de pluie :** Les eaux de pluie sont habituellement des eaux de bonne qualité, tant pour l'alimentation humaine que pour les autres usages domestiques, même si leur absence de goût déplaît à de nombreux consommateurs. Ce sont également des eaux très douces (peu de sels de Ca et Mg), consomment peu de savon et produisent une mousse abondante, saturées en O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Les eaux de pluie peuvent être contaminées par les poussières atmosphériques et des gaz étrangers NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ... qui sont responsables de l'acidité de certaines pluies.

**Eaux de mer et eaux saumâtres:** Pour le dessalement des eaux saumâtres et des eaux de mer, il existe des techniques de séparation membranaires (osmose inverse, électrodialyse, microfiltration, distillation multistage...).

- ◆ Eaux saumâtres : **15.000 mg** de sels dissous par litre d'eau.
- ◆ Eaux de mer : **38.000 mg** de sels dissous par litre d'eau.

### I.1.2. Eaux

L'eau est un composé chimique qui résulte de la combinaison de deux atomes d'hydrogène, et d'un atome d'oxygène pour former le bien connu « **H<sub>2</sub>O** » (Figure I.2).



**Figure I.2:** Molécule d'eau.

Les deux atomes d'hydrogène sont situés sous un angle de 105°. Cela forme une molécule dissymétrique chargée positivement du côté de l'hydrogène et négativement du côté de l'oxygène. C'est cette composition moléculaire de l'eau qui est à l'origine de ses propriétés spécifiques dont les principales sont (Michard, 2002):

**Ses états physiques:** Solide, liquide, vapeur qui sont obtenus avec de faibles écarts de température.

**Sa stabilité thermique:** L'énergie de formation de la molécule d'eau est très élevée (58000 cal/mole) et sa température de décomposition se situe au delà de 1200 °C.

**Sa capacité thermique:** Qui en fait le fluide idéal de chauffage et de refroidissement car à chaque variation de température l'eau cède ou absorbe de l'énergie thermique en quantité supérieure à la plupart des autres éléments.

**Son pouvoir solvant:** Qui correspond à sa faculté de dissoudre la quasi totalité des corps qu'elle rencontre (roche, fer...). On confère souvent à l'eau la dénomination de «**Solvant universel**». En effet, peu d'éléments résistent à ce pouvoir et cette qualité est également un inconvénient majeur car, de ce fait, l'eau naturelle ne se présente que très rarement sous la forme H<sub>2</sub>O correspondant à l'eau pure. Ainsi, les trois quarts de la surface terrestre sont recouverts par de l'eau, mais finalement, peu d'eau est vraiment pure.

## I.2. Matières présentes dans l'eau

L'eau peut contenir (Michard, 2002) (Figure I.3):

- Les matières gazeuses;
- Les matières en suspension;
- Les matières solubles.

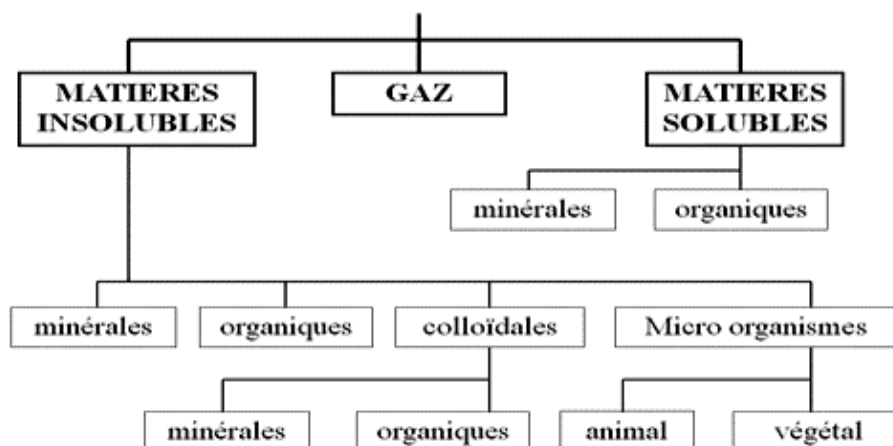


Figure I.3: Matières présentes dans l'eau.

### I.2.1. Matières gazeuses

Les principaux gaz rencontrés dans l'eau sont:

- ✚ L'azote                    N<sub>2</sub>
- ✚ L'oxygène                O<sub>2</sub>
- ✚ Le gaz carbonique      CO<sub>2</sub>

Ils sont présents dans l'eau sous deux formes:

- ⊗ Libre en tant que gaz dans l'eau;
- ⊗ Dissoute.

Dans ce dernier cas, leur solubilité va être en fonction de la température et de la pression du milieu. La solubilité augmente avec la pression et diminue avec la température.

### I.2.2. Matières en suspension (Solutions colloïdales)

Les systèmes colloïdaux sont définis comme étant des dispersions dont les particules possèdent des dimensions moyennes comprises entre 0,001 et 1 $\mu$ m et des vitesses de sédimentation si faibles que leur chute est rendue impossible par l'agitation thermique du milieu (Bouquiaux, 1953).

Ces produits peuvent être d'origine minérale (sables, limons, argiles, ...) ou organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animales, acides humiques ou fulviques par exemple). A ces composés s'ajoutent les microorganismes tel que: les virus. Ces substances sont responsables, en particulier, de la turbidité et de la couleur (Bouquiaux, 1953).

#### I.2.2.1. Les colloïdes

Ce sont des particules chargées négativement (argiles, acides humiques). Les solutions colloïdales sont très stables. Pour neutraliser ces colloïdes, il faut ajouter à l'eau des colloïdes chargés positivement. Ensuite, ces colloïdes peuvent se rencontrer, grossir et précipiter. Pour cela, on pourra utiliser des réactifs chimiques ou des bactéries de l'eau fixées sur support qui émettent des polysaccharides qui sont des colloïdes positifs (Rodier et al, 2009).

Les origines des colloïdes sont variées (Figure I.4):

- Substances minérales ou végétales.
- Virus.
- Biopolymères.
- Bactéries.

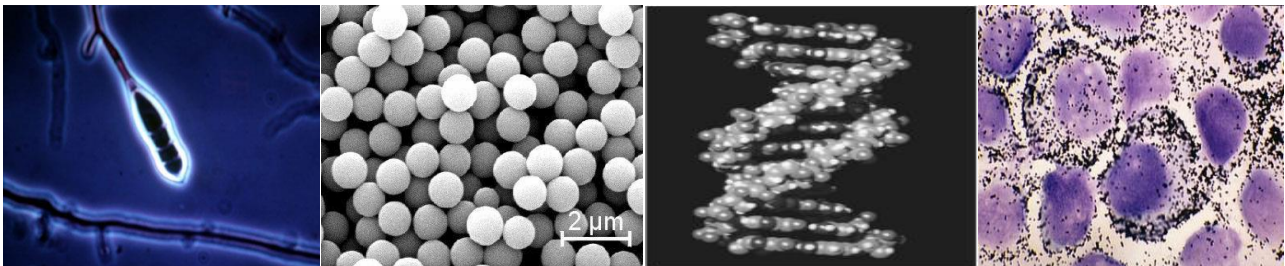


Figure I.4: Les colloïdes.

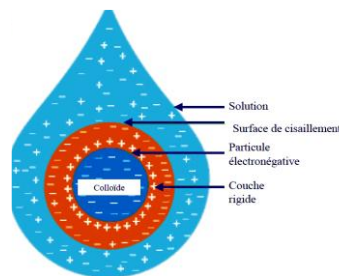
### I.2.2.2. Importance des colloïdes (Rodier et al, 2009)

- Adsorbent les micropolluants organiques et minéraux;
- Adsorbent les micro-organismes;
- Protègent les micro-organismes vis-à-vis des bactéricides utilisés pour la désinfection des eaux;
- Ont un pouvoir réducteur vis-à-vis des oxydants utilisés pour la désinfection des eaux:
  - Particules trop petites pour sédimenter dans un temps raisonnable.
  - Surface chargée négativement; répulsion, prévention de collisions.

### I.2.2.3. Caractérisation des colloïdes

Les colloïdes sont classés en deux catégories en fonction de leur affinité vis-à-vis de l'eau. Ils distinguent les colloïdes hydrophiles et les colloïdes hydrophobes (Berné et al, 1991).

**Les colloïdes hydrophiles** ont, comme leur nom l'indique, une grande affinité pour l'eau et adsorbent donc une couche d'eau protectrice qui se fixe à la matière solide par des liaisons physico-chimiques avec des groupements  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{COOH}^-$ , totalement ou partiellement ionisés. Dans cette catégorie on trouve les protéines, les carbohydrates et les produits organiques généralement présents dans les eaux (Rodier et al, 2009) (Figure I.5).



**Figure I.5:** Colloïdes hydrophile.

**Les colloïdes hydrophobes** qui n'ont aucune affinité pour l'eau, n'ont pas de couche protectrice. Leur stabilité est due à la charge électrique développée par les particules qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toutes agrégations. Ils proviennent des substances peu ou pas solubles tels que les produits minéraux et en particulier les métaux, leurs oxydes et leurs hydroxydes dont la stabilité dépend de l'interaction entre deux particules mettant en jeu deux forces contraires. Une force de répulsion qui dépend de la charge électrique entre deux particules de même signe et une force d'attraction (**type de Van Der Waals**) qui tend à rassembler les particules afin d'atteindre une énergie potentielle minimale, en fonction de la distance interarticulaire (Berné et al, 1991).

Pour déstabiliser les colloïdes et entraîner ainsi leur agglomération en floccs, on peut augmenter la force ionique du milieu par l'introduction d'un électrolyte. Ceci a pour effet de diminuer l'épaisseur de la double couche électrochimique en abaissant la barrière du potentiel existant autour du colloïde et faciliter cette agglomération . On peut aussi augmenter l'énergie cinétique des particules.

-Comportement hydrophile / hydrophobe :

- ◆ Forment une dispersion stable;
- ◆ Capacité des particules à rester en solution sous forme d'entités distinctes.

Cette stabilité est due à :

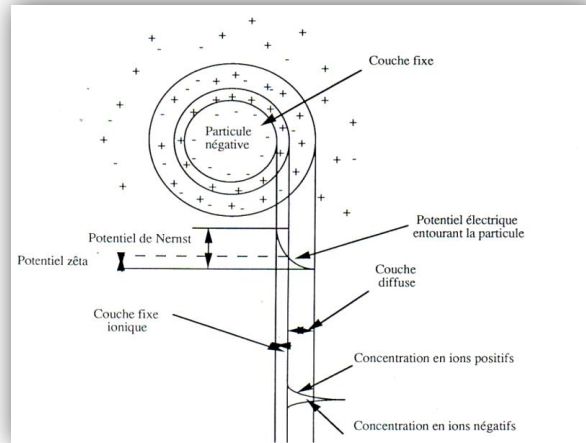
- ✗ la présence de charges à la surface de la particule.
- ✗ l'hydratation de la surface par des molécules d'eau.

#### I.2.2.4. Théorie de la double couche

Les colloïdes sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent ce phénomène .

- 1- Théorie de Helmholtz :** une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche fixée) ;
- 2- Théorie de Gouy-Chapman :** la couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité est obtenue à une plus grande distance (couche diffuse) ;
- 3 - Théorie de Stern** qui combine les deux théories précédentes et considère la formation d'une double couche: la première formée d'ions du liquide mais adhérente au colloïde, la seconde diffuse dans le liquide environnant. Le potentiel subit une première chute significative dans la couche fixée, puis diminue plus lentement à mesure que la distance augmente jusqu'à son annulation au point A (point isoélectrique).

Une particule colloïdale est caractérisée par sa charge électrique de surface négative, due à l'adsorption préférentielle de certains ions du fait de l'ionisation partielle d'un ou plusieurs groupements constituant les matières colloïdales. La charge électrique des agrégats résulte d'une adsorption sur les particules, d'ions d'un électrolyte, elles-mêmes par des ions de charge opposée, présents dans la phase dispersée conduisant à la formation de micelles. Lorsque le système est en équilibre, c'est à dire à la neutralité, les charges électriques portées par les micelles sont compensées par les charges de signe opposé du milieu environnant. Il y a un équilibre physico-chimique entre les ions de la surface et ceux du liquide interstitiel à l'interface solide-liquide (Figure I.6).

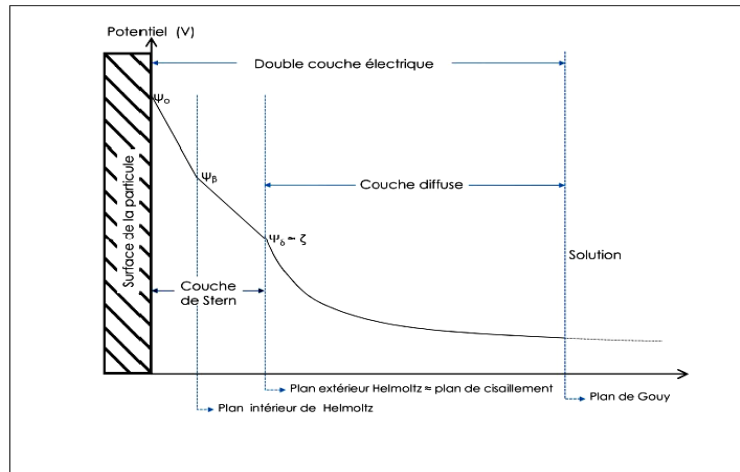


**Figure I.6:** Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la double couche.

Les particules sont alors entourées d'une double couche électrochimique, l'une fermement fixée à la particule solide, l'autre mobile diffuse du fait de l'agitation thermique qui tend à la répartition uniforme dans le milieu qui suit les lois statistiques, mais de charge électrique égale en grandeur et de signe opposé à la première. Ce qui montre bien que l'épaisseur de la double couche dépend aussi bien de l'attraction électrostatique que des phénomènes de diffusion.

Ce modèle suppose que la charge électrique est répartie uniformément sur la surface des micelles mais en réalité, il tient compte de la répartition topographique des ions adsorbés préférentiellement sur les centres actifs. Ainsi, en partant du voisinage immédiat de la surface du solide et en allant vers le liquide on rencontre successivement deux plans:

- ✚ **Le plan intérieur d'Helmutz**, dans lequel se trouvent les centres des anions, un plan constitué de cations hydrates et maintenus au contact du premier par des forces électrostatiques. Les deux plans constituent la couche fixe de Stern.
- ✚ Une couche diffuse appelée de **couche de Gouy** se trouve entre cette couche fixe et la phase liquide. Elle est le siège de transfert d'anions et de cations entre les deux dernières du fait des résultantes des forces contraires d'attraction et de répulsion électrique. Sa densité de charge globale diminue avec la distance à l'interface. Une particule colloïdale possède ainsi deux potentiels:
  - Un potentiel de surface ou potentiel thermodynamique de Nernst, se situant au plan de cisaillement noté  $\Psi$ . Gouy montre que celui-ci diminue suivant une loi exponentielle jusqu'à une certaine valeur prise au sein du liquide.
  - Un potentiel électrocinétique situé au niveau de la couche fixe appelé potentiel Zêta  $\xi$ .



**Figure I.7:** Couche fixe de Stern.

Avec :  $\xi$  : représente le potentiel Zêta avec :  $\xi = \frac{q}{4\pi e \varepsilon}$

$e$  : l'épaisseur effective de la couche à partir du centre de la particule jusqu'au plan de cisaillement.

$q$  : la charge de l'entité mobile.

$\varepsilon$  : la permittivité du milieu.

Le potentiel Zêta des particules hydrophobes varie généralement entre 50 et 100mV.

Les charges électriques des particules permettent leur déplacement dans un champ électrique par électrophorèse. Elles sont réparties uniformément à la surface de celles-ci. Il n'y a donc pas de variation de potentiel dans la couche qui est attachée. Par contre dans la couche diffuse le potentiel diminue progressivement jusqu'à s'annuler, au sein du liquide dispersant. Cette variation du potentiel correspond au potentiel électrocinétique  $\xi$  défini précédemment. Il varie avec l'épaisseur de la double couche, la nature des ions constituant la structure des particules, la concentration et la valence des ions composant le liquide intercellulaire. Il est responsable de l'intensité des forces répulsives interparticulaires et dépend du potentiel thermodynamique  $\Psi$ . Celles-ci diminuent l'épaisseur de la double couche, ainsi que la vitesse de migration électrophorétique et par conséquent la stabilité des agrégats.

Le potentiel  $\xi$  s'annule pour une certaine concentration appelée PCN (point de charge nulle) pour que la charge de la surface est totalement neutralisée.

### I.2.3. Matières en solution

L'ensemble des corps minéraux peut se dissoudre dans l'eau. Néanmoins la solubilité d'un corps donné est limité au seuil de solubilité, variable en fonction de la température et de la pression du

milieu. Les quantités de produit rajoutées à l'eau au-delà du seuil de solubilité ne sont plus dissoutes mais précipitées sous forme solide. Toute dissolution d'un corps dans l'eau correspond à une destruction de sa cohésion (Tardat-Henry, 1992).

**Tableau I.1:** Sels de calcium.

Sel	Cation	Anion
<b>Carbonate de calcium</b> $\text{Ca CO}_3$	<b>Calcium</b> $\text{Ca}^{++}$	<b>Carbonate</b> $\text{CO}_3^{--}$
<b>Bicarbonate de calcium</b> $\text{Ca (HCO}_3)_2$		<b>Bicarbonate</b> $\text{HCO}_3^-$
<b>Sulfate de calcium</b> $\text{Ca SO}_4$		<b>Sulfate</b> $\text{SO}_4^{--}$
<b>Chlorure de calcium</b> $\text{Ca Cl}_2$		<b>Chlorure</b> $\text{Cl}^-$
<b>Chaux</b> $\text{Ca O}$		<b>Oxyde</b> $\text{O}^{--}$

C'est la nature et la concentration des différents éléments entrant dans la composition de l'eau qui sont à l'origine des problèmes classiques rencontrés tels que l'entartrage et la corrosion. La nature des substances définira le comportement réactionnel de l'eau et la connaissance quantitative des ions déterminera les possibilités réactionnelles. Il est donc nécessaire d'établir des regroupements d'éléments sous forme de titres en vue de permettre une interprétation pratique des analyses d'eau.

Pour les sels minéraux (sulfates, chlorures, oxydes...) cette destruction conduit à une véritable dissociation du sel qui se retrouve dans l'eau sous forme d'ions chargés électriquement (Tableau I.1). La dissociation électrique d'un sel, ou ionisation, met en œuvre autant d'ions chargés positivement appelés cations que d'ions négatifs appelés anions.

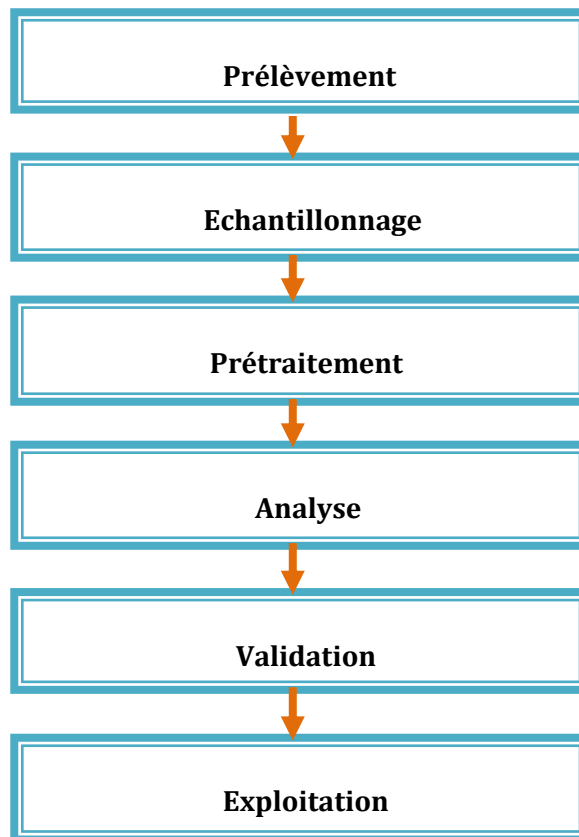
### I.3. Analyse des eaux

Pratiquement, plus la qualité de l'eau diminue, plus la nécessité de procéder à des contrôles fréquents et étendus devient impérieuse. Autrefois, pour l'analyse de l'eau, on s'attachait presque uniquement à doser des éléments naturels et à déterminer certaines caractéristiques de pollution organique. Puis, à la suite d'incidents de pollution, on s'est préoccupé des éléments toxiques d'origine minérale, ensuite l'accroissement de l'utilisation des composés organiques de synthèse est venu compliquer le problème. Il est alors devenu nécessaire de développer des méthodes analytiques de plus en plus sensibles et les limites de détection sont passées successivement du centigramme au milligramme puis au microgramme voir même des nanogrammes. En même temps s'est développée toute une technologie instrumentale dont les performances sont de plus en plus poussées.



### I.3.1. Mesure et génie analytique

On distingue généralement deux grands types de mesure en fonction du lieu où elle est mise en œuvre, la mesure effectuée sur le « terrain » et la mesure en laboratoire. La mesure sur le terrain peut être réalisée soit en continu, à l'aide d'une chaîne de mesure, soit ponctuellement en utilisant en général des appareils portables ou des dispositifs simples donnant le plus souvent des résultats semi-quantitatifs. Dans ces différents cas, l'obtention des résultats de mesure est rapide et la procédure généralement simple contrairement à l'analyse en laboratoire qui suppose la réalisation des différentes étapes présentées sur l'organigramme ci-dessous. L'ensemble de ces étapes constitue le domaine du génie analytique qui a pour objectif de définir les meilleures conditions pour obtenir le résultat d'une analyse.



### I.3.2. Différentes étapes pour obtenir le résultat d'une analyse

Parmi les étapes précédentes, le prélèvement et l'échantillonnage sont les plus importants et souvent les plus négligés. Les risques d'erreurs sont en effet nombreux et les moyens de contrôler la représentativité d'un prélèvement et d'un échantillon quasi inexistant.

#### I.3.2.1. Prélèvement et échantillonnage

En dehors des études de contrôle et des recherches scientifiques, la plupart des prélèvements d'eau résultent de l'application des textes et réglementations ayant pour objet l'hygiène publique, la lutte contre la pollution, la surveillance des installations classées et des stations de traitements.

Le prélèvement d'un échantillon d'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté; il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui sera donnée. L'échantillon doit être homogène, représentatif et obtenu sans modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (gaz dissous, matières en suspension...) (Rejsek, 2002).

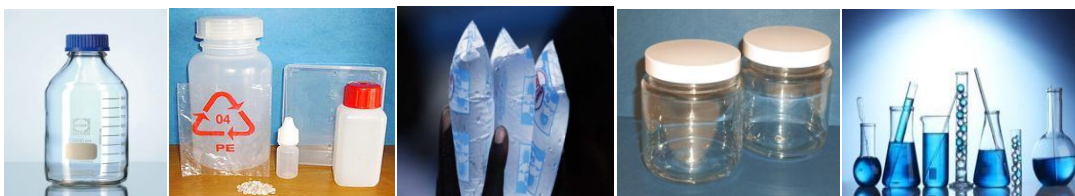
Globalement, il est nécessaire de mettre en place une organisation structurée, disposer d'un personnel qualifié, de développer une méthodologie adaptée à chaque cas, de procéder à un choix judicieux des points de prélèvements et d'utiliser le matériel convenable. Les erreurs susceptibles de rendre difficile l'interprétation des résultats sont plus souvent liés à un échantillonnage non satisfaisant qu'à des erreurs analytiques proprement dites. En pratique, le préleveur évitera de constituer un échantillon moyen s'étalant sur plus de 24hr (Rejsek, 2002).

##### I.3.2.1.1. Matériel de prélèvement

Le matériel de prélèvement doit satisfaire l'objet d'une attention particulière. L'emploi des flacons neufs en verre borosilicatés de préférence bouchés à l'émeri ou le cas échéant avec des bouchons en Polyéthylène (PE) ou en Téflon maintenus pendant 1 heure dans de l'eau distillée puis séchés, est recommandé, surtout s'il s'agit de doser des éléments volatils comme le mercure (Hg), Cyanures (CN). Au moment des prélèvements, pour l'analyse chimique, les flacons seront de nouveau rincés trois fois avec l'eau à analyser, puis remplis jusqu'au bord. Le bouchon sera placé de telle façon qu'il n'ait aucune bulle d'air et qu'il ne soit pas éjecté au cours du transport.

Cependant, le matériel idéal n'existe pas et l'emploi de tel produit plutôt que tel autre dépend de la nature des éléments à doser (Figure I.8):

- ❑ **Le quartz** est le matériau le plus adapté pour la bonne conservation des échantillons mais s'avère très fragile.
- ❑ **Le verre ou le pyrex** peuvent être employés sans problème pour le dosage des ions majeurs. Cependant des oligo-éléments peuvent passer en solution dans l'eau (silice pour le verre et le bore pour le pyrex).
- ❑ **Le polyéthylène** est souvent recommandé pour tout échantillonnage, surtout pour les prélèvements en vue de mesures d'éléments radioactifs. Relativement poreux vis-à-vis des gaz, on lui préfère cependant le verre pour le prélèvement et la conservation des échantillons fortement chargés en gaz (la diffusion est lente).
- ❑ **Les sachets du chlorure de polyvinyle** présentent l'avantage de ne servir qu'une seule fois, mais ils ont l'inconvénient de libérer du chlore si ces sachets restent trop longtemps exposés à la lumière.



**Figure I. 8:** Matériel de prélèvement.

#### I.3.2.1.2. Mode de prélèvement

Le mode de prélèvement variera suivant l'origine de l'eau aussi suivant la nature des analyses « **physico-chimiques ou bactériologique** » (Rejsek, 2002 ; Rodier et al, 2009).

Dans le cas d'une rivière, nappe ouverte, réservoir, citerne la bouteille sera plongée à 50cm du fond et de la surface ; assez loin des rives ou des bords ainsi que des obstacles naturels ou artificiels. Il y-a lieu aussi de choisir plusieurs points de prélèvements dans le cas d'un lac ou d'une retenue d'eau, et dans chaque point plusieurs prélèvements à différentes profondeurs pour tenir compte de l'hétérogénéité verticale et horizontale. Il existe des dispositifs spéciaux permettent d'ouvrir les flacons à niveau déterminé et ainsi prélever l'eau en un point donné. Le mélange de plusieurs échantillons ainsi recueillis peut donner un échantillon moyen.

Dans le cas d'un robinet, il sera indispensable de faire couler l'eau un certain temps supérieur à 10 minutes, le volume nécessaire pour une analyse complète varie de 2 à 5 litres. Certains dosages particuliers sont pratiqués sur place: O<sub>2</sub> dissous, température, turbidité, pH...

Pour les métaux lourds, il convient de fermer le robinet durant toute une nuit et le jour de prélèvement, on récupère les premières quantités, en prenant soin d'ouvrir au maximum le robinet.

Le prélèvement subira obligatoirement un certain temps de transport et une attente au laboratoire avant la mise en route analytique. Pendant cette période, des phénomènes chimiques et bactériologiques peuvent conduire à des précipitations secondaires par changement de valence, des adsorptions sur les parois des récipients, des biodégradation... d'où la nécessité d'employer des adjuvants de conservation et de réunir des conditions de température et d'obscurité favorables.

### **I.3.2.2. Principaux renseignements à fournir pour une analyse**

1. Identité du préleveur.
2. Date et heure du prélèvement.
3. Particulier ou autorité demandant l'analyse.
4. Motif de la demande (analyse initiale, contrôle périodique, pollution intoxication, épidémie...).
5. Usage de l'eau (boisson, lavage, abreuvement, industrie...).
6. Ville ou établissement que l'eau alimente.
7. Nom du point d'eau et localisation précise.
8. Origine de l'eau (source, puit, forage, rivière...).
9. Température de l'eau et celle de l'atmosphère (conditions météorologiques).
10. Débit approximatif (litre/minute).
11. Nature géologique des terrains traversés.

**Tableau I.2** : Modes de conservation des échantillons d'eaux potables

Paramètre	Nature du flacon	Conservation	Temps maximum de conservation	Observation
<b>Température</b>	PE ou Verre	-	-	Mesure sur place de préférence
<b>Conductivité</b>	PE ou Verre	2 à 5 °C	24 heures	Mesure sur place de préférence
<b>pH</b>	PE ou Verre	-	6 heures	Mesure sur place de préférence
<b>O<sub>2</sub> dissous</b>	PE ou Verre	Néant	24 heures	Mesure sur place de préférence
<b>Turbidité</b>	PE ou Verre	-	24 heures	Mesure sur place de préférence
<b>Couleur</b>	PE ou Verre	2 à 5 °C	24 heures	Mesure sur place de préférence
<b>Azote Kjeldhal</b>	PE ou Verre	pH < 2 et 2 à 5°C	24 heures	-
<b>Azote total</b>	PE ou Verre	pH < 2 et 2 à 5°C	6 à 24 heures	-
<b>Nitrites</b>	PE ou Verre	2 à 5°C	-	Mesure le plutôt possible
<b>Nitrates</b>	PE ou Verre	pH < 2 et 2 à 5°C	24 heures	-
<b>Phosphates</b>	PE ou Verre	2 à 5°C	24 heures	Mesure le plutôt possible
<b>Alcalinité</b>	PE ou Verre	2 à 5°C	24 heures	Mesure le plutôt possible
<b>Aluminium</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Argent</b>	PE	pH < 2	24 heures	-
<b>Arsenic</b>		pH < 2	1 mois	-
<b>Baryum</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Cadmium</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Calcium</b>	PE ou Verre	pH < 2	1 mois	-
<b>Chlorures</b>	PE ou Verre	-	1 mois	-
<b>Chrome hexa</b>	PE ou Verre	-	24 heures	-
<b>Chrome total</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Cyanures</b>	PE	pH > 12	24 heures	-
<b>Cobalt</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Cuivre</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Etain</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Fer ferreux</b>	PE ou V <sub>b</sub>	pH < 2 sans O <sub>2</sub>	24 heures	Mesure le plutôt possible
<b>Fer total</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Fluorures</b>	PE	2 à 5 °C	1 mois	-
<b>Manganese</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Mercure</b>	V <sub>b</sub>	pH < 2	1 mois	-
<b>Nickel</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Plomb</b>	PE	pH < 2	1 mois	-
<b>Selenium</b>	PE	pH > 11	1 mois	-
<b>Sulfates</b>	PE ou Verre	2 à 5 °C	1 semaine	-
<b>Zinc</b>	PE	pH < 2	1 mois	-

PE : polyéthylène ; V<sub>b</sub> : verre borosilicaté

### I.3.2.2.1. Techniques et méthodes d'analyse

Mesurer un paramètre suppose la mise en œuvre d'une méthode plus ou moins complexe. On distingue les méthodes de référence ou largement reconnue, et les méthodes alternatives. Les méthodes d'analyses peuvent être classées en fonction de leur principe et du matériel nécessaire. Elles peuvent nécessiter la mise en œuvre d'une procédure de prétraitement.

**Tableau I.3 :** Classification des principales méthodes analytiques.

<i>Méthode</i>	<i>Exemple de paramètres</i>	<i>Caractéristiques</i>
<b>Non instrumentales</b>		
Titrimétrie, Gravimétrie, Néphélométrie	T.A, MES, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Matériel courant, Méthodes simples
<b>Electrochimiques</b>		
Conductivité, Potentiométrie, Voltamétrie, Polarographie,	Conductivité, pH, O <sub>2</sub> dissous, Métaux	Matériel spécifique, Méthodes simples Méthodes complexes
<b>Optiques</b>		
Colorimétrie	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub>	Matériel courant
Spectrométrie absorptionmoléculaire	Métaux	Appareils plus chers
Spectrométrie U.V	C.O.T	
Spectrométrie I.R	Métaux	
Spectrométrie A.A	Hydrocarbures	
Spectrométrie absorption moléculaire		
Spectrométrie émission atomique	Métaux alcalins	Méthodes les plus utilisées
Photométrie de flamme	Tous les éléments	Appareil très cher
Technique à plasma		
<b>Chromatographiques</b>		
H.P.L.C	Composes organiques	Nombreuses possibilités
C.P.G	Composes organiques volatils	

### I.3.3. Unités utilisées en analyse des eaux

#### I.3.3.1. Milligramme par litre

Il s'agit d'une expression pondérale considérant chaque élément pris dans son milieu. Cette expression ne donne aucune indication quand à la concentration d'un élément par rapport aux autres :

$$1 \text{ mg/L} = 1 \text{ g/m}^3 = 1 \text{ ppm}$$

### I.3.3.2. Équivalent

Un sel est un ensemble électriquement neutre où les charges positives neutralisent les charges négatives. Le nombre de charges positives ou négatives mises en œuvre dans cette neutralisation correspond à la valence du corps. De même, les réactions chimiques respectent cette neutralité électrique. On peut donc définir l'équivalent comme la masse d'un corps mettant en œuvre une seule charge positive et une seule charge négative.

$$\text{Équivalent} = \frac{\text{Masse molaire}}{\text{Valence}} \quad \text{Equation I.1}$$

Milliéquivalent c'est une unité utilisée par les chimistes pour la concentration des ions (meq/L). En effet, c'est une unité plus pratique que le mg/L, elle traduit la capacité des ions à se lier entre eux. Elle permet par exemple de comparer la quantité de cations à la quantité d'anions.

#### Exemple

$$1 \text{ équivalent Na Cl} = \frac{(23 \text{ g} + 35,5 \text{ g})}{1} = 58,5 \text{ g}$$

$$1 \text{ meq/L de Na Cl} = 58,5 \text{ mg/L}$$

### I.3.3.3. Degré français

Pour l'expression des titres, il est souvent fait appel à la notion de degré français (°F) qui correspond à la cinquième partie du milliéquivalent par litre.

**Tableau I.4:** Tableau de correspondance des différentes valeurs de titre hydrométrique.

unité A = X unité B		unités B					
		meq/L	degré français	degré anglais	degré américain	degré allemand	ppm ou mg/L de CaCO <sub>3</sub>
unités A	meq/L	1	5	3,496	2,911	2,8	50
	degré français	0,2	1	0,699	0,582	0,56	10
	degré anglais	0,286	1,43	1	0,832	0,8	14,298
	degré américain	0,343	1,717	1,201	1	0,961	17,173
	degré allemand	0,357	1,785	1,248	1,039	1	17,857
	ppm ou mg/L de CaCO <sub>3</sub>	0,02	0,1	0,069	0,058	0,056	1

A l'origine: 1°F = 10 mg/L de CaCO<sub>3</sub> (problème du tartre à analyser) or 10 mg/L CaCO<sub>3</sub>=0,2meq/L

$$1^{\circ}\text{F} = 0,2 \text{ meq/L ou } 1 \text{ meq/L} = 5^{\circ}\text{F}$$

Il existe aussi le degré: anglais, allemand et américain (Tableau I.4).

#### Exemple

carbonate de calcium Ca CO<sub>3</sub>

Masse molaire  $\text{Ca}^{++} = 40 \text{ g}$

Masse molaire  $\text{CO}_3^{--} = 60 \text{ g}$

Equivalent  $\text{CaCO}_3 = \frac{(40 \text{ g} + 60 \text{ g})}{2} = 50 \text{ g}$

1 meq/L  $\text{CaCO}_3 = 50 \text{ mg/L}$

1 °F  $\text{CaCO}_3 = \frac{50 \text{ mg/L}}{5} = 10 \text{ mg/L}$

## I.4. Qualité physico-chimiques de l'eau

### I.4.1. Paramètres chimiques

#### I.4.1.1. Potentiel d'hydrogène pH

L'eau peut se diviser en ions selon la réaction suivante:



Une eau parfaitement pure est très peu dissociée, les mesures de conductivité ont montré qu'à 20 °C, il y avait  $10^{-7}$ , soit un sur dix millions ions  $\text{H}^+$  dans l'eau pure. Le pH d'une solution est le cologarithme décimal de la concentration en ions  $\text{H}^+$  de cette solution (Pétard, 1993).

$$\text{pH} = \frac{1}{\log(\text{H}^+)} \quad \text{Equation I.2}$$

Pour une eau pure il y a  $10^{-7}$  ions  $\text{H}^+$ , son pH est donc de:  $\text{pH} = \frac{1}{\log(10^{-7})} = 7$  Equation I.3

- Si la concentration  $\text{H}^+$  est plus forte, le pH sera < à 7 et la solution sera dite « acide ».
- Si la concentration  $\text{H}^+$  est plus faible, le pH sera > à 7 et la solution sera dite « alcaline » ou « basique » (Figure I.9).

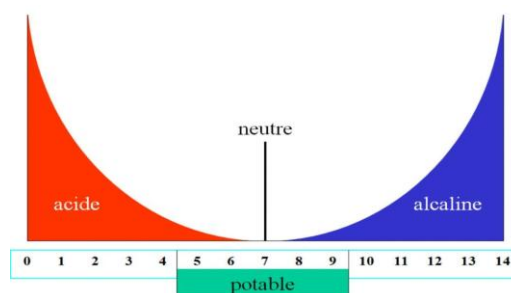


Figure I.9: Echelle logarithmique de pH.

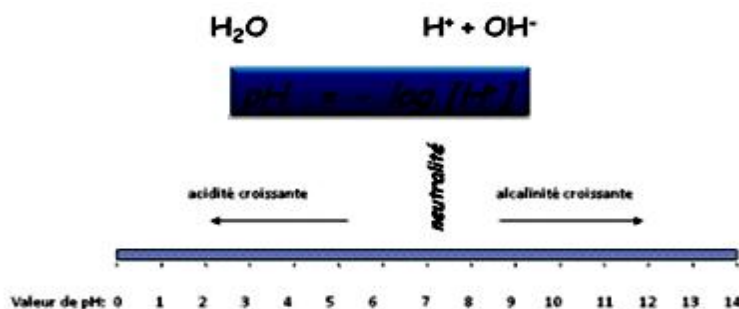
Un pH de 4, par exemple, est 10 fois plus acide qu'un pH de 5 et 100 fois plus qu'un pH de 6. En fait, le pH diminue lorsque la température augmente (Tardat-Henry, 1992) (Tableau I.4).



**Tableau I.4:** Température de l'échantillon prise lors d'une analyse.

°C	0	18	50	100	200
pH	7,45	7,0	6,61	6,07	5,7

Pour les eaux naturelles: le pH est compris entre 6,5 et 8 (Michard, 2002) (Figure I.10).

**Figure I.10:** Dissociation de l'eau.

### I.4.1.2. Conductivité et résistivité de l'eau

Elle quantifie la concentration globale en ions dissous. Plus la minéralisation de l'eau est élevée, plus la concentration en ions dissous est élevée et plus la conductivité électrique est grande (Rodier et al, 2009). Cette conductivité électrique est mesurée en microSiemens/cm mais est généralement exprimée par son inverse qui est la résistivité électrique exprimée en Ohm.cm.

$$1 \text{ S/m} = 10^4 \mu\text{S/cm} = 10^3 \text{ mS/m}$$

$$\text{Résistivité (ohm.cm)} = \frac{1000\ 000}{\text{conductivité (microSiemens/cm)}} \quad \text{Equation I.4}$$

### Exemples

Eau de mer : 80 ohm.cm

Eau potable : 1 000 à 6 000 ohm.cm

Vapeur d'eau : 2 000 000 ohm.cm

### I.4.1.3. Balance ionique

Pour mesurer la salinité, on peut la rapprocher de la résistivité, ou conductivité:

- La conductivité de l'eau croît avec la minéralisation et la température.
- Les unités de la conductivité: Siemens /cm ou  $\mu\text{S/cm}$ .
- L'unité de la résistivité: ohm.cm.
- En mesurant la conductivité ou la résistivité, et en utilisant des abaques pour déterminer la salinité totale d'une eau.

$$\text{Salinité totale d'une eau} = \text{cations} + \text{anions} \quad \text{Equation I.5}$$

#### I.4.1.4. Dureté, titre hydrotimétrique (TH) (Berné et al, 1991)

La dureté ou titre hydrotimétrique représente la somme des cations alcalinoterreux (ions positifs) sauf les monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), soit les ions calcium et magnésium essentiellement qui sont des éléments importants dans la formation du tartre.

On distingue:

- ✚ Le TH total,
- ✚ Le TH calcique qui ne mesure que les ions calcium,
- ✚ Le TH magnésien qui ne mesure que les ions magnésium.

Le terme générique de dureté tient son origine dans l'utilisation de l'eau dans le lavage du linge. Une eau est « dure » pour la lessive si elle nécessite l'emploi de beaucoup de savon pour obtenir la mousse. Une relation peut être réalisée entre la dureté de l'eau et la mousse formée par adjonction de savon. C'est la méthode **BOUTRON-BOUTET** qui mesure la dureté à l'aide d'une solution de savon étalon. Si l'eau est « dure », il faudra beaucoup de savon pour faire mousser. Au contraire, si l'eau est très « douce », il sera difficile de se rincer avec 1 ° hydrotimétrique correspond à 10 mg/L de carbonate de calcium (tartre) (Tableau I.5).

Le TH est mesuré: -soit par dosage à l'EDTA,

-soit par calcul à partir de la teneur en Ca et Mg.

$$\text{TH (}^\circ\text{F)} = 5 \times \frac{2 \times [\text{Ca}] \text{mg/L}}{40,08} + \frac{2 \times [\text{Mg}] \text{mg/L}}{24,31} \quad \text{Equation I.6}$$

**Tableau I.5:** Classification des eaux en fonction de leurs dureté.

°F	Qualité
0 à 5	Eau très douce
5 à 12	Eau douce
12 à 25	Eau moyennement dure
25 à 32	Eau dure
> 32	Eau très dure

#### I.4.1.5. Indice de Rysnar

L'indice de Rysnar est un indice empirique:

$$\text{Ir} = 2 \text{ pHs} - \text{pH} \quad \text{Equation I.7}$$

Avec pHs = pH de saturation calculé à l'aide du diagramme *Hoover-Langelier*.

- ▶ Si pH de l'eau > p<sub>Hs</sub>, on a l'**entartrage**.
- ▶ Si pH de l'eau < p<sub>Hs</sub>, on a la **dissolution du CaCO<sub>3</sub>**
- ▶ P<sub>Hs</sub> est fonction :
  - ◆ du TAC : + TAC est élevé, + p<sub>Hs</sub> est faible
  - ◆ du TH Ca : + TH Ca est élevé, + p<sub>Hs</sub> est faible
  - ◆ la température : + la T° est élevée, + pH est faible
  - ◆ la salinité totale : + la salinité est faible, + il y a entartrage
- ▶ si Ir < 6, eau à **tendance incrustante**
- ▶ si Ir > 6, eau à **tendance corrosive**

#### I.4.1.6. Titres alcalimétriques TA, TAC, TAOH

L'eau contient des hydroxydes et des carbonates. Le titre alcalimétrique hydroxyde (TAOH) mesure les hydroxydes. Le titre alcalimétrique (TA), mesure les hydroxydes et la moitié des carbonates. Le titre alcalimétrique complet (TAC) mesure la totalité des hydroxydes et des carbonates (Berné et al, 1991; Rodier et al, 2016) (Figure I.11).

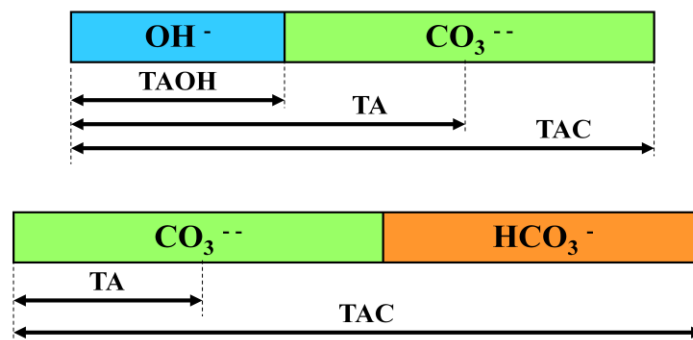


Figure I.11: Titres alcalimétriques TA, TAC, TAOH (Berné et al, 1991).

- ▶ **TA : Titre Alcalimétrique** =  $[\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$  Equation I.8
  - correspond à la concentration de l'eau en ions OH<sup>-</sup> (alcalinité libre) et 1/2 de la concentration en ions carbonates.
  - se mesure par la quantité d'acide à verser dans l'eau pour ramener son pH à 8,2 (virage de phénolphtaléine du rouge à l'incolore).
  - si pH d'une eau < 8,2, alors TA = 0.
- ▶ **TAC: Titre alcalimétrique complet** =  $[\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$  Equation I.9
  - correspond à la concentration de l'eau en ions OH<sup>-</sup>, en ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et bicarbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

- se mesure par la quantité d'acide à verser dans l'eau pour ramener son pH à 4,3 (virage du méthylorange du jaune au rouge orangé) (Figure I.12).
- toujours  $TAC > TA$

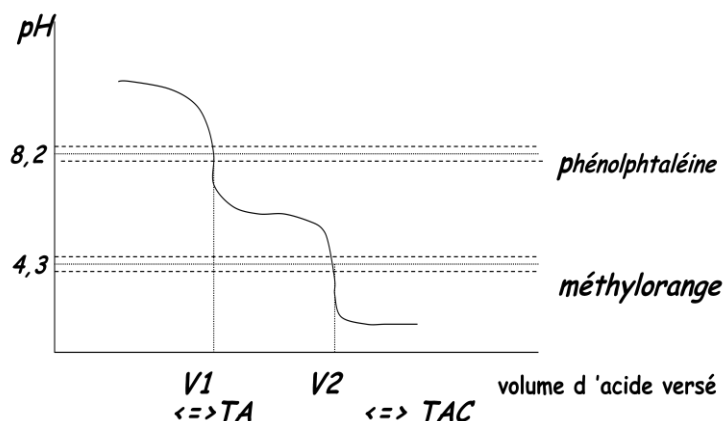


Figure I.12: Détermination de l'alcalinité.

**Teneur en hydroxydes = TAOH** Equation I.10

**Teneur en carbonates = 2 TA - 2 TAOH** Equation I.11

**Teneur en bicarbonates = TAC - 2 TA** Equation I.12

L'eau ne contient pas d'hydroxyde, mais il contient des carbonates et des bicarbonates (Tableau I.6).

Tableau I.6: Résultats expérimentaux des titres alcalimétriques TA, TAC, TAOH (Berné et al, 1991).

Résultats Expérimentaux		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	Conclusion
pH approx	Alcalinités				
< 8,3	TA = 0	TAC	0	0	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> seuls
> 8,3	TAC = 2TA	0	2TA	0	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> seuls
> 8,3	TAC > 2TA	TAC - 2TA	2TA	0	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
> 9,5	TAC < 2TA	0	2(TAC - TA)	2TA - TAC	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + OH <sup>-</sup>
> 9,5	TAC = TA	0	0	TAC	OH <sup>-</sup> seuls

#### I.4.1.7. Oxygène dissous

L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques. La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs: la température, la pression et la force ionique du milieu. La concentration en oxygène dissous est exprimée en  $\text{mg}(\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1})$  (Tardat-Henry et al, 1992).

#### I.4.1.8. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO), exprimée en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait, la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quelque soit leur origines organique ou minérale. La DCO étant en fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives et des possibilités de l'oxydation (Tardat-Henry et al, 1992).

#### I.4.1.9. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

La demande biochimique en oxygène après 5 jours ( $\text{DBO}_5$ ) d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies présents dans cet échantillon pour l'oxydation biochimique des composés organiques et/ou inorganiques (Berné et al, 1991).

#### I.4.1.10. Azote

L'azote présent dans l'eau peut avoir: soit un caractère organique, soit un caractère minéral. L'azote organique est principalement formé de composés tels que: les protéines, les acides aminés et les polypeptides. En effet, quant à l'azote minéral (ammoniaque, nitrate, nitrite), il constitue la majeure partie de l'azote total, ces produits ne se trouvent qu'à de très faibles concentrations (Rodier et al, 2009).

#### I.4.1.11. Nitrates

Les nitrates se trouvant naturellement dans les eaux provenant en grande partie de l'action de l'écoulement des eaux sur le sol constituant le bassin versant. Leurs concentrations naturelles ne dépassent pas 3 mg/L dans les eaux superficielles et quelques mg/L dans les eaux souterraines. La nature des zones de drainage joue donc un rôle essentiel dans leur présence et l'activité humaine accélère le processus d'enrichissement des eaux en nitrates (Pétard, 1993).

L'ammoniaque constitue un des maillons du cycle de l'azote. Dans son état primitif, l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est un gaz soluble dans l'eau, mais, suivant les conditions de pH, il se

transforme soit en un composé non combiné, soit sous forme ionisée ( $\text{NH}_4^+$ ). Les réactions réversibles avec l'eau sont en fonction de la température (Rodier et al, 2009).

#### I.4.1.12. Phosphore

Le phosphore peut exister dans les eaux en solution ou en suspension, à l'état minéral ou organique. Les composés phosphorés qui répondent au test spectrophotométrique sont considérés comme étant des orthophosphates. L'hydrolyse en milieu acide fait apparaître le phosphore hydrolysable et minéralisation (Tardat-Henry et al, 1992). Chaque fraction de phosphore en solution ou en suspension peut être séparée analytiquement en orthophosphates, phosphore hydrolysable et phosphore organique (Beneden, 1957).

La teneur en phosphates peut être exprimée en mg/L de  $\text{PO}_4^{-3}$  ou de  $\text{P}_2\text{O}_5$  où  $1\text{mg/L PO}_4^{-3} = 0,747\text{ mg/L P}_2\text{O}_5$ .

### I.4.2. Propriétés physiques de l'eau

#### I.4.2.1. Température

Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet, celle-ci joue un rôle sur la conductivité électrique, c'est-à-dire dans la solubilité des sels et surtout des gaz et dans la dissociation des sels dissous, et pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels après la détermination du pH.

#### I.4.2.2. Masse volumique

La masse volumique ( $\rho$ ) de l'eau varie avec la température (Figure I.13). Elle augmente de 0 à 4°C, puis décroît. Le maximum est situé à 3,98°C avec  $\rho = 0,999973\text{g/mL}$

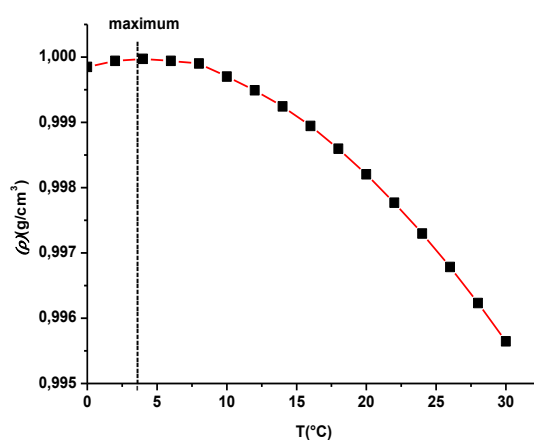


Figure I.13: Variation de masse volumique en fonction de la température.

On compare souvent la masse volumique d'un liquide quelconque à celle de l'eau à 4°C, pour laquelle on prend alors la valeur 1000kg/m<sup>3</sup>. Il est évident que la densité des eaux naturelles varie selon leur contenu en matières dissoutes l'eau de mer a une masse volumique moyenne de 1,028g/mL. On peut ajouter que  $\rho$  de l'eau est aussi en fonction de la pression.

### **I.4.3. Paramètres Organoleptiques**

#### **I.4.3.1. Turbidité**

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matières en suspension (MES) fines, comme les argiles, les limons, les grains de silice et les microorganismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale (Mizier, 2005).

Les unités utilisées pour exprimer la turbidité proviennent de la normalisation ASTM (American Society for Testing Material) qui considère que les trois unités suivantes sont comparables :

**Unité JTU (Jackson Turbidity Unit) = Unité FTU (Formazine Turbidity Unit)  
= Unité NTU (Nephelometric Turbidity Unit).**

#### **I.4.3.2. Couleur**

Une eau pure observée sous une lumière transmise sur une profondeur de plusieurs mètres émet une couleur bleu clair car les longueurs d'ondes courtes sont peu absorbées alors que les grandes longueurs d'onde (rouge) sont absorbées très rapidement. La coloration d'une eau est dite réelle lorsqu'elle est due aux seules substances en solution. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration (Rodier et al, 2016).

### **I.4.4. Propriétés thermodynamiques**

#### **I.4.4.1. Pression de vapeur-température d'ébullition**

L'évaporation et l'ébullition dépendent de la pression de vapeur du liquide considéré (Tableau I.7). Pour simplifier l'interprétation de cette propriété importante des liquides, on peut admettre, par analogie avec la théorie cinétique des gaz que, statistiquement, les molécules d'un liquide possèdent, à une température donnée, une certaine énergie cinétique moyenne. Un petit nombre de ces molécules a une énergie inférieure à la valeur moyenne et bien entendu un petit nombre de molécules a une énergie supérieure à cette valeur. Ces molécules les plus

énergétiques peuvent vaincre les forces d'attraction intermoléculaires (ponts hydrogène, forces de *Van der Waals*) qui les retiennent au sein de la phase liquide.

- Si ce liquide est dans un récipient ouvert, les molécules qui s'échappent en phase gazeuse ont peu de chance de retomber en phase liquide. Il y a évaporation progressive, qui s'accompagne d'un refroidissement du liquide.
- Si ce liquide est dans un récipient clos, par suite des chocs contre les parois, certaines molécules repassent en phase liquide. L'équilibre dynamique est atteint quand les vitesses d'évaporation et de recondensation sont égales.
- Si l'équilibre est atteint : les molécules en phase vapeur exercent sur le liquide une certaine pression de vapeur saturante.

**Tableau I.7:** Variation de la pression de vapeur d'eau avec la température.

Température (°C)	Pression de vapeur (mm de Hg)			
	Eau	Ethanol	CCl <sub>4</sub>	Acétone
0	4,6			
10	9,2			
20	17,5	44	91	185
25	23,8			
40	55,3			
50	92,5			
80	355			
90	526			
100	760			

La pression de vapeur dépend de la nature du liquide: elle est inversement reliée à l'intensité des forces d'attractions intermoléculaires. Ainsi, pour l'eau, la pression de vapeur est relativement faible (comparativement, par exemple, à celle de certains liquides organiques), du fait des fortes associations entre les molécules. On dit que l'eau est relativement peu volatile. Quand la température augmente, l'énergie (moyenne) des molécules augmente et par conséquent la pression de vapeur augmente.

Lorsqu'on chauffe un liquide, sa température augmente, sa pression de vapeur augmente et quand celle-ci est égale à la pression atmosphérique, des bulles de gaz se forment au sein du liquide: on dit qu'il y a une ébullition.



Le processus de vaporisation est endothermique: il faut fournir de l'énergie pour faire passer l'eau de l'état liquide à l'état gazeux. Cette énergie est la chaleur de vaporisation  $\Delta H_v$ . Par conséquent, même une fois atteinte la température d'ébullition, il faut continuer à chauffer pour maintenir l'ébullition. C'est aussi cette absorption de chaleur accompagnant l'évaporation qui a lieu au dessus de tout plan d'eau (lac, étang, bassin de traitement...) qui entraîne le refroidissement de la masse d'eau par rapport à la température ambiante.

On peut faire un calcul approché de la pression de vapeur grâce à l'équation de Clapeyron: équation qui relie la pression de vapeur d'un liquide quelconque à la température par l'intermédiaire de la chaleur de vaporisation  $\Delta H_v$ .

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{R}\right) \times \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad \text{Equation I.13}$$

Où R: est la constante des gaz parfaits,  $R = 8,31\text{J/K.mol}$ ,  $\Delta H_v$  doit être exprimé en J/mol, la température en degrés K et  $p_1$  et  $p_2$  dans la même unité. Connaissant la pression de vapeur  $p_1$  à une température  $T_1$ , on peut calculer  $p_2$  pour une autre température  $T_2$ . D'autre part, pour l'eau,  $\Delta H_v$  varie avec la température selon la relation empirique suivante:

$$\Delta H_v = 3332 - 2,909T \quad \text{Equation I.14}$$

Cette relation où T est la température absolue et où  $\Delta H_v$  est exprimée en kJ/kg, permet de calculer une valeur moyenne pour  $\Delta H_v$  entre  $T_1$  et  $T_2$ .

### Exemple

#### Estimation de la pression de vapeur de l'eau à $t_2 = 30^\circ\text{C}$ .

$$T_1 = 373\text{K}, p_1 = 101,3\text{kPa}, T_2 = t_2 + 273 = 303\text{K}.$$

#### Calcul de la valeur moyenne de $\Delta H_v$ entre 30 et $100^\circ\text{C}$

$$\Delta H_v = 3332 - (2,909 \times 373) = 2247\text{kJ/kg}$$

$$\Delta H_v = 3332 - (2,909 \times 303) = 2450\text{kJ/kg}$$

$$\Delta H_v = 2349\text{J/g soit } 42272\text{J/mol}.$$

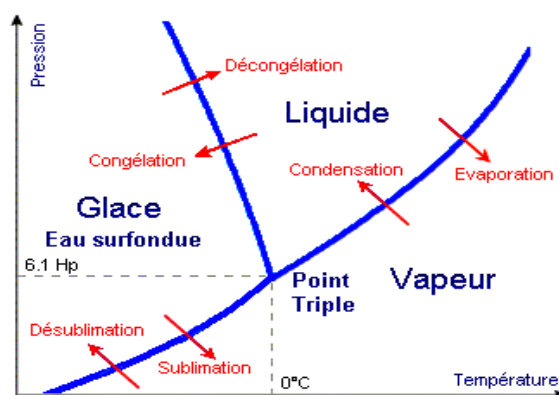
#### Calcul de $p_2$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \ln p_2 - \ln p_1 = \left(\frac{42272}{8,31}\right) \times \left[\left(\frac{1}{373}\right) - \left(\frac{1}{303}\right)\right] = -3,15.$$

$$\ln p_2 = \ln 101,3 - 3,15 = 1,46$$

$$p_2 = 4,3\text{kPa} = 32 \text{ mmHg}$$

D'après sa définition, il est clair que la température d'ébullition dépend de la pression, ce qui est aussi, mis en évidence sur le diagramme de phases (Figure I.14). On peut donc faire bouillir de l'eau à des températures inférieures à 100°C à condition d'opérer sous vide partiel.



**Figure I.14:** Variation de pression en fonction de la température

**Remarque:** cette propriété est largement utilisée lors de l'entreposage de substances qui seraient normalement à l'état gazeux, à température ambiante. C'est le cas du chlore, conservé liquéfié, sous pression, dans des bouteilles d'acier. Ce phénomène est tout de même limité. Le point critique du diagramme de phases donne la température (374°C pour l'eau) au-delà de laquelle on ne peut plus liquéfier la vapeur, quelle que soit la pression exercée.

#### I.4.4.2. Constante diélectrique

Parmi les propriétés exceptionnelles de l'eau, il faut souligner sa constante diélectrique particulièrement élevée. Cette constante «D» intervient dans la **loi de Coulomb** relative à la force «F» qui s'exerce entre deux particules chargées électriquement «Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>», distantes de r:

$$F = \frac{1}{D} \times \frac{(Q_1 \times Q_2)}{r^2} \quad \text{Equation I.15}$$

Si les charges sont de mêmes de signes, il y a une répulsion. Si elles sont de signes opposés, il y a une attraction électrostatique. Quand les particules sont dans le vide, «D» prend la valeur 1 et lorsqu'elles sont dans un milieu quelconque, la constante diélectrique «D» traduit l'influence du milieu matériel sur l'intensité de la force. Le milieu, surtout s'il est polaire, réduit la charge effective des particules et, donc, diminue l'intensité de la force de Coulomb. En effet, en présence de corps chargés, les molécules d'eau s'orientent et la charge de ces particules est partiellement neutralisée par celle des molécules d'eau voisines. L'eau du fait de son moment dipolaire élevé, est l'un des liquides qui possède la plus forte constante diélectrique (Tableau I.8).

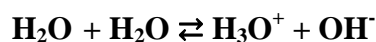
Cette forte constante diélectrique explique que l'eau puisse dissocier les substances ioniques puisque, une fois en solution aqueuse, la force d'attraction entre les ions est grandement diminuée. Cette valeur élevée de «D» explique également que l'eau puisse ioniser et dissocier même des substances à caractère covalent comme HCl.

**Tableau I.8:** Variation du constant diélectrique de l'eau avec la température.

Température (°C)	Constante diélectrique		
	Eau	Ethanol	Acétone
0	88		
20	80	25	21
25	78		
50	70		
100	55		

#### I.4.4.3. Dissociation ionique de l'eau

Les associations par liaisons hydrogène, fortes dans l'eau, sont telles que certains atomes H sont liés à une molécule H<sub>2</sub>O voisine, formant un ion hydroxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>:



On représente habituellement ce phénomène par l'équation simplifiée:



Dans le cas de l'eau pure, la fraction des molécules ainsi dissociés est extrêmement faible, comme l'indique la valeur de la constante d'équilibre de dissociation (Tableau I.8).

$$K = \frac{[(\text{H}^+) \times (\text{OH}^-)]}{(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{Equation I.16}$$

A 25°C, environ une molécule seulement sur 550 millions est dissociée en ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>.

On peut donc d'une part confondre les activités (H<sup>+</sup>) et (OH<sup>-</sup>) avec les concentrations et, d'autre part, considérer la concentration de l'eau comme constante.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \quad \text{Equation I.17}$$

Cette constante d'équilibre varie notablement avec la température (Tableau I.9).

La présence d'ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> confère à l'eau une certaine conductivité électrique, c'est-à-dire aptitude à conduire le courant électrique. En effet, en solution, ce sont les ions qui transportent le courant électrique. Cependant, comparée aux métaux, l'eau possède une très faible conductivité. Celle-ci peut être calculée théoriquement, puisqu'on connaît les

concentrations en ions  $H^+$  et  $OH^-$ . Elle devrait être égale à  $3,6 \cdot 10^{-8}$  S/cm à  $25^\circ C$ . En fait, les valeurs expérimentales obtenues sont toujours supérieures à cause des contaminations inévitables. En effet, la conductivité de l'eau varie selon son degré de pureté, c'est-à-dire selon les électrolytes qui peuvent être dissous. En générale, la conductivité augmente avec la température.

**Tableau I.9:** Variation de la constante de dissociation et du pH de l'eau pure avec la température.

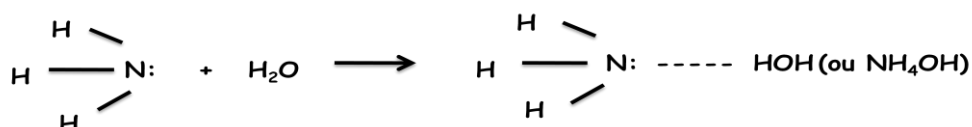
Température ( $^\circ C$ )	$K_{eau}$	$pH = -\log (H^+) = -1/2 \log (K_{eau})$
0	$0,114 \times 10^{-14}$	7,47
5	$0,185 \times 10^{-14}$	7,37
10	$0,292 \times 10^{-14}$	7,27
15	$0,450 \times 10^{-14}$	7,17
20	$0,681 \times 10^{-14}$	7,08
25	$1,008 \times 10^{-14}$	6,99
30	$1,469 \times 10^{-14}$	6,92
35	$2,089 \times 10^{-14}$	6,84
40	$2,919 \times 10^{-14}$	6,77
50	$5,474 \times 10^{-14}$	6,63

#### I.4.4.3.1. Eau, solvant

L'eau présente une forte aptitude à solubiliser un grand nombre de substances, qu'elles soient ionisables ou qu'il s'agisse de molécules non électrolytes, mais à caractère plus ou moins polaire, susceptibles de s'associer aux molécules d'eau par attractions électrostatiques et ponts d'hydrogène.

#### I.4.4.3.2. Cas des gaz

L'ammoniac, par exemple, est très soluble dans l'eau (1000 litres normaux par litre d'eau à  $0^\circ C$ )



#### I.4.4.3.3. Cas des substances ionisables

L'eau dissout les substances ionisables grâce à sa forte constante diélectrique qui lui permet d'ioniser et de dissocier même des substances non ioniques à l'état pur: c'est le cas de HCl. Les ions ainsi formés sont immédiatement entourés, stabilisés par un certain nombre de molécules d'eau convenablement orientées. On dit qu'ils sont solvatés ou hydratés et ce sont les ions les plus petits, les plus chargés qui sont les plus hydratables.

L'eau dissout à des degrés variables à peu près tous les sels, notamment ceux des métaux alcalins. Cependant, les sels dont la structure solide présente une très forte cohésion sont beaucoup moins solubles. C'est le cas de certains halogénures d'argent, de plomb, de la plupart des carbonates, des silicates, etc...

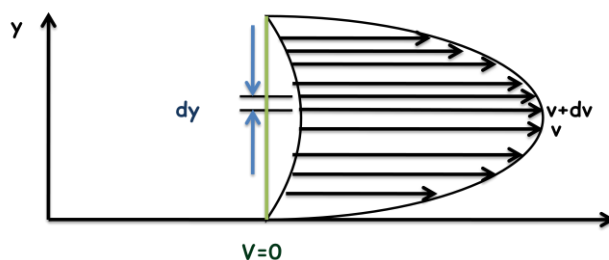
En résumé, l'eau permet la formation de solutions vraies, non électrolytes, de solutions électrolytes et de solution colloïdales.

#### I.4.5. Propriétés optiques

L'indice de réfraction de l'eau varie, selon la longueur d'onde, entre 1,3 et 1,4. Pour la raie D du sodium,  $n_D = 1,3330$ , l'eau absorbe peu les radiations ultraviolettes. Par contre, dans le visible, l'absorption augmente notablement dans l'orangé, le rouge. L'eau et la vapeur d'eau absorbent fortement les infrarouges, radiations calorifiques particulièrement importantes en limnologie et en écologie aquatique.

##### I.4.5.1. Viscosité

La viscosité des liquides est reliée à leur vitesse de déplacement. Il est bien connu que les liquides s'écoulent à des vitesses différentes: les huiles ont une grande viscosité, alors que l'eau ou le benzène ont une viscosité plus faible. Les gaz présentent aussi une certaine viscosité mais bien inférieure à celle des liquides ordinaires. Ce sont les forces d'attraction intermoléculaires qui rendent plus ou moins difficile le glissement des molécules les unes par rapport aux autres ainsi que le déplacement d'objets (mobiles) dans le liquide (immobile) ou, inversement, l'écoulement d'un liquide dans une conduite (Figure I.15).



**Figure I.15:** Gradient de vitesse d'écoulement laminaire d'un liquide dans un tube cylindrique étroit.

La viscosité correspond à une force de freinage d'autant plus grande que les forces intermoléculaires sont plus grandes. Lorsqu'un liquide s'écoule sur une surface, la couche adhérent à la surface est à peu près immobile. Les autres couches s'écoulent d'autant plus vite qu'elles sont plus éloignées de cette surface. Le quotient de la vitesse par la distance de la paroi,  $dv/dy$ , est le gradient de vitesse.

Expérimentalement, on trouve que lorsqu'un fluide s'écoule en lame mince ou dans un capillaire, la force de freinage par unité de surface est directement proportionnelle au gradient de vitesse.

$$\frac{F}{S} = \frac{\eta dv}{dy} \quad \text{Equation I.18}$$

La constante de proportionnalité est appelée coefficient de viscosité dynamique ou, simplement, viscosité (Tableau I.10).

Ainsi: 
$$\eta = \frac{\left(\frac{F}{S}\right)}{\left(\frac{dv}{dy}\right)} = \left(\frac{F}{S}\right) \times \left(\frac{dy}{dv}\right) \quad \text{en Pa.s} \quad \text{Equation I.19}$$

On utilise souvent la viscosité cinématique telle que:

$$\vartheta = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{où } \rho = \text{masse volumique}) \quad \text{en m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Equation I.20}$$

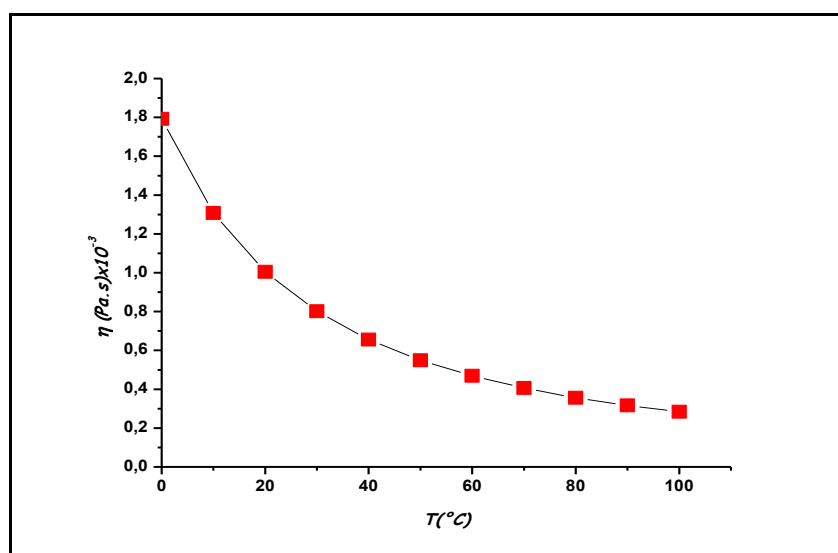
**Tableau I.10:** Viscosité dynamique de quelques liquides à 20°C.

Liquide	Viscosité	
	Centipoises	Pa.s
Acétone	0,32	$3,20 \cdot 10^{-4}$
Benzène	0,65	$6,50 \cdot 10^{-4}$
Eau	1,005	$1,005 \cdot 10^{-3}$
Ethanol	1,20	$1,20 \cdot 10^{-3}$
Acide acétique	1,26	$1,26 \cdot 10^{-3}$
Glycérine	1490	1,49

La viscosité d'un liquide dépend de plusieurs facteurs:

🌿 **La nature du liquide:** elle joue un rôle important (Tableau I10). La viscosité dépend non seulement de la nature du liquide et de l'intensité des forces d'attractions intermoléculaires, mais aussi de la forme et de la grosseur des particules d'constituantes: ainsi, la mesure de la viscosité de la solution colloïdale, contenant de grosses particules non sédimentables, permet de déterminer si ces particules sont sphériques ou allongées. Dans le cas des H/C  $C_xH_y$ , la viscosité augmente régulièrement avec la longueur de la chaîne et donc avec la masse molaire.

🌿 **La température:** la viscosité des liquides diminue quand la température augmente (Figure I.16). La viscosité de l'eau, qui est à l'origine de perte de charge dans les conduites, est donc particulièrement élevée à basse température. Par ailleurs, la viscosité des gaz augmente avec la température.



**Figure I.16:** Variation de la viscosité de l'eau avec la température.

🌿 **La pression:** en général, quand la pression augmente, la viscosité des liquides augmente. C'est le cas de l'eau à des températures de plus de 30°C. Cependant, pour les températures inférieures, une pression modérée entraîne tout d'abord une diminution de la viscosité.

#### I.4.5.1.1. Mesure de la viscosité

Le méthode la plus utilisée est celle de *Poiseuille*, c'est-à-dire la détermination du temps d'écoulement d'un liquide à travers un tube capillaire sous l'effet d'une certaine pression.

On utilise généralement un viscosimètre du type «*Ostwald*» (Figure I.17). Un tube capillaire de longueur  $l$  et de rayon  $r$  relie deux réservoirs A et B. Le liquide est introduit en A par

aspiration au dessus du repère  $X_1$ . On chronomètre le temps qu'il met pour s'écouler entre les deux repères  $X_1$  et  $X_2$ , ce qui correspond à un volume balayé  $V$ .

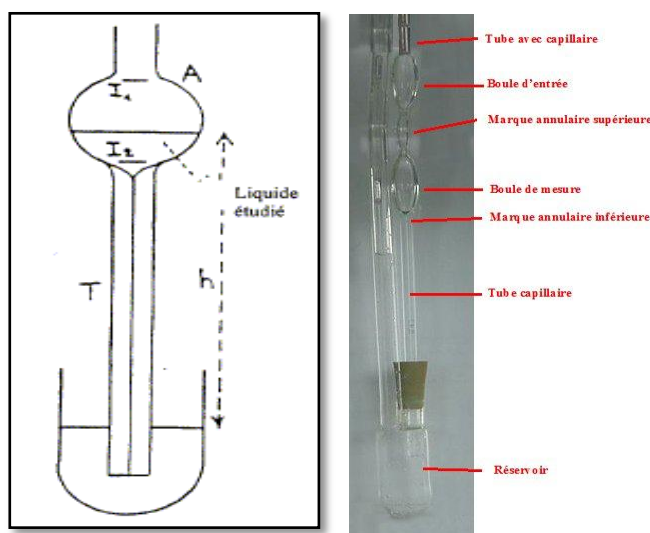


**Figure I.17:**Viscosimètre.

Le viscosimètre d'Oswald comporte un tube capillaire vertical T surmonté d'une ampoule A munie de deux index  $I_1$  et  $I_2$  (Figure I.18), et dont l'extrémité inférieure plonge dans le liquide étudié. L'ampoule étant préalablement remplie par aspiration, on laisse le liquide s'écouler par gravité et on mesure la durée de l'écoulement ( $t$ ) correspondant au passage de la surface libre de l'index  $I_1$  à l'index  $I_2$ . Cette durée est proportionnelle à la viscosité  $\eta$  du liquide et inversement proportionnelle à sa masse volumique  $\rho$ , ce que l'on exprimera par la relation:

$$t = \left(\frac{1}{K}\right) \times \left(\frac{\eta}{\rho}\right) \quad \text{Equation I.21}$$

K: est la constante d'étalonnage de l'appareil.



**Figure I.18:** Viscosimètre d'Oswald

L'expérience a été réalisée avec deux liquides à 20 °C:

- Le propanol-1 de viscosité connue  $\eta_0=2,256$  mP et de masse volumique  $\rho_0=0,8021$ g/mL
- L'acide méthanoïque qui présente une masse volumique  $\rho = 1,2178$  g/mL.



Pour le propanol-1 :  $t_0 = 314,8$  s ; pour l'acide méthanoïque :  $t = 165,8$  s.

Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue et donc la durée d'écoulement augmente.

Sous l'effet des forces de gravitation, proportionnelles à la masse, donc à la masse volumique, le fluide s'écoule plus vite. La durée d'écoulement est plus faible si la masse volumique du fluide est élevée.

L'expression de la viscosité  $\eta$  de l'acide méthanoïque en fonction des autres données.

$$t_0 = \left(\frac{1}{K}\right) \times \left(\frac{\eta_0}{\rho_0}\right) \quad \text{donne} \quad \left(\frac{1}{K}\right) = \left(\frac{t_0 \rho_0}{\eta_0}\right) \quad \text{Equation I.22}$$

$$t = \left(\frac{1}{K}\right) \times \left(\frac{\eta}{\rho}\right) = \frac{t_0 \rho_0 \eta}{\eta_0 \rho} \quad \text{Equation I.23}$$

$$\text{d'où} \quad (\eta) = \frac{t \eta_0 \rho}{t_0 \rho_0} \quad \text{Equation I.24}$$

Calcul de  $\eta$  avec une précision convenable:

$$\eta_0 = 2,256 \text{ mP}_1 ; \rho_0 = 0,8021 \text{ g/mL} = 802,1 \text{ kg m}^{-3} ; \rho = 1,2178 \text{ g/mL} = 1217,8 \text{ kg m}^{-3}$$

$$t_0 = 314,8 \text{ s} ; t = 165,8 \text{ s.}$$

$$\eta = \frac{165,8 \times 2,256 \times 1217,8}{(314,8 \times 802,1)} = 1,8040 \text{ mP}_1$$

La constante d'étalonnage du viscosimètre en fonction des données relatives au liquide de référence (le propan-1-ol).

$$t_0 = \left(\frac{1}{K}\right) \times \left(\frac{\eta_0}{\rho_0}\right) \quad \text{donne} \quad (k) = \left(\frac{\eta_0}{t_0 \rho_0}\right)$$

Calcul de K en utilisant les unités de base de la mécanique.

$$\eta_0 = 2,256 \cdot 10^{-3} \text{ P}_1 = 2,256 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} ; t_0 = 314,8 \text{ s} ; \rho_0 = 802,1 \text{ kg m}^{-3}.$$

$$k = \frac{2,256 \cdot 10^{-3}}{(802,1 \times 314,8)} = 8,9376 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}.$$

$$\eta = \frac{(\Pi r^4 \cdot p \cdot t)}{(8 \cdot l \cdot V)} \quad \text{Equation I.25}$$

$$p = h \cdot \rho \cdot g \quad \text{Equation I.26}$$

$h$  : l'hauteur de la dénivellation.

$\rho$  : la masse spécifique du liquide étudié.

$g$  : l'accélération de la pesanteur.

$$\eta = k \cdot p \cdot t \quad \text{Equation I.27}$$

$k$  : la constante du viscosimètre utilisé.

$$\eta_2 / \eta_1 = \frac{(\rho_2 \cdot t_2)}{(\rho_1 \cdot t_1)} \quad \text{Equation I.28}$$

$\rho_1$  : la masse volumique du liquide de référence.

$\eta_1$  : la viscosité du liquide de référence.

$t_1$  : le temps d'écoulement du liquide de référence.

$$\eta_2 = \eta_1 \times \left[ \frac{(\rho_2 \cdot t_2)}{(\rho_1 \cdot t_1)} \right] \quad \text{Equation I.29}$$

Si l'on fait intervenir les viscosités cinématiques  $\vartheta$ , leur rapport est alors égal à:

$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \left[ \frac{\eta_2 \div \rho_2}{\eta_1 \div \rho_1} \right] = \frac{t_2}{t_1} \quad \text{Equation I.30}$$

### I.4.5.2. Tension superficielle

On néglige souvent les phénomènes de surface du fait du petit nombre de molécules concernées. Dans un cube de  $1\text{cm}^3$  de volume, il y a en effet moins d'une molécule sur 1 million en surface. Cependant, ces phénomènes peuvent devenir très importants quand la surface est très finement divisée sous forme de poudre, par exemple, et plus généralement, dans tous les cas où la surface devient grande par rapport au volume. Ainsi, quand un liquide est étalé en une lame très mince comme une bulle de savon pour une épaisseur de 10 nm, il y a alors une molécule sur cinq en surface.

Les phénomènes superficiels ne sont qu'un cas particulier des phénomènes d'interfaces qui existent à toute séparation entre deux phases: liquide-liquide non miscibles, liquide-solide et même solide-gaz. L'interface liquide – gaz est l'une des plus commodes à étudier, ne serait ce que parce que les molécules de gaz étant peu nombreuses, elles jouent un rôle négligeable. C'est dans ce cas qu'on utilise le terme d'effet superficiel.

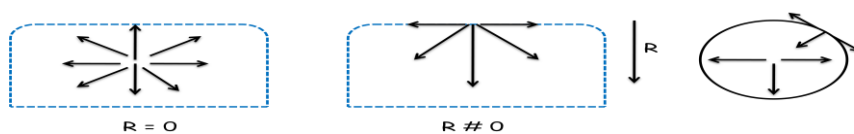
Les molécules situées à une interface ont des propriétés différentes de celles situées au sein d'une phase homogène. En surface, elles sont en contact d'une part avec des molécules de même espèce, d'autre part avec un entourage tout à fait différent et elles sont attirées par les deux milieux.

Ces phénomènes de surface jouent un rôle particulièrement important en biochimie (cas des cellules), en chimie colloïdales étant donné les dimensions des particules, ainsi que par leurs conséquences parmi lesquelles on peut citer, entre autres:

- L'augmentation de la vitesse de dissolution des solides par pulvérisation;
- L'augmentation de la vitesse des réactions chimiques hétérogènes par action de catalyseurs et augmentation de la surface de contact;

- L'adsorption de gaz ou de liquide à la surface d'adsorbants comme le charbon, l'alumine ou la silice. Cette propriété est largement utilisée pour la purification de l'air et des fumées et pour l'élimination d'impuretés en solution ;
- Le mouillage des surfaces amélioré ou, au contraire, défavorisé par l'emploi d'agents tension-actifs.

Il est remarquable que la surface d'un liquide se comporte comme une membrane, une enveloppe élastique tendue: on peut y déposer une fine poudre sans qu'elle s'y enfonce. L'origine des phénomènes superficiels se trouve encore une fois dans les forces d'attractions intermoléculaires (Figure I.19). En effet, au sein du liquide, une molécule est soumise à des forces d'attraction dans toutes les directions dont la résultante est nulle, alors qu'au voisinage de la surface, la résultante de ces forces, non nulle, est dirigée vers l'intérieur (Figure I.19). Les molécules tendent donc à s'enfoncer dans le liquide; le système s'équilibre de sorte que le nombre de molécules en surface soit minimal ou, encore, de sorte que la surface soit la plus petite possible.



**Figure I.19:** Résultante des forces d'attraction intermoléculaires en surface et au sein d'un liquide.

La surface est donc analogue à une membrane élastique enveloppant les molécules et ayant tendance à rétrécir. Autrement dit, pour augmenter cette surface, il faut fournir un certain travail, à la surface pour équilibrer sa tension. L'intensité de cette force varie selon la longueur  $l$  du segment sur lequel on l'applique. La tension superficielle  $\gamma$  est une force par unité de longueur.

$$\gamma = F/l \quad (N/m) \quad \text{Equation I.31}$$

La surface d'un liquide possède une certaine énergie potentielle et on peut exprimer la tension superficielle comme un travail par une unité de surface : en  $J/m^2$ . Ceci met en évidence le fait qu'une surface minimale correspond, pour un liquide, à un état d'énergie minimale et donc à une grande stabilité. Pour cette raison, les gouttelettes adoptent une forme sphérique qui présente pour un volume donné la plus petite surface possible.

La tension superficielle d'un liquide dépend donc de sa nature et, en particulier de l'intensité des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène.

La forte tension superficielle de l'eau s'explique par les associations qui y règnent et en particulier, par l'existence de liaisons hydrogène. Le mercure est également le siège de fortes interactions entre les particules, puisqu'il s'agit cette fois de véritables «liaisons» métalliques. Sa tension superficielle est beaucoup plus élevée (à l'état fondu, la plupart des métaux présentent également de fortes tensions superficielles) (Tableau I.11).

**Tableau I.11:** Valeur de la tension superficielle de quelques liquides.

Liquide (interface : liquide – air)	Tension superficielle (N/m)
Eau (20°C)	$72,7 \cdot 10^{-3}$
Glycérol	$63,7 \cdot 10^{-3}$
Benzène	$28,9 \cdot 10^{-3}$
Acétone	$23,7 \cdot 10^{-3}$
Hexane	$18,4 \cdot 10^{-3}$
Ether	$17,0 \cdot 10^{-3}$
Mercure (15°C)	0,487.

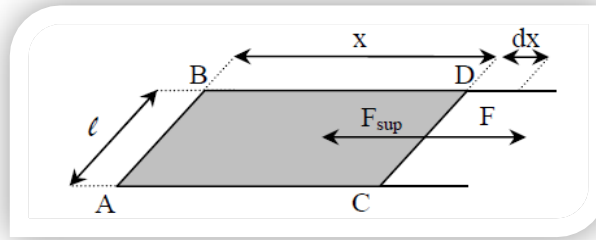
La tension superficielle d'un liquide donné varie avec la température. L'augmentation de la température tend à perturber la surface et à diminuer la tension superficielle (Tableau I.12)

**Tableau I.12:** Variation de la tension superficielle de l'eau avec la température.

Température (°C)	Tension superficielle (N/m)
0	$75,60 \cdot 10^{-3}$
10	$74,20 \cdot 10^{-3}$
20	$72,70 \cdot 10^{-3}$
30	$71,20 \cdot 10^{-3}$
50	$69,90 \cdot 10^{-3}$
100	$58,90 \cdot 10^{-3}$

#### I.4.5.2.1. Mesure de la tension superficielle

Soit une lame de liquide très mince obtenue, par exemple, à l'aide d'une bulle de savon étendue sur un cadre rectangulaire de longueur quelconque, de largeur  $l$  et dont un côté est mobile (Figure I.20).



**Figure I.20:** Mesure de la tension superficielle.

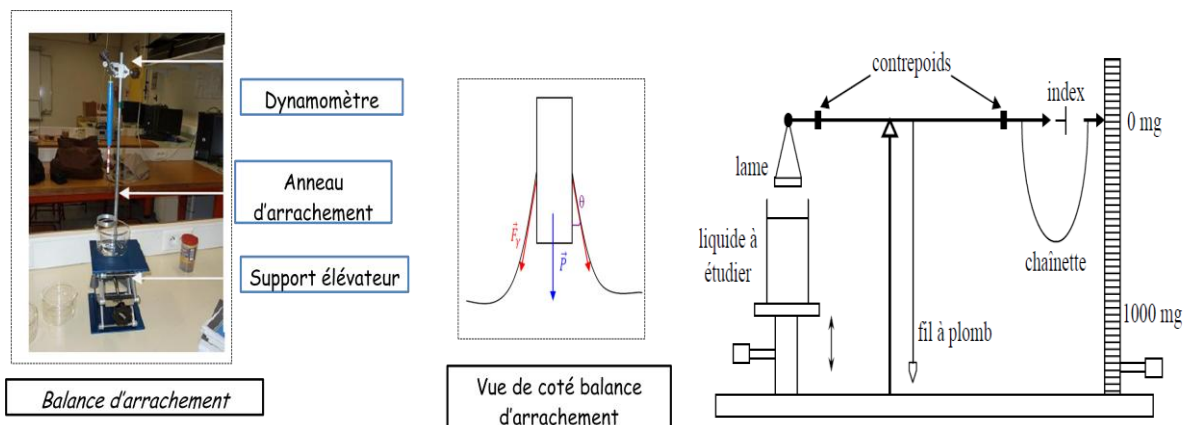
La tension superficielle tend à diminuer la surface de la lame. La force nécessaire pour s’y opposer à ce mouvement F, pourrait être mesurée grâce à un dynamomètre. Elle s’exerce sur une longueur 2l car la lame, possède une double surface. On peut en déduire la tension superficielle:

$$\gamma = \frac{F}{2l} \tag{Equation I.32}$$

Si elle permet de visualiser les forces superficielles, cette méthode présente cependant peu d’intérêt dans la pratique.

**I.4.5.2.2. Méthode de du NOUY**

A l’aide d’un torsiomètre, on mesure la force sur un anneau de mesurage peu de temps avant que le film liquide soit déchiré. La tension superficielle est calculée à partir du diamètre de l’anneau et de la force de déchirure (Figure I.21).



**Figure I.21:** Méthode de Nouy.

$F_y$  :est la force de tension superficielle.

L :est le diamètre de l’anneau.

$m_0$  :est la masse de l’anneau.

$P=F_i$  :est le poids initial de l’anneau avant l’insertion dans le fluide.

F : est l'ensemble des forces s'exerçant sur l'anneau.

$$\overrightarrow{F_y} = yL \quad \text{Equation I.33}$$

$$L = 2r\pi \quad \text{Equation I.34}$$

$$F = m_0 g + 2 \cos(\theta) \overrightarrow{F_y} \quad \text{Equation I.35}$$

$$F = m_0 g + 4 \cos\theta \pi \quad \text{Equation I.36}$$

$$F - F_i = m_0 g + 4 \cos\theta \pi - m_0 g \quad \text{Equation I.37}$$

$$\text{Donc } y = \frac{F - F_i}{4r\pi \cos(\theta)} \quad \text{Equation I.38}$$

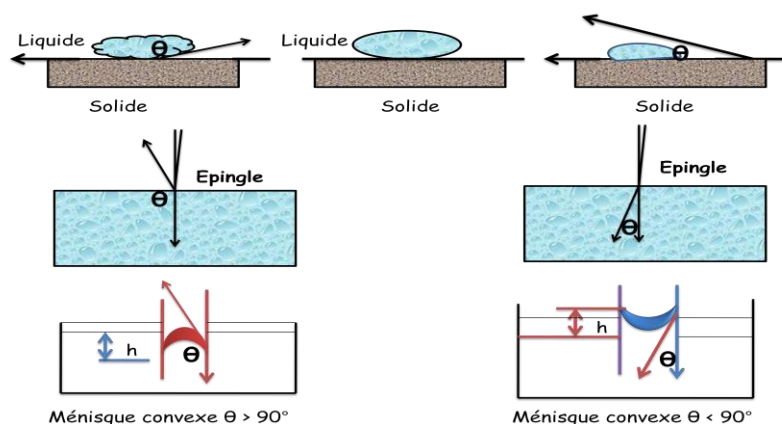
$$\text{Si } \theta = 0 \text{ (conditions expérimentales à respecter) } y = \frac{F - F_i}{4r\pi}$$

En mesurant F,  $F_i$  et r, pour déduire le coefficient de tension superficielle du liquide étudié.

### I.4.5.3. Ascension Capillaire

Quand on plonge dans l'eau des tubes capillaires de verre de diamètres variables, on observe que l'eau monte dans les capillaires et que l'ascension est d'autant plus grande que le rayon du capillaire est petit. Ceci correspond à un phénomène d'interfaces où intervient une surface solide. On dit que l'eau mouille le verre. Plus généralement, quand on dépose une goutte d'un liquide quelconque sur une surface solide, trois cas peuvent se présenter:

1. Si les forces de cohésion du liquide sont très grandes, sa tension superficielle est élevée. Le liquide ne mouille pas le solide; c'est le cas du mercure, par exemple. Dans ce cas, l'angle de contact  $\theta$  est grand; on observe une dépression capillaire et le ménisque est convexe.
2. S'il y a équilibre entre les forces de cohésion du liquide et les forces d'adhésion entre le liquide et le solide, il y a mouillage partiel.
3. Si les forces d'attraction liquide – solides sont supérieures aux forces de cohésion du liquide, celui-ci s'étale à la surface du solide, il y a mouillage dans ce cas, l'angle de contact  $\theta$  est très petit. On observe une ascension capillaire est concave (Figure I.22).



**Figure I.22:** Ascension capillaire.

La mesure de la hauteur  $h$  de l'ascension capillaire permet de déterminer facilement la tension superficielle d'un liquide à laquelle elle est reliée par la formule:

$$\gamma = \frac{(h \cdot \rho \cdot g \cdot r)}{(2 \cos \theta)} \quad \text{Equation I.39}$$

Avec:

$h$  : l'hauteur de la colonne de liquide dans le capillaire.

$\rho$  : la masse volumique du liquide.

$g$  : l'accélération de la pesanteur =  $9,81 \text{ m/s}^2$

$r$  : le rayon capillaire.

$\theta$  : l'angle de contact.

Cette formule s'établit à partir du fait qu'à l'équilibre, la force superficielle est égale au poids de la colonne de liquide:

$$F = m g \quad \text{Equation I.40}$$

$$2\pi r \times \gamma \times \cos \theta = \pi r^2 h \times \rho g \quad \text{Equation I.41}$$

Pour les liquides qui mouillent le verre, comme l'eau, et à condition que le verre soit parfaitement propre, l'angle  $\theta$  est pratiquement nul et  $\cos \theta = 1$ .

Donc :

$$\gamma = \frac{1}{2} (h \rho g r) \quad \text{Equation I.42}$$

Pour obtenir  $\gamma$  en N/m,  $h$  et  $r$  doivent être exprimés en mètres et  $\rho$  en  $\text{Kg/m}^3$ .

On n'effectue que rarement des mesures absolues. On étalonne plutôt le capillaire à l'aide d'un liquide dont on connaît la tension superficielle  $\gamma_1$ . La mesure de  $h_1$  permet de calculer le rayon du capillaire et de déterminer la tension superficielle: hauteur de la colonne de liquide dans le capillaire  $\gamma_2$  de n'importe quel liquide inconnu:

$$\gamma_2 / \gamma_1 = (h_2 / h_1) \times (\rho_2 / \rho_1) \quad \text{Equation I.43}$$

$$y_2 = y_1 \times (h_2/h_1) \times (\rho_2/\rho_1) \quad \text{Equation I.44}$$

L'ascension capillaire peut être très grande si le tube capillaire est très étroit. A 20°C, l'eau monte à 14,9 cm dans un tube de 0,10 mm de rayon.

$$h = \left( \frac{2\sigma}{\rho g r} \right) = \frac{(2 \times 72,75 \times 10^{-3})}{(998 \times 9,81 \times 0,10 \times 10^{-3})} = 0,149 \text{ m} \quad \text{Equation I.45}$$

La même formule est applicable dans le cas de dépression capillaire.

Il existe d'autres méthodes pour déterminer la tension superficielle: on peut notamment mesurer le poids que doit acquérir une goutte pour se détacher de l'extrémité d'un capillaire et se libérer des forces superficielles.

Les agents tensio-actifs sont des substances qui, en solution dans un liquide, modifient l'angle de contact  $\theta$  et la tension superficielle de ce liquide:

- On peut favoriser le mouillage ( $\theta$  diminue): c'est ainsi qu'agissent les savons et les détergents;
- On peut éviter le mouillage ( $\theta$  augmente): ainsi l'eau ne s'étale plus, mais reste au contraire sous forme de gouttelettes, sur une surface de verre ou de métal préalablement recouverte de cire.

La tension superficielle de l'eau peut être diminuée avec un tensioactif, comme par exemple le liquide vaisselle. Ils possèdent deux pôles: un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe.

#### I.4.6. Tensioactif

Le pôle hydrophile se lie aux molécules d'eau H<sub>2</sub>O. Le mélange entre l'eau et le tensioactif est homogène, cependant le tensioactif diminue la cohésion entre les molécules H<sub>2</sub>O, donc diminue la tension superficielle de l'eau.

#### I.4.7. Solutions aqueuses vraies

Tout comme la notion d'homogénéité, qui dépend du pouvoir séparateur de l'instrument avec lequel on observe une solution.

La solubilité d'une substance dans un solvant correspond à la quantité maximale que l'on peut en dissoudre dans un volume précis de ce solvant, à température et pression données. La solution est alors saturée. Cette solubilité dépend de la température et de la pression dans le cas des gaz. Par ailleurs, certains artifices, comme le refroidissement très lent d'une solution saturée chaude, permettent d'obtenir des solutions sursaturées.



### I.4.7.1. Unités de concentration

- **Concentration massique** ou nombre de grammes de soluté contenus dans un litre de solution (mg/L).
- **Concentration molaire volumique**,  $c$ , ou nombre de moles de soluté contenues dans 1 litre de solution (mol/L).
- **Normalité**,  $N$ , ou nombre d'équivalents – grammes de soluté contenus dans un litre de solution. Dans le domaine de l'eau, on utilise surtout le milliéquivalent par litre (mék/L).
- **Molalité**,  $m$ , ou nombre de moles de soluté contenues dans un kilogramme de solvant (mol/kg). On peut rappeler ici que le litre est défini comme le volume occupé par 1kg d'eau pure à 4°C, sous une pression de 760 mm Hg. Pour les solutions aqueuses diluées, la molalité diffère très peu de la concentration molaire volumique.
- **Fraction molaire**,  $x$ , ou rapport du nombre de moles de soluté au nombre de moles total. La somme des fractions molaires des différents constituants d'une solution est égale à 1.
- **Concentration** d'une solution est parfois exprimée en pourcentage. Il faut alors préciser s'il s'agit de % massique ou volumique et ce mode d'expression risque de prêter à confusion.

### I.4.8. Solubilité des gaz dans l'eau

La dissolution des gaz dans l'eau a des conséquences très importantes pour les eaux naturelles, que ces gaz soient indispensables à la vie aquatique comme l'O<sub>2</sub> ou le CO<sub>2</sub> ou qu'il s'agisse des gaz toxiques comme H<sub>2</sub>S (Michard, 2002).

On distingue des gaz peu solubles qui donnent des solutions moléculaires, non électrolytes, et les gaz dont la dissolution s'accompagne de véritables réactions chimiques (acide – base ou oxydo-réduction). Ces derniers sont généralement beaucoup plus solubles dans l'eau.

**Remarque :** dans le cas des gaz, pour une température et une pression données, la solubilité (ou concentration maximale) est parfois exprimée par le volume de gaz dissous dans 1 litre de solution (Tableau I.13). Le plus souvent, ce volume est ramené aux conditions normales : 0°C et 760 mm de Hg. L'étude de la solubilité d'un gaz X revient à l'étude de l'équilibre suivant :



Ainsi que tous les facteurs qui peuvent influencer sur la position de cet équilibre.

**Tableau I.13:** Solubilité de quelques gaz dans l'eau à 25°C et 760 mm de Hg.

Gaz	Solubilité	
	mol/L	mg/L
N <sub>2</sub>	0,000638	17,90
H <sub>2</sub>	0,000786	1,57
O <sub>2</sub>	0,00126	40,30
CO <sub>2</sub>	0,0339	1500
Cl <sub>2</sub>	0,089	6300
H <sub>2</sub> S	0,102	33500
SO <sub>2</sub>	1,46	93000

#### I.4.8.1. Influence de la température

La dissolution des gaz peu solubles est exothermique. Si l'on élève la température, la dissolution est donc défavorisée, ou encore, la solubilité des gaz diminue quand la température augmente. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas de l'oxygène dont la solubilité est réduite de moitié entre 0°C et 30°C (Tableau I.14). Si l'on chauffe une solution initialement à l'équilibre, l'excès de gaz correspondant à la différence des solubilités à température initiale et à température finale doit donc d'éliminer. Lorsqu'on analyse les gaz contenus dans l'eau, il faut prendre des précautions pour éviter ce phénomène; en particulier, la température de l'échantillon doit être maintenue rigoureusement constante.

**Tableau I.14:** Influence de la température sur la solubilité des gaz exprimée en mg/L à une pression de gaz pur de 760 mm de Hg

Gaz	Température (°C)					
	0	10	20	30	50	90
O <sub>2</sub>	70,50	54,90	44,90	38,20	29,90	24,60
N <sub>2</sub>	28,70	23,10	19,40	17,00	13,60	11,90
H <sub>2</sub>	1,91	1,75	1,62	1,52	-	-
O <sub>3</sub>	1370	1110	775	490	-	-
CO <sub>2</sub>	3360	2340	1730	1310	-	-
CH <sub>4</sub>	44,60	33,60	26,60	22,20	-	-

### I.4.8.2. Influence de la pression-Loi de Henry

La dissolution d'un gaz s'accompagne d'une forte diminution de volume. Une augmentation de pression favorise donc cette dissolution. En effet, d'après la **loi de Henry**, la quantité de gaz qui se dissout dans un certain volume de liquide est, à température constante, directement proportionnelle à la pression  $p_x$  exercée par ce gaz dessus de la solution:

$$X_{\text{dissous}} = k p_x \quad \text{Equation I.46}$$

Dans le cas d'un mélange de gaz, il s'agit bien sûr de la pression partielle du gaz considéré. Cette loi n'est bien suivie que pour les pressions relativement basses. La valeur du constante de Henry  $k$  (exprimée en mol/L.Atm) dépend des unités choisies pour exprimer la pression  $p_x$  et la concentration du gaz dans la solution:

$[X]_{\text{dissous}}$  dépend de la nature du gaz et diminue généralement quand la température augmente.

#### Exemple

Calculer combien 5 litres d'eau peuvent contenir d'oxygène dissous, à 25°C, si la pression barométrique est de 764 mm de Hg. Exprimer le résultat en mg, mmol et en mL normaux. A 25°C sous 760 mm de Hg de gaz pur, la constante de Henry pour l'oxygène est de 40,32 mg/L.Atm.

#### Calcul de la pression partielle de l'oxygène dans l'air :

En admettant que l'air soit saturé d'humidité :

Pression barométrique = pression de l'air sec + pression de la vapeur d'eau [Equation I.47](#)

$$\text{Pression barométrique} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{\text{vapeur d'eau}} \quad \text{Equation I.48}$$

A 25°C, la pression de vapeur d'eau est de 23,8 mm de Hg (donnée)

Pression de l'air sec = 764 - 23,8 = 740,2 mm de Hg

L'air contient 21% d'oxygène :

$$P_{O_2} = (21/100) \times 740,2 = 155,442 \text{ mm de Hg}$$

#### Calcul de la solubilité de l'oxygène à cette pression :

$$[O_2]_{\text{dissous}} = k p_{O_2} = 40,32 \times (155,442/760) = 8,246 \text{ mg/L.}$$

Dans 5 litres d'eau, il y aura donc, au maximum :  $5 \times 8,246 = 41,23 \text{ mg}$  d'oxygène dissous

$$\text{Soit : } (41,23 \times 10^{-3}) / 32 = 1,319 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,319 \text{ mmol}$$

$$\text{Soit : } 1,319 \times 10^{-3} \times 22400 = 29,545 \text{ mL normaux}$$

Dans le cas général des mélanges gazeux, pour calculer les pressions partielles  $p_x$ , il faut connaître les fractions molaires  $x_x$  des différents constituants ou encore les pourcentages en volume et non en masse, car une mole de n'importe quel gaz occupe, dans les mêmes conditions de température et de pression, le même volume, mais a une masse différente.

$$P_x = X_x * P_T \quad \text{Equation I.49}$$

$p_T$  : pression totale, somme des pressions partielles des constituants du mélange.

Les gaz très solubles dont la dissolution s'accompagne de phénomènes chimiques ne suivent pas cette loi. Inversement, il est étonnant de constater que le gaz carbonique  $CO_2$  obéit à cette loi bien que, dans l'eau, il puisse y avoir les équilibres suivants:



Ceci prouve que relativement peu de molécules se combinent à l'eau, d'où la notion de  $CO_2$  libre. Sous la pression atmosphérique normale et en admettant une teneur moyenne de 0,03 % de  $CO_2$  dans l'air, la solubilité du  $CO_2$  dans l'eau pure à 25°C est de 0,5mg/L. Cependant, dans les eaux naturelles, la présence des cations alcalins et alcalino-terreux permet la formation de carbonates et de bicarbonates plus ou moins solubles, ce qui entraîne une dissolution accrue du  $CO_2$  (Michard, 2002)

### I.4.8.3. Dégazage

Si l'on élimine partiellement ou totalement un gaz X au dessus de la solution, sa pression partielle  $p_x$  diminue, l'équilibre est rompu, la solubilité diminue; l'excès de gaz doit s'éliminer: il y a dégazage. Le phénomène est d'autant plus rapide que l'on agite la solution et qu'il s'agit d'un gaz léger qui diffuse vite. Les dégazeurs sous vide comprennent souvent plusieurs étages à pression de plus en plus basses. Dans les dégazeurs thermiques, la température et la pressions choisies pour que les gaz dissous passent dans la phase vapeur et soient alors éliminés naturellement ou par pompage.

#### Exemple

Une eau saturée d'air à pression normale et à 20°C. on la dégaze partiellement en abaissant subitement la pression à 100 mm de Hg et en élevant simultanément la température à 50°C. calculer la composition (en % d'oxygène et d'azote) des bulles d'air qui se dégagent.

#### Calcul des solubilités à l'état initial:

$$P_1 = 760 \text{ mm de Hg } T_1 = 20^\circ\text{C.}$$

$$S_1O_2 = 44,9 \times 0,21 \times \left(\frac{760}{760}\right) = 9,4 \text{ mg/L.}$$

$$S_1N_2 = 19,4 \times 0,79 \times \left(\frac{760}{760}\right) = 15,3 \text{ mg/L.}$$

**Calcul des solubilités à l'état final :**

$$P_2 = 100 \text{ mm de Hg } T_1 = 50^\circ\text{C.}$$

$$S_2O_2 = 29,9 \times 0,21 \times \left(\frac{100}{760}\right) = 0,83 \text{ mg/L.}$$

$$S_2N_2 = 13,6 \times 0,79 \times \left(\frac{100}{760}\right) = 1,41 \text{ mg/L.}$$

**Concentrations des gaz dans les bulles dégagées :**

$$\Delta SO_2 = S_1O_2 - S_2O_2 = 9,4 - 0,83 = 8,57 \text{ mg/L}$$

$$\text{soit : } 8,57 / 32 = 0,27 \text{ mmol/L.}$$

$$\Delta SN_2 = S_1N_2 - S_2N_2 = 15,3 - 1,41 = 13,89 \text{ mg/L}$$

$$\text{soit : } 13,89 / 28 = 0,50 \text{ mmol/L.}$$

**Exprimées en pourcentage volumique :**

$$\%O_2 = \frac{0,27}{(0,27 + 0,50)} = 35\%$$

$$\%N_2 = \frac{0,5}{(0,27 + 0,50)} = 65\%$$

Une autre méthode de dégazage, basée sur le même principe (diminution de la pression partielle  $p_x$ ), est de faire barboter dans la solution un gaz peu soluble ou inerte (comme l'azote ou la vapeur d'eau). Cela permet d'éliminer le gaz X, même à froid dans certains cas ; en effet, la solution s'appauvrit progressivement en gaz X car la phase gazeuse d'entraînement (qui en général, circule à contre-courant) est renouvelée continuellement.

#### I.4.8.4. Influence des sels dissous

Quand l'eau contient des quantités importantes de sels, la solubilité des gaz diminue. La solubilité de l'oxygène dans l'eau pure en présence d'air saturé d'humidité est de 10,2 mg/L; la solubilité n'est plus que 9,7 mg/L pour une eau contenant 5g/L de NaCl et de 8,1 mg/L pour une eau contenant 10 g/L de NaCl. La teneur maximale de l'oxygène dans l'eau de mer est donc inférieure à celle des eaux douces à 15°C.

Pour calculer la solubilité de l'oxygène dans l'air, il faut connaître la pression barométrique, soustraire la tension de vapeur d'eau à la température considérée et calculer alors la pression partielle de l'oxygène. On utilise le plus souvent des tables ou des nomogrammes qui tiennent compte à la fois de la température, de la pression et de la salinité. Dans le cas des eaux

douces, les variations de salinité et de pression barométrique ont généralement assez peu d'influence. Attention cependant au fait que la pression atmosphérique moyenne varie avec l'altitude du lieu considéré.

### I.4.9. Diffusion

Dans le vide ou dans l'air, les gaz diffusent, se déplacent d'autant plus vite qu'ils sont plus légers (loi de Graham). Dans un liquide, la diffusion est freinée par les forces de frottement qui augmentent avec la viscosité du milieu.

La **loi de Henry** donne, dans les conditions existantes de  $T^\circ$  et de  $P$ , la concentration maximale possible d'un gaz une fois à l'équilibre atteint [ $X_{\text{dissous à l'équilibre}}$ ].

Or, l'équilibre ne s'établit pas instantanément ; la dissolution de l' $O_2$  de l'air par transfert à travers de la surface et la distribution homogène dans toute la masse d'eau considérée se fait avec une certaine vitesse, qui est proportionnelle à la différence de concentrations:

$$[X_{\text{dissous à l'équilibre}}] - [X_{\text{dissous actuel}}] \quad \text{Equation I.50}$$

Où : [ $X_{\text{dissous à l'équilibre}}$ ] : représente à chaque instant la concentration du gaz dans la solution pendant que l'équilibre s'établit.

On peut ajouter que si une augmentation de température diminue la solubilité, elle accélère la dissolution.

### I.4.10. Solutions idéales

#### I.4.10.1. Lois de Raoult

On dit que des propriétés sont colligatives, si pour des solutions que l'on peut considérer comme idéales, certaines propriétés sont proportionnelles à la quantité de chaque soluté  $X$ , à leur fraction molaire  $x_x$  par exemple.

S'il est rare qu'une solution binaire puisse être considérée comme idéale quelles que soient les proportions des deux constituants, en revanche, la plupart des solutions très diluées peuvent l'être.

Les propriétés colligatives les plus importantes d'une solution diluée se rapportent: à sa tension de vapeur (tonométrie), à son point d'ébullition, et à son point de fusion comparativement aux valeurs correspondantes pour le solvant pur. Elles sont régies par les lois de Raoult. Une autre propriété colligative particulièrement importante, la pression osmotique.

La première **loi de Raoult** indique que, pour une solution diluée d'un soluté X peu volatil dans un solvant volatil, l'abaissement de pression de vapeur  $\Delta p$  est proportionnel à la fraction molaire du soluté  $X_x$  :

$$\Delta P = P_0 \cdot x_x \quad \text{Equation I.51}$$

Avec :

$p^\circ$  : la pression de vapeur saturante du solvant pur à la température considérée.

De même, l'augmentation de la température d'ébullition et la diminution de la température de fusion de la solution sont proportionnelles à la fraction molaire du soluté, ou, ce qui revient au même pour une solution diluée, à sa molalité  $m_x$ .

$$\Delta\theta = k \cdot x_x \quad \text{Equation I.52}$$

$$\Delta\theta_{eb} = k_{eb} \cdot m_x \quad \text{Equation I.53}$$

$$\Delta\theta_f = k_f \cdot m_x \quad \text{Equation I.54}$$

Les constantes  $k$  qui interviennent dans ces lois de Raoult dépendent de la nature du solvant et des unités de concentration utilisées:

☀  $k_{eb}$  : la constante d'élévation de température d'ébullition.

☀  $k_f$  : la constante d'abaissement de température de fusion.

Pour l'eau :  $k_{eb} = 0,510$  ;  $k_f = 1,86$

### Exemple

A 20°C, la tension de vapeur d'eau est égale à 17,53 mm de Hg. Si l'on dissout 15 g de glucose (masse molaire : 180g) dans 100 g d'eau, quelle sera, à 20 °C, la pression de vapeur du mélange ?

Calculer également le point d'ébullition et le point de fusion de cette solution.

Nombre de moles de glucose :  $(15/180) = 0,083$  mole

Nombre de moles d'eau :  $100/18 = 5,56$  moles

Nombre de moles total :  $0,083 + 5,56 = 5,64$  moles

Fraction molaire du glucose :  $x_x = 0,083/5,64 = 0,015$

$\Delta P = 17,53 \times 0,015 = 0,26$  mm de Hg

$P_{vap} = 17,53 - 0,26 = 17,27$  mm de Hg

Calcul de la molalité : nombre de moles de soluté dans 1000 g d'eau :

$$m_x = \frac{0,083 \times 1000}{100} = 0,83 \text{ m}$$

$\Delta\theta_{eb} = k_{eb} \cdot m_x = 0,510 \times 0,83 \text{ m} = 0,42^\circ\text{C}$

$\Delta\theta_{eb} = 100 + 0,42 = 100,42^\circ\text{C}$

$\Delta\theta_f = k_f \cdot m_x = 1,86 \times 0,83 = 1,55^\circ\text{C}$  donc  $\theta_f = - 1,55^\circ\text{C}$

### I.4.10.2. Pression osmotique

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Si on considère un système à deux compartiments séparés par une membrane semi-sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes, l'osmose se traduit par un flux d'eau dirigée de la solution diluée vers la solution concentrée. Si on applique une pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer. Avec une pression suffisamment forte, le flux d'eau va même s'annuler: cette pression est nommée la pression osmotique  $P$ . Si on dépasse la valeur de la pression osmotique, on observe un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique: c'est le phénomène d'osmose inverse (Figure I.23).

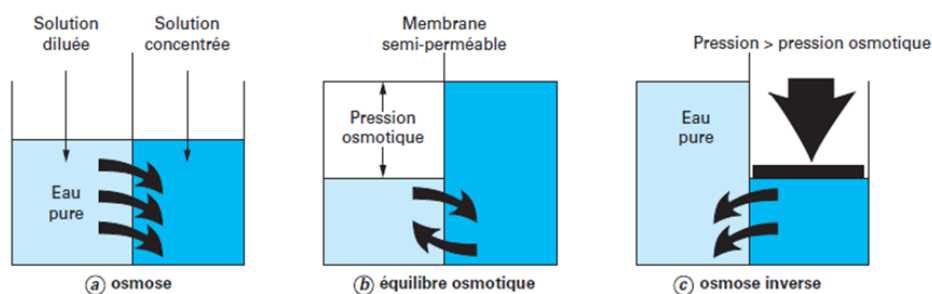


Figure I.23: Pression osmotique.

La mesure de la pression osmotique d'une solution s'effectue simplement grâce à un osmomètre (Figure I.24). La solution est enfermée dans une cellule étanche, surmontée d'un tube de faible diamètre et fermée par une paroi semi – perméable. L'appareil est immergé dans le solvant pur; celui ci vient de diluer la solution. Le niveau du liquide s'élève jusqu'à ce que la pression exercée par la colonne de liquide contrebalance la pression osmotique.

Exprimée en mm de Hg :  $\Pi = h \times (\rho_{\text{sol}} / \rho_{\text{Hg}}) = h \times \left(\frac{\rho}{13,6}\right)$  Equation I.55

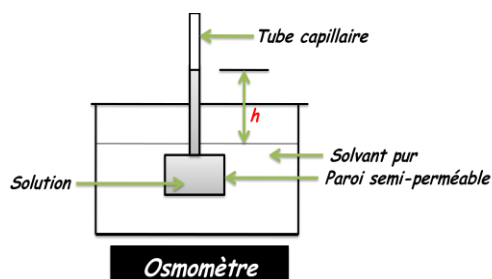


Figure I.24: Osmomètre.



*VAN'T HOFF* a montré que la pression osmotique d'une solution augmente avec sa concentration, c'est-à-dire avec le nombre de moles contenues par unité de volume ( $n/V$ ) et qu'elle augmente avec la température absolue  $T$ :

$$\Pi = k \times \left(\frac{n}{V}\right) \times T \quad \text{Equation I.56}$$

En fait, la loi analogue à celle des gaz parfaits et la constante  $k$  est égale à  $R$ : Autrement dit, une solution de concentration molaire volumique de 1 mol/L exerce à 0°C une pression osmotique  $\Pi$  de 22,4 atm égale à la pression qu'exercerait 1 mole de gaz, à la même température si elle était contenue dans un récipient de 1 litre:

$$\Pi = \frac{(nRT)}{V} = \left(\frac{1 \times 0,082 \times 273}{1}\right) = 22,4 \text{ atm} \quad \text{Equation I.57}$$

Soit  $\Pi = 2270$  kPa. Ceci correspond à la pression exercée par une colonne d'eau de 231 mètres.

### Exemple

Les concentrations molaires volumiques (mol/L) moyennes des principaux constituants de l'eau de mer sont les suivantes :

$\text{Na}^+$  : 0,480 ;  $\text{Mg}^{2+}$  : 0,055 ;  $\text{Ca}^{2+}$  : 0,0105 ;

$\text{K}^+$  : 0,005 ;  $\text{Cl}^-$  : 0,560 ;  $\text{SO}_4^{2-}$  : 0,029.

-Calculer à quelle valeur la pression exercée sur l'eau de mer doit être supérieure pour dessaler cette eau par osmose inverse, 20°C.

**Concentration totale des particules dans l'eau de mer :**

$$C = 0,480 + 0,055 + 0,0105 + 0,005 + 0,560 + 0,029 = 1,14$$

**Calcul de la pression osmotique :**

$$\Pi = \frac{(n.R.T)}{V} = C . R . T \quad \text{Equation I.58}$$

$$\Pi = 1,14 \times 0,082 \times 293 = 27,4 \text{ atm} = 2780 \text{ kPa}$$

### I.5. Phénomène d'entartrage (Rodier et al, 2009 ; Rodier et al, 2016)

L'entartrage d'un réseau correspond à la précipitation plus ou moins complète des sels de calcium et de magnésium constituant la dureté de l'eau. L'entartrage dépend de (Figure I.25):

- la nature et de la concentration en sels,
- la teneur en  $\text{CO}_2$  libre dans l'eau,
- la nature des récipients,
- Les conditions de fonctionnement.



Figure I.25: Entartrage de tuyauterie.

### I.5.1. Comportement d'une eau : équilibre calco-carbonique

Certaines eaux développent des réactions conduisant à l'entartrage, d'autres à la dissolution du carbonates de calcium (Rodier et al, 2009).

Les principaux facteurs qui influent sur le comportement de l'eau sont:

- le  $\text{CO}_2$  libre.
- le TAC.
- le pH.

Pour une concentration donnée de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , il existe une quantité de  $\text{CO}_2$  libre, dont la présence est nécessaire pour éviter la précipitation de tartre:  $\text{CO}_2$  équilibrant (Figure I.26).

Si la quantité de  $\text{CO}_2$  libre est supérieur à la quantité nécessaire à l'équilibre, cet excès sera agressif et induit à une destruction des carbonates (Rodier et al, 2009).

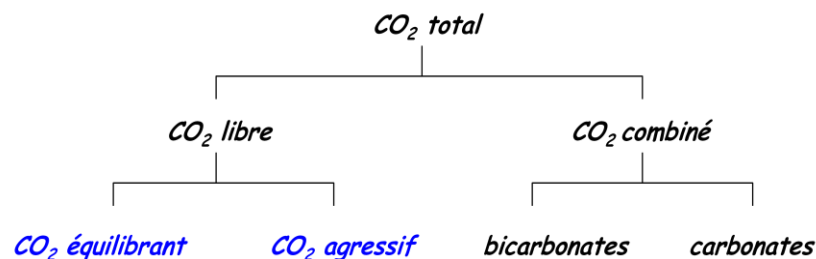
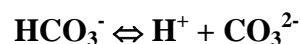
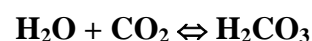


Figure I.26: Equilibre calco-carbonique.

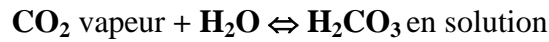
- ☒ Si  $\text{CO}_2 \text{ libre} > \text{CO}_2 \text{ équilibrant} \Rightarrow \text{CO}_2 \text{ agressif}$ : eau agressive.
- ☒ si  $\text{CO}_2 \text{ libre} < \text{CO}_2 \text{ équilibrant} \Rightarrow$  déficit en  $\text{CO}_2$  équilibrant: eau entartrante.
- ☒ si  $\text{CO}_2 \text{ libre} = \text{CO}_2 \text{ équilibrant} \Rightarrow$  eau à l'équilibre.

Équilibres de dissociation de l'acide carbonique:

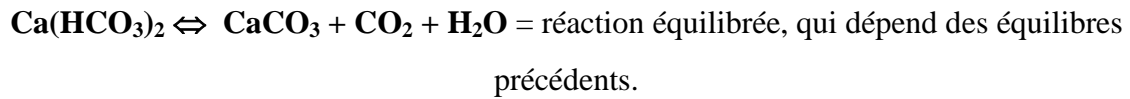


Solubilité du carbonate de calcium:  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{CaCO}_3$

Dissolution du  $\text{CO}_2$  dans l'eau:



Réaction de précipitation du carbonate de calcium:



Tous ces équilibres sont influencés par:

- ✚ le pH.
- ✚ la température.
- ✚ la concentration en  $\text{Ca}^{++}$
- ✚ le TAC.

### I.5.2. $\text{CO}_2$ dans l'eau

On trouve le  $\text{CO}_2$  sous deux formes (Figure I.27):

- Soit libre, une partie sert à maintenir les carbonates en suspension et on l'appelle « $\text{CO}_2$  équilibrant». Le  $\text{CO}_2$  excédentaire au  $\text{CO}_2$  équilibrant est appelé « $\text{CO}_2$  agressif».
- Soit combiné, pour former les molécules de carbonate et de bicarbonate.

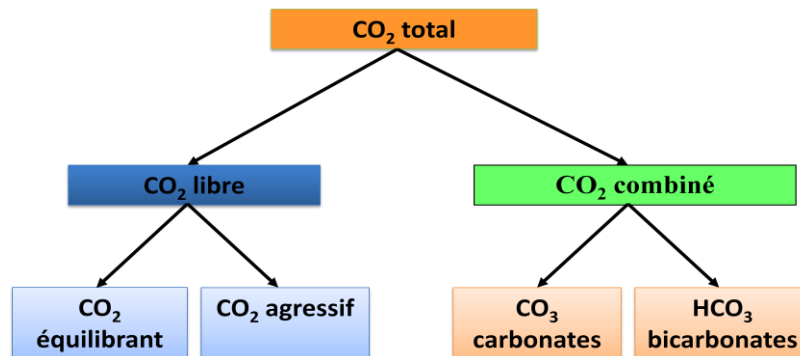
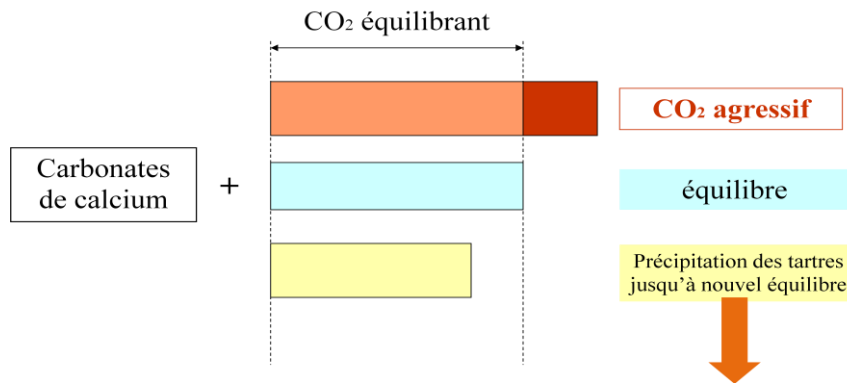


Figure I.27:  $\text{CO}_2$  dans l'eau.

### I.5.3. Équilibre calco-carbonique

L'équilibre est obtenu lorsque le  $\text{CO}_2$  libre est égal ou supérieur au  $\text{CO}_2$  équilibrant (Figure I.28). Les tartres restent alors en suspension dans l'eau. Si par dégazage dû à une montée en température ou à une baisse de pression, le  $\text{CO}_2$  libre diminue et devient inférieur au  $\text{CO}_2$  équilibrant, il y a déséquilibre calco-carbonique. Les tartres (carbonates et bicarbonates de calcium en particulier) vont précipiter. L'eau devient opaque et le phénomène d'entartrage s'enclenche (Rodier et al, 2009 ; Tardat-Henry et al, 1992).

Le phénomène d'entartrage sera plus important aux endroits les plus chauds (chaudières, échangeurs) et aux endroits où la pression est basse (dégazeurs, points de puisages, fuites).



**Figure I.28:** Équilibre calco-carbonique.

#### I.5.4. Désordres liés à l'entartrage

La précipitation de tartre et sa cristallisation sur les surfaces métalliques conduit à de nombreux désagréments d'ordre technique ou pratique (Berné et al, 1991; Rodier et al, 2016).

##### I.5.4.1. Désordres techniques

Le tartre réduit la section utile des conduites et peut même les obstruer. Ceci va modifier les pertes de charges et donc les débits. Le tartre est très mauvais conducteur ( $0,7 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{K}$ ), il réduit le rendement des échangeurs et provoque une surconsommation énergétique importante.

**Amorce de corrosion sous dépôt de tartre:** le tartre n'est pas imperméable à l'eau et ne protège pas le métal des attaques corrosives.

**Blocage de robinetterie qui se met à goutter:** les tartres carbonatés provoquent un durcissement des joints d'étanchéité qui deviennent cassants.

**Blocage des organes de réglage et de sécurité:** vanne thermostatique, groupe de sécurité, soupape...L'entartrage des surfaces métalliques contribue à la dégradation des matériaux et réduit leur longévité. Il ne participe pas à la protection contre la corrosion.

##### I.5.4.2. Désordres pratiques (Berné et al, 1991)

L'emploi d'une eau dure dans les tâches domestiques crée des difficultés telles que:

- ▣ L'allongement du temps de cuisson de certains aliments (légumes secs),
- ▣ Modification du goût des boissons chaudes (café, thé),

▣ Consommation accrue de savons et de détergents et l'attaque des fibres textiles.

En conclusion, le phénomène d'entartrage est lié à la présence de calcium et/ou de magnésium dans l'eau et provoque des difficultés dans certains emplois, industriels ou domestique de l'eau brute (Rodier et al, 2016).

### I.6. Phénomène de corrosion

La corrosion répond à une loi naturelle permettant aux métaux de revenir à leur forme de composés chimiques. Dans la nature, le fer n'existe pas sous forme Fe, mais sous forme d'oxydes Fe<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, c'est lors de sa transformation en fer industriel ou en acier qu'il perd son oxygène pour devenir du fer métal Fe. Par la suite, la nature et particulièrement l'eau reconvertit le fer métal en oxydes (rouille). En pratique, dans les installations hydrauliques, la corrosion correspond à une dégradation du métal dans l'eau (Berné et al, 1991). Cette attaque se déroule généralement en trois étapes:

- ➡ La phase d'initiation,
- ➡ La phase d'activation,
- ➡ La perforation.

En fait, si l'on plonge dans de l'eau une barre de fer, le fer a tendance à s'ioniser en ions ferreux qui ont eux-mêmes tendance à passer en solution dans l'eau.



Il se forme alors progressivement, à l'interface fer-eau un nuage d'ions positifs dans la phase liquide et un nuage d'électrons négatifs dans le métal. Il se passe alors un processus électrochimique avec l'oxygène et l'hydrogène contenus dans l'eau pour former une barrière physique d'hydroxydes qui conduit à un blocage de la dissolution du métal. Cette étape correspond à la polarisation du site de corrosion qui en théorie est atteinte rapidement et permet de stopper la dissolution du métal dans l'eau. Mais de nombreux facteurs empêchent d'obtenir cette situation d'équilibre et dépolarisent le site de corrosion (Berné et al, 1991) (Figure 1.29).



**Figure I.29:** Corrosion des tuyauteries.

Les facteurs courants de dépolarisation du site sont:

- ✘ Un pH trop bas (suite à une augmentation de température par exemple) qui augmente la concentration d'ions  $H^+$  qui vont réagir avec les hydroxydes  $OH^-$  pour reformer de l'eau et rompre ainsi la barrière physique hydroxydes.
- ✘ Une vitesse d'écoulement d'eau trop importante provoque un balayage de la surface métallique et par conséquent un entraînement de la barrière physique.

## **I.6.1. Différents types de corrosion**

### **I.6.1.1. Corrosion directe par l'oxygène dissous**

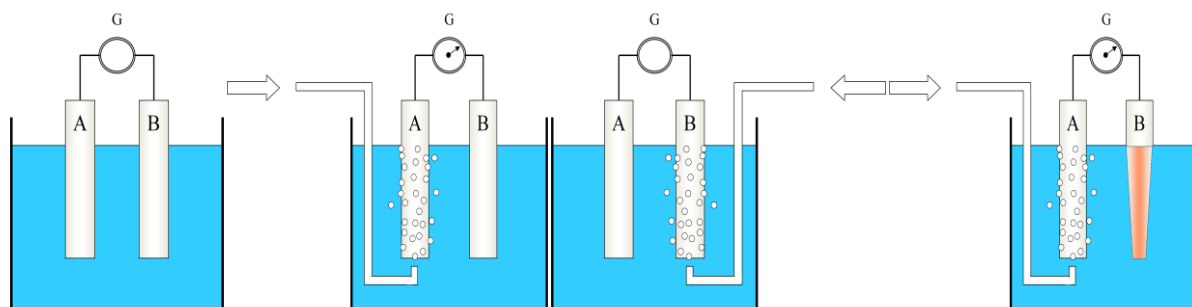
L'un des facteurs essentiels au développement d'une attaque corrosive est la présence d'oxygène dans l'eau. La corrosion par l'oxygène dissous se traduit par des piqûres plus ou moins profondes du métal. La surface du métal est recouverte d'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$  qui en présence d'oxygène se transforme en hydroxyde ferrique  $Fe(OH)_3$  insoluble dans l'eau. L'hydroxyde ferrique vient recouvrir l'hydroxyde ferreux et l'ensemble donne un dépôt en forme de champignon. Le dépôt est poreux et n'arrête pas le processus de corrosion. Au contraire, il se produit une activation de la corrosion sous le champignon d'hydroxyde et le creusement de la piqûre de corrosion (Berné et al, 1991).

### **I.6.1.2. Corrosion indirecte par aération différentielle**

L'expérience d'Evans montre que si l'on plonge deux barres d'un même métal dans de l'eau et que si l'on fait barboter de l'oxygène sur l'une des barres, un courant s'établit entre les deux barres et que la barre non oxygénée se corrode. L'oxygénation modifie le potentiel d'un métal, si un même métal est soumis à une oxygénation différente sur deux points distincts, il s'en suit la création d'un courant et la corrosion du point le moins oxygéné. Cette corrosion, très courante, est nommée corrosion par aération différentielle (Berné et al, 1991).

#### **I.6.1.2.1. Expérience d'Evans**

Deux plaques A et B d'un même métal sont plongées dans de l'eau et reliées aux bornes d'un galvanomètre G. Aucun courant électrique ne circule entre A et B (Figure I.30). On fait barboter de l'oxygène sous la plaque A. Le galvanomètre indique un passage de courant de A vers B. A est cathode, B est anode. On fait barboter de l'oxygène sous la plaque B. Le galvanomètre indique un passage de courant de B vers A. A est devenue anode et B cathode.



**Figure I.30:** Expérience d'Evans.

On inverse à nouveau le barbotage d'oxygène. Le courant électrique s'inverse de nouveau. Si l'on prolonge l'expérience on voit que la plaque B se corrode. Corrosion indirecte par aération différentielle. Cette situation d'aération différentielle peut se présenter entre deux points d'un même métal à des températures différentes.

- Lorsque la surface métallique est recouverte d'un dépôt (dépôt discontinu de tartre, dépôt de sable...)
- Lorsque le métal est recouvert par de l'eau stagnante s'appauvrissant en  $O_2$  à côté de zones où l'eau est mieux renouvelée.
- Lorsque localement s'opèrent des dégazages et que des bulles d'oxygène s'accrochent à la surface métallique.

### I.6.1.3. Corrosion galvanique

Cette corrosion résulte de la formation de couples galvaniques dans un milieu aqueux qui joue le rôle d'électrolyte, d'autant plus actif qu'il sera chargé en sels ionisant et en gaz dissous. Lorsque deux métaux de nature différente sont mis en présence dans un même milieu électrolytique, le métal ayant le potentiel le plus faible (dans l'échelle de Nernst) devient anode et se corrode, alors que celui qui a le potentiel le plus fort devient cathode et ne se corrode pas. Ils s'établit une différence de potentiel entre les deux métaux permettant à la pile de corrosion de fonctionner d'autant plus intensément que les métaux sont éloignés dans l'échelle de Nernst et que la conductivité de l'eau est forte.

### I.6.1.4. Corrosion des tuyauteries

Les tuyauteries, dont le matériau constitutif le plus répandu est l'acier non allié, sont particulièrement exposées au risque de corrosion, du fait, soit de leur environnement, soit de leur fonction comme le transport de fluides corrosifs (Tableau I.15).

**Tableau I.15:** Corrosion des tuyauteries.

<b>Fer noir</b>	Important sans protection
<b>Acier galvanisé</b>	Faible à froid $t < 25\text{ °C}$ Important à chaud $t > 65\text{ °C}$
<b>Cuivre</b>	Très faible sauf $\text{CO}_2$ en excès et présence d'ammoniac
<b>Fonte</b>	Sans conséquence (importante épaisseur)
<b>Alliage léger</b>	Très faible pour $\text{pH} < 7,5$ Important pour $\text{pH}$ alcalin
<b>Acier inox</b>	Très faible sauf eau riche en chlorures
<b>Bronze</b>	Faible
<b>P.V.C.</b>	Nul

Ces facteurs peuvent provoquer la rupture de capacités sous pression, de fuite de liquides corrosifs, la contamination de fluides dans les industries alimentaires ou pharmaceutiques. Récemment et grâce à l'expérience d'Evans, des techniques d'anticorrosion ont été développées, basées sur des phénomènes physicochimiques, qui ont permis de réduire au maximum les risques et par conséquent, l'importance économique des dommages constatés

#### I.6.1.5. Facteurs généraux de corrosion

De nombreux paramètres favorisent ou aggravent la corrosion:

- Corrosion par le  $\text{CO}_2$  agressif qui empêche la formation du film protecteur naturel.
- Corrosion par les chlorures qui rendent les couches d'oxyde de fer (rouille) beaucoup plus perméables à l'eau.
- Corrosion par les produits caustiques se concentrant dans les fêlures existant à la surface du métal.
- Corrosion par des organismes vivants (bactéries de la corrosion).
- Corrosion par érosion et cavitation correspondant à une destruction mécanique de la surface métallique.

Influence de la vitesse de circulation de l'eau: trop faible elle favorise la corrosion sous dépôt, trop élevée elle détruit les dépôts protecteurs et peut engendrer une aération différentielle.

- L'influence de la température : la vitesse de corrosion augmente avec la température de l'eau.
- L'influence de la bonne utilisation des métaux: Jusqu'à  $60\text{ °C}$  le potentiel du fer est supérieur à celui du Zinc mais pour une température supérieure et en présence d'une eau



saturée en oxygène et contenant des ions nitrate et sodium, on constate une inversion de polarité qui conduit à la disparition de la galvanisation et à la perforation du tube.

#### I.6.1.6. Perforation et vitesse de corrosion

L'aboutissement de toute attaque corrosive sera la perforation du matériau qui interviendra à plus ou moins brève échéance selon:

- La vitesse de corrosion,
- La nature de la corrosion,
- L'épaisseur de la paroi métallique attaquée.

La vitesse de corrosion augmente avec température qui diminue la viscosité et accélère la diffusion de l'O<sub>2</sub>. La vitesse de corrosion augmente si la surface cathodique est supérieure à la surface anodique.

#### I.6.1.7. Développement d'organismes vivants

En règle générale, les eaux de distribution publique sont désinfectées et donc exemptes d'organismes vivants. Les micro-organismes prolifèrent essentiellement dans les circuits industriels (chauffage, refroidissement...) lorsque les conditions favorables à leur développement sont réunies (température, aération, stagnation de l'eau, lumière...). L'accumulation de micro organismes peut conduire à une corrosion bactérienne et au colmatage des réseaux hydrauliques et des échangeurs thermiques. La prévision des désordres nécessite la connaissance parfaite de la composition physico-chimique de l'eau alimentant le circuit (Berné et al, 1991). Les micro-organismes peuvent être:

**-Bactéries (Tableau I.16):**

**Tableau I.16: Bactéries.**

Micro-organisme	Type de problème
Génératrice de « <i>Slime</i> »	Formation de boues, entravant le débit d'eau et favorisant la croissance des autres organismes.
Bactéries sporulées	Généralement inertes
Bactéries ferrugineuses	Oxydation et déposition du fer en le transformant de soluble en insoluble
Bactéries nitrifiantes	Produisent de l'acide nitrique et peuvent provoquer d'importantes corrosions
Bactéries sulfato-réductrices	Produisent des sulfures et provoquent des corrosions localisées importantes
Bactéries anaérobies corrosives	Créent des zones localisées très corrosives libérant des produits corrosifs

-**Algues** : ils sont utilisés pour les débouchages de tubulures et des agglomérats denses dans les réservoirs. Ils se développent à des températures de l'eau comprises entre 20 et 30 °C dans des milieux riches en éléments nutritifs (phosphates, matières organiques) et exposés à la lumière solaire.

-**Champignons**: ils sont utilisés contre la dégradation du bois et des tâches. Ils se développent dans les eaux froides inférieure à 30 °C contenant des éléments nutritifs, pH légèrement acide, avec ou sans lumière.

-**Micro organismes évolués (Moules, coquillages...)**: ils sont utilisés contre les bouchages des conduites. Ils se développent dans les eaux froides riches en éléments nutritifs (plancton, matière organique).

-**Protozoaires** : ils sont utilisés contre les signes d'une désinfection insuffisante. Ils se développent dans les milieux contaminés par les bactéries (Figure I.31).

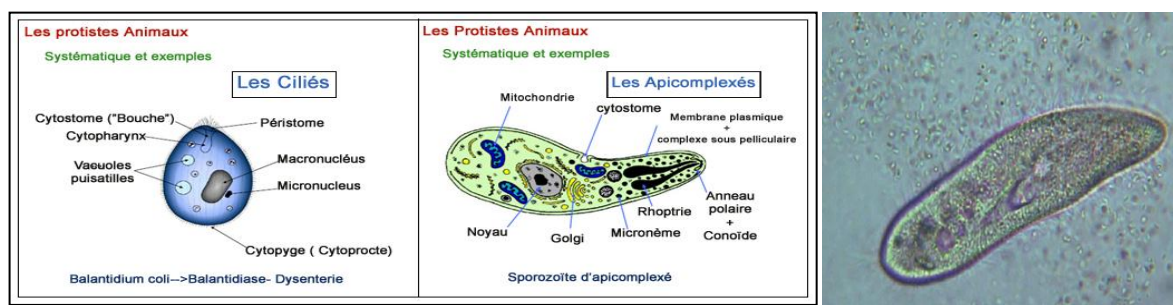


Figure I.31: Protozoaires

## I.6.2. Formation des tartres

### I.6.2.1. Principaux éléments générateurs de tartres

Les éléments générateurs de tartres sont généralement des sels minéraux peu solubles ou instables tels que:

#### I.6.2.1.1. Bicarbonates alcalino-terreux de calcium et de magnésium

Ils sont instables et peuvent facilement se décomposer en donnant du CO<sub>2</sub> et des carbonates qui sont très peu solubles dans l'eau et apparaissent sous forme solide qui précipite. On obtient des tartres carbonatés qui sont adhérents et isolants thermiques. On élimine ces tartres par voie mécanique (fraisage, brossage) ou par voie chimique (ces tartres sont totalement solubles dans l'acide chlorhydrique) (Pétard, 1993). On peut prévoir la tendance d'une eau à former ces tartres en connaissant, entre autre son TH et son TAC (Berné et al, 1991).

### I.6.2.1.2. Sulfate de calcium (Pétard, 1993)

Contrairement à la majorité des sels minéraux, la solubilité du sulfate de calcium décroît au fur et à mesure que la température s'élève. Dans les eaux naturelles, la concentration est souvent faible et inférieure à la limite de solubilité du sulfate de calcium. Cependant si l'eau s'évapore, par exemple, cette limite de solubilité peut être atteinte. Ce sel forme alors un «tartre sulfaté» très dur, très adhérent et très bon isolant thermique. Les tartres sulfatés ne peuvent que très difficilement être éliminés par voie chimique. On peut prévoir la tendance d'une eau à former ces tartres en connaissant son TH et son titre en sulfates  $\text{TSO}_4$ .

### I.6.2.1.3. Silice

De même que les carbonates et les sulfates de calcium, la silice peut précipiter dans certaines conditions (TAC faible, concentration et température élevées) et donner naissance à de « tartres siliceux » excessivement durs, ayant parfois un aspect vitreux, très adhérents. L'élimination des tartres siliceux ne peut se faire par voie chimique et ne peut se faire que par moletage (Berné et al, 1991; Pétard, 1993).

### I.6.2.1.4. Fer

Par oxydation à l'air ou à l'oxygène dissous, le fer se transforme en oxydes qui peuvent se rassembler à certains points de circulation moindre et former des dépôts friables, peu adhérents, éliminables par voie mécanique ou chimique (Pétard, 1993; Rodier et al, 2009).

### I.6.2.2. Protection contre la formation des tartres (Berné et al, 1991)

La protection contre la formation des tartres sera fonction de la nature du tartre dont on veut éviter la formation.

Quelque soit le type de tartre, il existe trois procédés généraux:

- Le maintien de la concentration à de leur limite de solubilité,
- L'épuration qui consiste à éliminer de l'eau les éléments générateurs de tartres,
- Le conditionnement qui consiste à additionner à l'eau un réactif qui maintient en dispersion les produits devenus insolubles et qui précipitent, s'opposant ainsi à leur rassemblement en dépôts incrustants, ou bien, qui modifie la composition de l'eau de telle façon que les générateurs de tartres ne peuvent plus précipiter.

**Protection contre les tartres carbonatés :** Puisque ces tartres ont pour origine les carbonates d'une part et le calcium d'autre part (Figure I.32).



**Figure I.32:** Tartres carbonaté

on pourra éliminer de l'eau:

- ✚ **Tous les carbonates**, c'est la décarbonatation qui peut se faire par addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique,
- ✚ **Toute la dureté**, c'est l'adoucissement par permutation sodique,
- ✚ **La dureté carbonaté**, c'est une décarbonatation qui est effectuée soit sur une résine échangeuse d'ion qui fixe les carbonates, soit par addition de chaux (décarbonatation à la chaux).

**Protection contre les tartres sulfatés :** Il est possible pour éviter la formation de tartres sulfatés d'éliminer de l'eau:

- **Soit toute la dureté**, c'est l'adoucissement par permutation sodique,
- **Soit les sulfates**, par déminéralisation totale.

**Protection contre les tartres siliceux :** On assurera une protection contre la formation des tartres siliceux en éliminant la silice par échangeurs d'ions ou à l'aide d'aluminate de soude et de sulfate de magnésium (Figure I.33).



**Figure I.33:** Tartres siliceux.

---

## Chapitre II :

## Chimie des eaux usées

---

## Chapitre II

### Chimie des eaux usées

#### II.1.Introduction

Les eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine (Rejsek, 2002). En fait, une eau usée est un mélange de substances polluantes dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. En effet, ces polluants dégradent certaines propriétés d'eau et par conséquent ils le rend impropre a sa consommation (Couzllard et al, 1990).

On peut classer comme eaux usées, les eaux d'origine urbaines constituées par des eaux ménagères et les eaux de vannes chargées d'urines; toute cette masse d'effluents est plus ou moins diluée par les eaux de lavage de la voirie et les eaux pluviales. Peuvent s'y ajouter suivant les cas des eaux d'origine industrielle et agricole.

#### II.2. Généralités

##### II.2.1. Conductivité

La conductivité est la capacité d'une solution, d'un métal ou d'un gaz, autrement dit de tous les matériaux, à faire passer un courant électrique. Dans une solution, ce sont les anions et les cations qui transportent le courant alors que dans un métal ce sont les électrons (Pétard, 1993) (Figure II.1).

Un certain nombre de facteurs entre en jeu pour qu'une solution conduise l'électricité:

- ✚ La concentration,
- ✚ La mobilité des ions,
- ✚ La valence des ions,
- ✚ La température.



**Figure II.1:** Conductimètre.

Chaque substance possède un certain degré de conductivité. Pour les solutions aqueuses, le niveau de la force ionique s'étend des très faibles conductivités pour les eaux ultra pures jusqu'aux très fortes conductivités pour des échantillons chimiques concentrés (Rodier et al, 2009).

### II.2.1.1. Mesurer de la conductivité

La conductivité se mesure en appliquant un courant électrique alternatif (I) à deux électrodes immergées dans une solution et en mesurant la tension (V) qui en résulte (Figure II.2). Lors de cette expérience, les cations migrent en direction de l'électrode négative, les anions se dirigent vers l'électrode positive et la solution se comporte comme un conducteur électrique (Rodier et al, 2009).

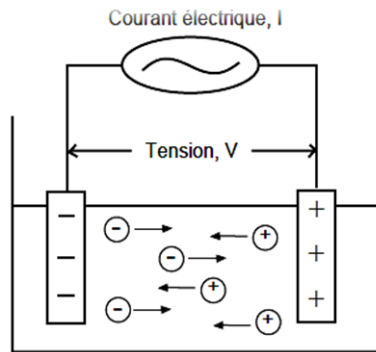


Figure II.2: Migration des ions en solution.

### II.2.2. Résistance

La résistance d'une solution R se calcule à partir de la **loi d'Ohm**:

$$V = R \times I \quad \text{Equation II.1}$$

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Equation II.2}$$

Avec :

V = la tension (volts).

I = le courant (ampères).

R = la résistance de la solution (ohms).

### II.2.3. Conductance

La conductance (G) est définie comme étant l'inverse de la résistance électrique (R) d'une solution entre deux électrodes.

$$G = 1/R \text{ (S)} \quad \text{Equation II.3}$$

Dans la pratique, les conductimètres mesurent la conductance et affichent la conductivité après avoir effectué les opérations de conversion.

La constante de cellule: c'est le rapport de la distance (d) entre les électrodes sur la surface des électrodes (a)

$$K = d/a \quad \text{Equation II.4}$$

Avec : K = la constante de cellule (cm<sup>-1</sup>).

$a$  = la surface réelle des électrodes ( $\text{cm}^2$ ).

$d$  = la distance entre les électrodes (cm).

### II.2.3.1. Conductivité

L'électricité est un flot d'électrons. Ceci indique que les ions en solution sont en mesure de conduire l'électricité. La conductivité est la capacité d'une solution à faire passer du courant. La conductivité d'un échantillon varie avec la température (Pétard, 1993; Tardat-Henry et al, 1992).

$$\kappa = G \cdot K \quad \text{Equation II.5}$$

Avec :

$\kappa$  = la conductivité (S/cm).

$G$  = la conductance (S).

$K$  = la constante de cellule ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$$G = 1/R \quad \text{Equation II.6}$$

### II.2.3.2. Résistivité

La résistivité est l'inverse de la conductivité et s'exprime en ohm·cm. Dans les mesures sur des eaux ultra pures où la valeur de la conductivité est extrêmement faible, on préférera utiliser la résistivité.

**-Etalonnage:** sert à déterminer la constante de cellule, qui est nécessaire pour convertir la valeur de conductance d'un échantillon en conductivité.

**-Etalon de conductivité:** une solution de conductivité connue est utilisée pour étalonner la chaîne de mesure de conductivité.

**-Température de référence:** pour être comparables entre elles, les mesures de conductivité sont souvent ramenées à une température spécifique, en général 20 °C ou 25 °C.

**-Correction automatique de la température:** il s'agit d'un algorithme qui va automatiquement calculer la conductivité d'un échantillon à une température de référence.

### II.2.3.3. Mesures de conductivité

La conductivité est une mesure qui permet de détecter la présence d'ions en solution (Figure II.3) mais n'est pas du tout une méthode sélective. Les applications de la conductivité englobent par exemple tout ce qui concerne la surveillance de la pureté de l'eau, l'eau potable et la qualité des eaux de fabrication. C'est également un moyen rapide et économique de déterminer la force ionique d'une solution (Pétard, 1993).





**Figure II.3:** Conductimètre.

La conductivité Kappa ( $\kappa$ ) se calcule en utilisant la conductance (G) et la constante de cellule (K).

$$\kappa = G \cdot K \text{ (S/cm)} \quad \text{Equation II.7}$$

#### II.2.3.4. Mesures de résistivité

Les mesures de résistivité constituent un moyen fiable pour vérifier la qualité ionique d'une eau, particulièrement pour les eaux ultra pures et plus généralement lorsqu'on préfère utiliser la valeur de résistivité plutôt que celle de conductivité, par exemple lorsqu'on vérifie la contamination en eau dans des solvants organiques.

La résistivité d'une solution se calcule à partir de la conductance (G) compensée par la résistance du câble, la capacitance du câble et la constante de la cellule utilisée.

La résistivité ( $\rho$ ) s'exprime selon l'équation :

$$\rho = 1/\kappa \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)} \quad \text{Equation II.8}$$

#### II.2.4. TDS

Le TDS (*Total Dissolved Solids*) correspond à la masse de la totalité des cations, des anions et toutes autres espèces non dissociées présentes dans un litre de solution aqueuse.

La méthode normalisée pour déterminer le TDS consiste à faire évaporer une quantité connue d'un échantillon d'eau en le chauffant à 180 °C. Il suffit ensuite de peser le résidu de solides obtenu. Bien sûr, toutes ces opérations sont réalisées dans des conditions rigoureuses. L'exactitude de la méthode normalisée dépend de la nature des espèces dissoutes. La méthode TDS intégrée dans les conductimètres offre un moyen facile et rapide de déterminer le TDS en se basant sur une mesure de conductivité et en utilisant un facteur de conversion pour exprimer le résultat TDS.

La mesure de TDS permet de connaître la quantité totale de matières organiques et inorganiques dissoutes dans l'eau par une méthode simple et fiable.

Afin de déterminer le facteur TDS, on effectue un étalonnage en utilisant un étalon de TDS connu (ETA). Le facteur TDS est calculé à partir de l'équation:

$$\text{Facteur TDS} = \frac{\text{TDS (ETA)}}{K_{18(ETA)}} \quad \text{Equation II.9}$$

TDS (ETA) est exprimé en mg/l.

$K_{18}$  (ETA): la conductivité de l'étalon ramenée à 18°C (en  $\mu\text{S/cm}$ ).

**-Calcul du TDS de l'échantillon :** la conductivité de l'échantillon est mesurée à la température de l'échantillon (entre 0 et 99 °C) et ramenée à 18 °C. Le TDS de l'échantillon, TDS (ECH), est calculé à partir de la conductivité à 18°C de l'échantillon,  $K_{18}$  (ECH).

$$\text{TDS (ECH) (en mg/l)} = \text{facteur TDS } K_{18} \text{ (ECH)} \quad \text{Equation II.10}$$

Les valeurs de TDS comprises entre 4 et 20000 mg/l peuvent être affichées.

### II.2.5. Résidu sec filtrable

Les formules empiriques relient la conductivité d'une eau naturelle à son résidu sec filtrable et à sa force ionique (Rodier et al, 2016).

$$\mu = K \times 1,65 \cdot 10^{-5}$$

$$0,55 \leq (\text{Résidu Sec Filtrable} / \kappa) \leq 0,7 \quad \text{Equation II.11}$$

Dans ces formules, la conductivité est exprimée en  $\mu\text{S/cm}$  et le résidu sec filtrable en mg/L.

L'eau de Saida a une conductivité moyenne de 310  $\mu\text{S/cm}$ , estimer la force ionique ( $\mu$ ) et le résidu sec filtrable (RSF) de cette eau.

#### Exercice:

L'analyse d'une eau de puits donne les résultats suivants en (mg/L)

$\text{Ca}^{2+} = 178$ ;  $\text{Mg}^{2+} = 54$ ;  $\text{K}^+ = 15,3$ ;  $\text{Na}^+ = 29,71$ ;  $\text{Cl}^- = 71,56$ ;  $\text{SO}_4^{2-} = 254$ ;  $\text{NO}_3^- = 35,15$ ;  $\text{NO}_2^- = 1,33$ ;  $\text{SiO}_3^- = 9,19$ ;  $\text{HCO}_3^- = 426$ .

- Calculer la conductivité et la force ionique
- Calculer le résidu sec filtrable RSF par deux méthodes
- Calculer les différentes alcalinités en meq/L, en mg/L de  $\text{CaCO}_3$
- Donner la valeur approximative du pH
- Calculer les différentes durtés existantes en meq/L en mg/L de  $\text{CaCO}_3$

Données : Ca : 40,1 ; Mg : 24,3 ; K : 39,1 ; Na : 23 ; S : 32,1 ; F : 19 ; Cl : 35,5 ; C : 12 ; H : 1 ; O : 16 ; N : 14 ; Si : 28,1

### II.2.6. Matières en suspension totale

La teneur et la composition minérale ou organique des matières en suspension dans les eaux sont très variables. Cependant des teneurs élevées en MEST peuvent empêcher la pénétration de la

lumière, diminuer l'oxygène dissous et limiter alors le développement de la vie aquatique et créer des déséquilibres entre diverses espèces. Elles peuvent être responsables de l'asphyxie des poissons par colmatage des branchies (Rodier et al, 2016). Elles peuvent aussi interférer sur la qualité d'une eau par des phénomènes d'adsorption notamment de certains éléments toxiques, et de ce fait être une voie de pénétration de toxiques plus ou moins concentrés dans l'organisme. Ainsi on comprend mieux pourquoi les MEST rentrent systématiquement en compte dans un bilan de pollution.

Ces analyses des MEST permettent donc de connaître la quantité de matière non dissoutes quelles soient organiques ou minérales, présentes dans un échantillon. Cette analyse consiste à faire passer sur une membrane filtrante qui aura été préalablement pesée  $P_1$ , une quantité connue d'effluent à analyser. Après passage à l'étuve à  $105^{\circ}\text{C}$ , la membrane est à nouveau pesée  $P_2$ . La différence entre  $P_2$  et  $P_1$  représentera la quantité de matières retenues sur la membrane filtrante, puis séchée lors du séjour en étuve ; se sont les MEST, elles s'expriment en mg/l. Sur une eau domestique, les teneurs de matières en suspension sont normalement de 200 mg/l (Bouquiaux et al, 1953).

#### II.2.6.1. Matières volatiles en suspension

Masse de matières particulaires organiques obtenues par différence entre les MES et leurs résidus secs après passage au four à  $550^{\circ}\text{C}$ ; expression des résultats en mg/L ou en pour cent des MES.

#### II.2.7. Turbidité

La turbidité est une caractéristique optique de l'eau, à savoir sa capacité à diffuser ou absorber la lumière incidente. La turbidité est donc un des facteurs de la couleur de l'eau. La turbidité est due à la présence dans l'eau de particules en suspension minérales ou organiques, vivantes ou détritiques. Ainsi, plus une eau est chargée en biomasse phytoplanctonique ou en particules sédimentaires, plus elle est turbide (Mizier, 2005 ; Tardat-Henry et al, 1992).

Les conséquences de la turbidité concernent la pénétration de la lumière et Les ultra-violets dans l'eau, et donc la photosynthèse et le développement des bactéries. Par ailleurs, la couleur de l'eau affecte aussi sa température et donc sa teneur en oxygène, son évaporation et sa salinité. La turbidité est déterminée par l'appareil de turbidimètre (Figure II. 4).



Figure II.4: Turbidimètre.

### II.2.7.1. Domaine d'application

Cette méthode est utilisée pour la détermination de la turbidité dans les eaux souterraines, les eaux usées, les eaux de surface et l'eau potable (Figure II.5). Le domaine d'application se situe entre 0,1 et 1000 unités de turbidité néphélométrique (UTN) mais peut être prolongé jusqu'à 7500 UTN en modifiant l'étalonnage.

La turbidité est un indice de la présence de particules en suspension dans l'eau. Elle est déterminée à l'aide d'un néphélomètre. Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension avec d'un angle de 90° par rapport au faisceau de lumière incident (Mizier, 2005).



**Figure II.5:** Mesure de la turbidité.

#### ➡ Interférences

Les interférences connues sont la présence de bulles d'air, de graisse, d'huile ou une coloration intense. La présence de bulles d'air peut être corrigée en ajoutant une goutte d'agent mouillant dans la cellule avant d'introduire l'échantillon. L'interférence causée par la couleur peut être minimisée par une dilution appropriée. L'huile ou les graisses sont écumées avant d'effectuer la détermination.

#### ➡ Prélèvement et conservation

Prélever un échantillon représentatif (environ 125 ml) dans un contenant de plastique ou de verre et le conserver à environ 4°C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 48 heures.

#### ➡ Préparation du matériel

Les cuvettes doivent être propres et exemptes de dépôt, de tache, de buée ou de marque susceptibles d'affecter le faisceau lumineux. Après usage, les cuvettes sont rincées à plusieurs reprises avec de l'eau chaude et déminéralisée. Elles sont ensuite placées dans un support de façon à permettre à l'eau de s'écouler et au tube de sécher. Les étalons sont contenus dans des cuvettes scellées. Ils ne nécessitent aucun entretien particulier sauf le remplacement à la date d'expiration.

#### ➡ Dosage

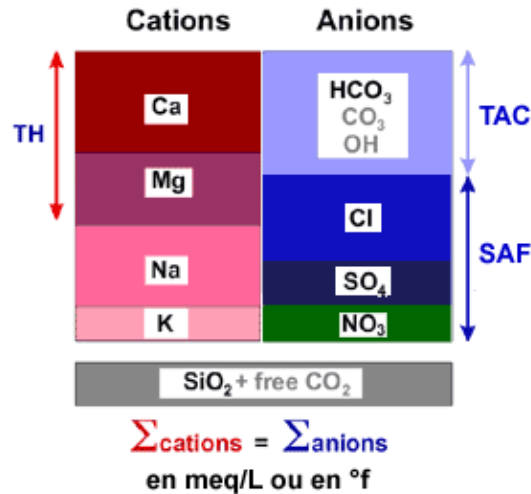
✓ Pour démarrer l'appareil:

- Fermer le capot.

- Mettre appareil sous tension.
  - Laisser préchauffer l'appareil environ 60 minutes, choisir le mode ratio.
  - Procéder à l'étalonnage, si nécessaire, en suivant les instructions de l'annexe 1 ou celles décrites dans le manuel d'opération. L'étalonnage doit être fait une fois par mois.
  - Vérifier l'étalonnage avant chaque série de mesures avec des étalons de formazine de 20 et de 200 UTN et noter le résultat sur la feuille de travail.
- ✓ Agiter l'échantillon et remplir dans une cuvette jusqu'au trait (environ 30 ml) en prenant soin de manipuler la cuvette par la partie supérieure.
  - ✓ Boucher la cuvette.
  - ✓ Procéder de la même manière avec les échantillons de contrôle.
  - ✓ Placer la cuvette dans le puit de mesure et fermer le capot.
  - ✓ Lire lorsque le signal est stable et noter le résultat.

### II.2.8. Cations majeurs

**Ca:** cation le plus abondant dans les eaux continentales. Présent dans tous les types de lithologie, mais prédomine dans les aquifères carbonatés (calcaires) (Figure II.6). Le calcium est également très abondant dans les aquifères gypsifères (Rodier et al, 2009).



**Figure II.6:** Cations et anions majeurs.

**Mg:** Mg libéré par interaction avec des roches ignées (minéraux ferromagnésiens comme l'olivine, le pyroxène, l'amphibole, et les micas noirs), roches d'altération (chlorite, serpentine), carbonates (dizaines de mg/l voir plus), évaporites (centaines de mg/l à quelques g/l) (Figure II.6).

**Na:** Principalement présent dans les roches ignées (feldspaths) et les roches sédimentaires. Sa concentration dans les eaux naturelles très variable :

**1 mg/l dans certaines eaux de pluie > 100 000 mg/l dans des saumures.**

**K:** Principalement présent dans les roches ignées et dans les argiles (orthose, micas, feldspathoïdes), certains dépôts évaporitiques très solubles comme la potasse [KCl]. Abondant mais peu concentré dans les eaux naturelles (difficulté de mobilisation de l'ion K<sup>+</sup>). K se trouve dans les eaux souterraines, sa concentration est généralement inférieure à 10 mg/l (Figure II.6).

D'autres cations peuvent être présents dans l'eau mais généralement à des teneurs beaucoup plus faibles (Fe<sup>++</sup>/Mn<sup>++</sup>).

D'autres cations existent dans l'eau sous forme de traces : cuivre, zinc, cadmium, chrome, mercure, plomb, sélénium et nickel.

### II.2.9. Anions Majeurs

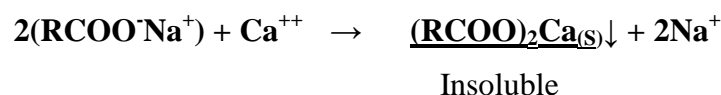
**Cl:** L'eau contient presque toujours des chlorures, mais en proportion très variable. Ainsi, les eaux provenant des régions granitiques sont pauvres en chlorures, alors que celles des régions sédimentaires en contiennent davantage (Figure II.6). D'ailleurs, la teneur en chlorures augmente généralement avec le degré de minéralisation d'une eau. Certaines eaux souterraines sont très saumâtres. L'eau de mer contient environ 20.000mg de chlorures par litre (Rodier et al, 2009).

**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:** Les eaux naturelles contiennent pratiquement toujours des sulfates en proportions très variables (Figure II.6). Leur présence résulte de la légère solubilité du sulfate de calcium des roches gypseuses et de l'oxydation des sulfures répandus dans les roches. Les eaux traitées au sulfate d'aluminium sont, par là même, enrichies en sulfates. On peut vérifier les quantités de sulfate d'aluminium ajoutées lors du traitement en mesurant la teneur en sulfates avant et après traitement. Enfin, les eaux usées contiennent souvent des sulfates divers ainsi que de l'acide sulfurique.

D'autres anions existent dans l'eau on peut les citer : silice, nitrites, nitrates, phosphates, fluorures...

### II.2.10. Dureté, origine et conséquences

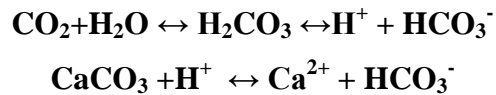
Ce sont essentiellement les ions Ca<sup>++</sup> et Mg<sup>++</sup> qui sont responsables de la dureté. En effet, ils réagissent avec les savons pour donner des sels de calcium et de magnésium insolubles.



Le fer et l'aluminium peuvent contribuer à la dureté par la même réaction. Fe<sup>++</sup> (eaux souterraines), Cr<sup>+++</sup> (eaux industrielles). La dureté augmente pour les eaux naturelles (Tableau II.1).

### -Origine des agents de dureté

Le calcium et le magnésium résultent de l'infiltration des eaux de surface à travers les formations rocheuses de calcium et de dolomitique. Cette dissolution est accrue par la présence, dans l'eau du  $\text{CO}_2$ .



Soit globalement  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{++} + 2\text{HCO}_3^-$

$\text{Ca}^{++}$  provient aussi du gypse  $\text{CaSO}_4$ .

Il existe la dureté calcique, magnésienne, la dureté temporaire et permanente.

**Dureté totale = dureté calcique + dureté magnésienne = dureté permanente + dureté temporaire.**

Equation II.12

La dureté carbonatée est dite temporaire, car elle est éliminée par l'ébullition de l'eau.

Les bicarbonates étant décomposés sous l'action de la chaleur avec le dépôt de tartre.

### -Unités de dureté

$$1 \text{ méq/l} \rightarrow 50 \text{ mg de CaCO}_3 \rightarrow 5^\circ\text{F}$$

**Tableau II.1:** Qualité d'une eau selon sa dureté

Qualité d'eau	Dureté en mg/l
Eau douce	$\leq 60$
Eau légèrement dure	60 – 120
Eau dure	120- 180
Eau très dure	>180

### -Conséquences

#### -Inconvénients des eaux très dures :

- ✗ Consommation de savon.
- ✗ Entartrage des chaudières.
- ✗ Incrustation des conduites.
- ✗ Perturbation des procédés industriels.

#### -Inconvénients des eaux très douces :

- Goût fade.
- Corrosion des métaux.

- Libération des métaux toxiques (Cd, Pb dans les canalisations).

### II.2.11. Méthode complexométrique

Les ions des éléments alcalino-terreux présents dans l'eau forment un complexe du type chélate avec le sel de l'acide éthylène diamine tétracétique. La disparition des dernières traces d'éléments libres à doser est décelée par le virage de l'indicateur spécifique. En milieu convenablement tamponné pour empêcher la précipitation du magnésium, la méthode permet de doser la somme des ions du calcium et du magnésium (Tardat-Henry et al, 1992).

#### ✚ Réactifs

- Solution titrée de l'EDTA à 0,02 N.
- Solution tampon à pH compris entre 10 et 11.
- Indicateur noir d'ériochrome T, NET.

#### ✚ Mode opératoire

Prélever 100 ml d'eau à analyser à l'aide d'une pipette de 50 ml, les transvasés dans un erlen de 500 ml, chauffer jusqu'à 60°C puis ajouter 5 ml de la solution Tampon et quelques mg de l'indicateur NET.

Remplir la burette avec la solution de l'EDTA 0,02 N et titrer jusqu'au virage du rouge violacé au bleu (soit V le volume en ml de l'EDTA versé).

#### ✚ Expression des résultats

$$T.H = \frac{(V_{EDTA} \times N_{EDTA} \times 1000)}{(\text{volume de la prise d'essai})} \quad \text{Equation II.13}$$

$$T.H = V \times N \times 10 \text{ (en méq / l)} \quad \text{Equation II.14}$$

#### II.2.11.1. Dosage du calcium

Le principe est identique à celui de la dureté totale. Toutefois, comme le dosage se fait à un pH élevé, le magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde et n'intervient pas. Par ailleurs, l'indicateur choisi, (est un indicateur de Patton et Reider ou le Meurexide), ne se combine qu'avec le calcium pour former un complexe rouge.

#### ✚ Mode opératoire

-Etalonnage de l'EDTA

Dans une fiole conique de 100ml, introduire successivement:

- Solution étalon de calcium                      20 ml
- Solution d'hydroxyde de sodium              2 ml



-Eau distillée	50 ml
-Indicateur	0,2 g

Ajouter la quantité nécessaire de solution d'EDTA, jusqu'au virage au bleu; soit x le nombre de millilitres versés. Effectuer le dosage une deuxième fois et prendre la moyenne de ces deux titrages, soit f le rapport entre le titre ainsi mesuré de la solution d'EDTA et le titre théorique (0,01M).

### ✚ Dosage

Dans une fiole conique de 100 ml, introduire successivement :

-Eau à analyser	50 ml
-Solution d'hydroxyde de sodium	2 ml
-Indicateur	0,2 g

Ajouter la quantité de la solution de l'EDTA nécessaire pour avoir un virage bleu. Soit y le nombre de millilitres versés. Effectuer le dosage une deuxième fois et prendre la moyenne des deux résultats; soit V le volume ainsi déterminé (Figure II.7).

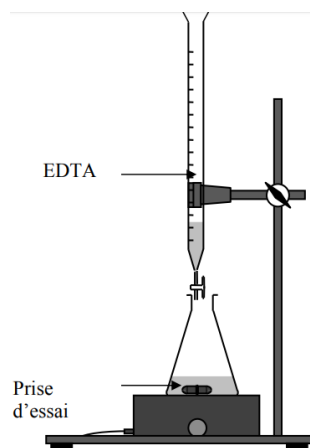


Figure II.7: Dosage du calcium.

### ✚ Expression des résultats

Pour une prise d'essai de 50ml :

La teneur en calcium est égale à :

$$\text{Ca (ppm)} = \frac{(V \times f \times 0,408 \times 1000)}{50} \quad \text{Equation II.15}$$

La teneur en carbonate de calcium est égale à :

$$\text{CaCO}_3 \text{ (ppm)} = \frac{(V \times f \times 1000)}{50} \quad \text{Equation II.16}$$

### II.2.11.2. Dosage du sodium et du potassium

Lorsque les atomes d'un élément sont excités par une flamme, ils émettent des radiations d'onde déterminée dont l'intensité peut être mesurée par spectrométrie. La concentration initiale du cation à doser est déduite de la valeur absolue de l'intensité spectrale mesurée (Tardat-Henry et al, 1992).

#### + Appareillage

Il existe différents appareils permettant la spectrométrie de flamme (Figure II.8). Pour chacun d'eux, se reporter à sa notice d'utilisation. Pour le dosage du sodium adapter un photomètre sensible aux radiations comprises entre 400 et 625 nm. Pour le dosage du potassium adapter un photomètre sensible aux radiations comprises entre 625 et 1000 nm (Tableau II.2).

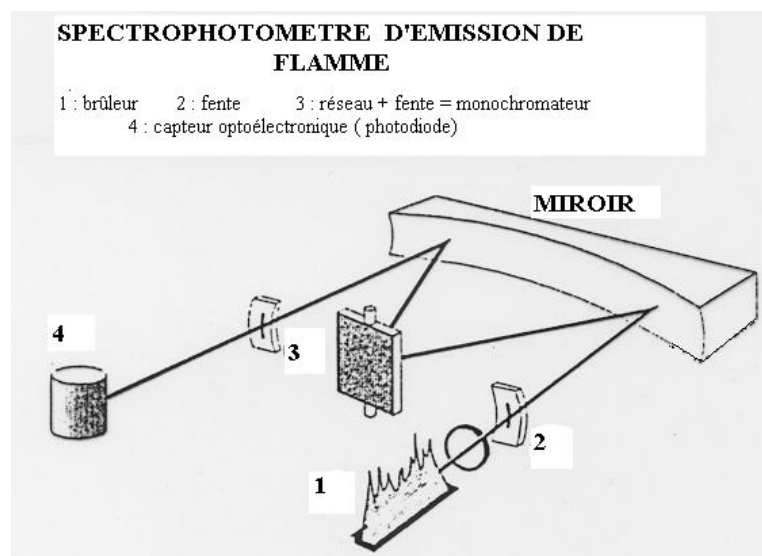


Figure II.8: Spectromètre d'émission de flamme.

#### + Réactifs

- Solution étalon de sodium à 0,5 g/l
- Solution étalon de potassium à 0,5 g/l
- Solution tampon de radiation pour le sodium
- Solution tampon de radiation pour le potassium

**-Pour le Sodium****Tableau II.2:** Dosage du sodium.

Numéro des tubes	T	I	II	III
<b>Solution étalon de sodium à 0,5g/l en (ml)</b>	0	N	N'	0
<b>Eau bidistillée en (ml)</b>	25	25	25	-
<b>Correspondance en mg/l de sodium</b>	0	X+10	X-10	X
<b>Eau à analyser en (ml)</b>	-	-	-	25
<b>Solution tampon de radiation en (ml)</b>	1	1	1	1

Dans une série de 4 tubes à essais numérotés, introduire successivement:

Agiter vigoureusement.

Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde  $\lambda=585\text{nm}$  après avoir réglé le maximum de transmittance de l'appareil sur le tube I.

Soustraire des valeurs lues pour premiers tubes la valeur indiquée pour le tube témoin.

Tracer la courbe d'étalonnage. En déduire la concentration X de l'eau analysée.

**-Pour le Potassium**

Dans une série de 4 tubes à essais numérotés, introduire successivement :

Agiter vigoureusement.

Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde  $\lambda=766,5\text{nm}$  après avoir réglé le maximum de transmittance de l'appareil sur le tube I.

Soustraire des valeurs lues pour premiers tubes la valeur indiquée pour le tube témoin ([Tableau II.3](#)).

Tracer la courbe d'étalonnage. En déduire la concentration Y de l'eau analysée.

**Tableau II.3:** Dosage du potassium.

Numéro des tubes	T	I	II	III
<b>Solution étalon de potassium à 0,5 g/l en (ml)</b>	0	0,5	0,25	0
<b>Eau bidistillée en (ml)</b>	25	25	25	-
<b>Correspondance en mg/l de sodium</b>	0	10	5	Y
<b>Solution tampon de radiation en (ml)</b>	1	1	1	1

### ✚ Expression des résultats

Les courbes donnent directement les teneurs en sodium et en potassium exprimés en milligrammes par litre d'eau.

#### II.2.11.3. Fer et manganèse (Rodier et al, 2009)

Le Fer est lui aussi, un élément essentiel à la santé de l'homme, certaines eaux souterraines en contiennent une forte proportion. Le  $\text{Fe}^{++}$  est soluble dans l'eau alors que le  $\text{Fe}^{+++}$  est très peu et tend à se précipiter sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Le fer provient des roches et des sols, ainsi que dans la tuyauterie. Le manganèse quant à lui est généralement associé au fer quoique en faible quantité.

#### -Dosage du Fer

Le fer complexé et extrait à pH 3,5 est dosé par spectrométrie d'absorption atomique directement à  $\lambda=248,3\text{nm}$ , alors que le manganèse est dosé par le même appareil à  $\lambda=279,5\text{nm}$  (Pétard, 1993).

### ✚ Appareillage

Spectromètre d'absorption atomique équipé d'une lampe à cathode creuse de fer d'un ensemble nébuliseur-brûleur « air-acétylène » (Figure II.9).



Figure II.9: Spectromètre d'absorption atomique.

### ✚ Réactifs

- Solution étalon de fer à 1,0 g/l
- Acide nitrique concentré
- Eau distillée
- Solution étalon de fer à 0,4 mg/l
- Solution étalon de manganèse à 1,0 g/l
- Solution étalon de fer à 1,0 mg/l

### ✚ Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées de 500 ml préparer les dilutions suivantes (Tableau II.4):

**Tableau II.4:** Dosage du fer.

Numéro des tubes	T	I	II	III	IV	V
<b>Solution étalon de Fer à 0,4mg/l en (ml)</b>	0	5	25	50	100	200
<b>Acide nitrique en (ml)</b>	1	1	1	1	1	1
<b>Eau bidistillée en (ml)</b>	499	494	474	449	399	299
<b>Correspondance en µg/l de Fer</b>	0	4	20	40	80	160

Construire la courbe d'étalonnage.

### ✚ Mode opératoire

Introduire dans un bécher 400 ml d'eau à analyser acidifiée au moment du prélèvement et ajuster le pH à  $3,5 \pm 0,1$ ; lire l'absorbance à l'aide du spectromètre d'absorption atomique à  $\lambda = 248,3$  nm. Reporter cette valeur sur la courbe d'étalonnage et tirer la teneur en fer de l'échantillon en µg/litre

### ✚ Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées de 500 ml préparer les dilutions suivantes (Tableau II.5):

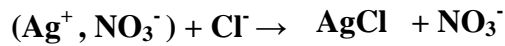
**Tableau II.5:** Dosage du manganèse.

Numéro des tubes	T	I	II	III
<b>Solution étalon de Manganèse à 1mg/l en (ml)</b>	0	5	12,5	25
<b>Acide nitrique en (ml)</b>	1	1	1	1
<b>Eau bidistillée en (ml)</b>	499	494	486,5	474
<b>Correspondance en µg/l de Manganèse</b>	0	10	25	50

Poursuivre comme pour le mode opératoire pour le fer. Construire la courbe d'étalonnage. dans un bécher 400 ml d'eau à analyser acidifiée au moment du prélèvement et ajuster le pH à  $3,5 \pm 0,1$ ; lire l'absorbance à l'aide du spectromètre d'absorption atomique à  $\lambda = 279,5$  nm. Reporter cette valeur sur la courbe d'étalonnage et tirer la teneur en fer de l'échantillon en µg/litre.

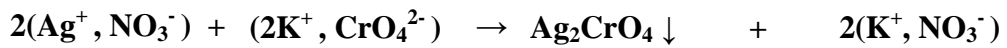
#### II.2.11.4. Dosage des chlorures

La méthode la plus utilisée est celle de *MOHR*. On sait que les ions  $Cl^-$  réagissent quantitativement avec le nitrate d'argent, avec formation de chlorure d'argent, sel très peu soluble (Rodier et al, 2009)



**Blanc**

La fin du dosage, correspond à l'addition d'ions  $\text{Ag}^+$  en excès, peut être repéré par l'addition potentiométrique, grâce à une électrode spécifique d'argent. On utilise plutôt le chromate de potassium  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  comme indicateur. En effet, ce chromate de potassium donne lieu à la réaction suivante :



**Soluble jaune**

**Rouge brique insoluble**

Cette méthode est applicable pour des eaux dont le pH est compris entre 7 et 8.

D'autres méthodes peuvent être utilisées :

- Charpentier Volhard.
- Nitrate mercurique.
- Electrode spécifique.

#### II.2.11.4.1. Méthode de Mohr

Les ions  $\text{Cl}^-$  sont dosés en milieu neutre par précipitation avec une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium comme indicateur. La fin du dosage est indiquée par l'apparition d'une teinte rouge due à la formation d'un précipité de chromate d'argent (Rodier et al, 2009).

##### Réactifs

- Acide nitrique pur.
- Carbonate de calcium solide pur.
- Solution de chromate de potassium à 10 %.
- Solution de nitrate d'argent à 0,1 N.

##### Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 250 ml, introduire 100 ml d'eau à analyser ; ajouter de petites quantités d'acide nitrique ou de carbonate de calcium pour rendre le milieu neutre puis ajouter 2 à 3 gouttes de chromate de potassium.

Remplir la burette avec la solution titrée de nitrate d'argent, et verser goutte à goutte dans l'erien en agitant constamment jusqu'à l'apparition d'une teinte rougeâtre de précipité qui doit persister quelques secondes. Soit V le nombre de ml de nitrate d'argent nécessaire au titrage.

### ✚ Expression des résultats

Teneur en chlorures (mg de Cl<sup>-</sup> par litre d'eau) = T<sub>Cl</sub>

$$T_{Cl} = (V_{AgNO_3} \times N_{AgNO_3}) \times 10 \times M_{Cl} \quad \text{Equation II.17}$$

Teneur en chlorure de sodium (mg de NaCl par litre d'eau) = T<sub>NaCl</sub>

$$T_{NaCl} = (V_{AgNO_3} \times N_{AgNO_3}) \times 10 \times M_{NaCl} \quad \text{Equation II.18}$$

#### II.2.11.4.2. Méthode de Charpentier-VOLHARD

Les chlorures d'un volume connu d'eau sont précipités en présence d'acide nitrique par un excès d'une solution de nitrate d'argent de titre connu. L'excès de nitrate d'argent est déterminé par une solution titrée de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium en présence d'alun ferrique.

### ✚ Réactifs

- Acide nitrique pur.
- Solution de nitrate d'argent 0,1 N.
- Solution de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium à 0,1 N.
- Solution d'alun ferrique saturée et décolorée par quelques gouttes d'acide nitrique.

### ✚ Mode opératoire

Introduire 100 ml d'échantillon dans un erlen de 250 ml, puis ajouter une quantité connue de nitrate d'argent 0,1 N en excès ; soit V le volume de nitrate d'argent ajouté. Introduire ensuite 5 ml d'acide nitrique pur et 2 ml de la solution d'alun ferrique. Remplir la burette par la solution titrée de sulfocyanure de potassium et versé goutte à goutte dans l'erlen en agitant continuellement jusqu'à l'apparition d'une coloration rouge persistante; soit V'' la quantité de la solution de sulfocyanure de potassium 0,1 N versé.

### ✚ Expression des résultats

Teneur en chlorures (mg de Cl par litre d'eau)

$$T_{Cl} = [(V - V'') \times 0,1 \times 1000 \times M_{Cl}] / V' \quad \text{Equation II.19}$$

Teneur en chlorure de sodium (mg de NaCl par litre d'eau)

$$T_{NaCl} = [(V - V'') \times 0,1 \times 1000 \times M_{NaCl}] / V' \quad \text{Equation II.20}$$

V' : le volume de la prise d'essai en ml

0,1 : Titre de AgNO<sub>3</sub> et KSCN.

### II.2.11.5. Dosage des sulfates

Les sulfates sont dosés par colorimétrie, en présence de chlorure de baryum, de bichromate de potassium, d'ammoniac et d'acide perchlorique, qui développent une coloration jaune (Pétard, 1993).

#### ✚ Réactifs

- Sulfate de sodium.
- Chlorure de baryum.
- Acide chlorhydrique.
- Bichromate de potassium.
- Ammoniaque.
- Acide perchlorique.

#### ✚ Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de béchers de 100 ml, numérotés ; introduire successivement (Tableau II.6):

**Tableau II.6:** Dosage des sulfates.

Numéro du bêcher	T	1	2	3	4
<b>Eau distillée (en ml)</b>	50	40	30	20	10
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,355 ppm (en ml)</b>	0	10	20	30	40
<b>Solution de BaCl<sub>2</sub> (en ml)</b>	10	10	10	10	10
<b>Agiter pendant 15 minutes et laisser reposer 15 minutes puis ajouter successivement</b>					
Numéro du bêcher	T	1	2	3	4
<b>Solution de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (en ml)</b>	10	10	10	10	10
<b>Solution de NH<sub>3</sub> (en ml)</b>	10	10	10	10	10

Agiter pendant 15 minutes et laisser reposer 25 minutes. Filtrer, puis récupérer 10 ml du filtrat de chaque bêcher dans des fioles numérotées et ajouter 10 ml de la solution d'acide perchlorique HClO<sub>4</sub>. Enfin, effectuer la lecture des absorbances à la longueur d'onde  $\lambda = 420 \text{ nm}$  ; tracer la courbe d'étalonnage  $\text{Abs} = f(\text{concentration})$ . Les mêmes opérations seront effectuées avec 50 ml d'eau à analyser; puis porter la valeur de l'absorbance sur la courbe d'étalonnage et en déduire la teneur en sulfates en ppm. D'autres anions existent dans l'eau on peut citer: silice, nitrites, nitrates, phosphates, fluorures...



## II.2.12. pH – Acidité- Alcalinité

### ✚ Intérêt et mesure du pH (Pétard, 1993)

Le pH est, par définition, une mesure de l'activité des ions  $H^+$ , contenus dans une eau:

$$pH = -\log [ H^+ ] \quad \text{Equation II.21}$$

Le pH joue un rôle primordial à la fois :

- Dans les propriétés physico-chimiques (acidité/agressivité)
- Dans les processus biologiques (dont certains exigent des limites très étroites de pH)
- Dans l'efficacité de certains traitements (coagulation-floculation, adoucissement, contrôle de la corrosion...). La détermination du pH est donc une mesure que l'on doit effectuer fréquemment.

### ✚ Principe

La mesure de la différence de potentiel, existant entre une électrode de verre et une électrode de référence (Calomel- Cl saturé) plongeant dans une même solution, est une fonction linéaire du pH de celle-ci. Selon la **loi de NERNST**, le potentiel de l'électrode est lié à l'activité des ions  $H^+$ .

$$E = E_0 + (2,3RT/nF) \times \log a_H \quad \text{Equation II.22}$$

E: le potentiel mesuré

$E_0$  : la constante dépendant du choix de l'électrode de référence et des solutions internes.

R : la constante des gaz ( $J/^\circ C$ ) ;

T : la température en  $^\circ C$  ;

n : la charge de l'ion ;

F : la constante de Faraday = 96500 C ;

$a_H$  : l'activité de l'ion dans l'échantillon.

### ✚ Matériel et réactifs

Electrode spécifique

Electrode combinée

pH-mètre (Figure II.10)

Solutions tampons pH = 4, 7 et 10.



Figure II.10: pH-mètre.

### ✚ Mesures

Etalonnage de l'appareil à  $T=20^{\circ}\text{C}$ , par les solutions tampons citées ci-dessus en procédant dans l'ordre suivant : la solution de  $\text{pH}=4$ , puis celle du  $\text{pH}=10$  et enfin celle à  $\text{pH}=7$ .

Faire les mesures des échantillons à  $T=20^{\circ}\text{C}$ , en plongeant l'électrode dans l'échantillon et laisser stabiliser pendant quelques secondes ; noter la valeur du  $\text{pH}$  de l'échantillon.

### ✚ Mesure de l'alcalinité

Les eaux naturelles ont le plus souvent un  $\text{pH}$  supérieur à 4,5. Elles sont donc alcalines par rapport à ce  $\text{pH}$  par convention:

l'alcalinité totale d'une eau est mesuré par la quantité d'acide nécessaire pour abaisser son  $\text{pH}$  jusqu'à cette valeur ou plutôt jusqu'au point de virage de méthyl-orange ou du vert de bromocrésol. La plupart des eaux naturelles ont un  $\text{pH}$  compris entre 4,5 et 8,3 et leur alcalinité est attribuable aux seuls ions de bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ), base faible que la neutralisation par un acide convertit en  $\text{CO}_2$  libre.

### ✚ Mode opératoire

Mesurer tout d'abord le  $\text{pH}$

Si le  $\text{pH} < 4,5$ , **T.A = 0** et le **T.A.C = 0**

Si  $4,5 < \text{pH} < 8,3$ , **T.A = 0** et **T.A.C correspond aux bases fortes.**

Si  $\text{pH} > 8,3$ , on titre un volume connu de l'échantillon, en présence de la phénolphthaleine, par addition successive d'une solution étalonnée d'acide (0,02N) jusqu'à obtention d'une teinte faiblement rosée (soit  $V_p$  le volume d'acide nécessaire), on poursuit le titrage, après addition de méthylorange, jusqu'au virage du jaune au jaune orangé (soit  $V_t$  le volume nécessaire à ce virage) (Tableau II.7).

$$N_{\text{acide}} \times V_{\text{acide}} = N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \quad \text{Equation II.23}$$

$$N_{\text{acide}} = (0,02 \times V_{\text{NaOH}}) / V_{\text{acide}} \quad \text{en eq/litre} \quad \text{Equation II.24}$$

$$[\text{T.A}] = (0,02 \times V_p \times 1000) / V_{\text{échantillon}} \quad \text{en meq/litre} \quad \text{Equation II.25}$$

$$[\text{T.A}] = (0,02 \times V_p \times 50.000) / V_{\text{échantillon}} \quad \text{en mg CaCO}_3/\text{litre} \quad \text{Equation II.26}$$

$$[\text{T.A.C}] = (0,02 \times V_t \times 1000) / V_{\text{échantillon}} \quad \text{en meq/litre} \quad \text{Equation II.27}$$

$$[\text{T.A.C}] = (0,02 \times V_t \times 50.000) / V_{\text{échantillon}} \quad \text{en mg CaCO}_3/\text{litre} \quad \text{Equation II.28}$$

$$\text{Alcalinité totale} = V_p + V_t \quad \text{Equation II.29}$$

Tableau II.7: Mesure de l'alcalinité.

Résultats Expérimentaux		$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{OH}^-$	Conclusion
pH	Alcalinité				
< 8,3	T.A = 0	T.A.C	0	0	$\text{HCO}_3^-$ seuls
> 8,3	T.A.C = 2 T.A	0	2 T.A.C	0	$\text{CO}_3^{2-}$ seuls
> 8,3	T.A.C > 2 T.A	T.A.C - 2 T.A	2 T.A	0	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
> 9,5	T.A.C < 2 T.A	0	2(T.A.C - T.A)	2 T.A - T.A.C	$\text{CO}_3^{2-} / \text{OH}^-$
> 9,5	T.A = T.A.C	0	0	T.A.C	$\text{OH}^-$

### II.3. Caractérisation des eaux résiduaires et des eaux usées

#### II.3.1. Demander Totale en Oxygène DTO

C'est la quantité d'oxygène consommée par les MO lors de l'oxydation catalytique en présence d' $\text{O}_2$  et à 900 °C. La DTO est déterminée par une appareils spécifiques.

#### II.3.2. Analyses des facteurs de pollution

##### II.3.2.1. Matières en suspension (MES-MVS-MMS)

La charge polluante d'une eau, et plus généralement la pollution d'une eau est plus souvent associée à la présence d'objets flottants, de matières grossières et de particules en suspension. En fonction de la taille des particules (décantables ou flottables) et les matières en suspension, de matière organique ou minérales, on peut aussi prendre en compte une partie des matières colloïdales de dimension inférieur ( $1\mu\text{m}$  et  $0,01\mu\text{m}$ ) (Bouquiaux et al, 1953).

La détermination des matières en suspension dans l'eau s'effectue par filtration ou par centrifugation. La méthode par centrifugation est surtout réservée aux eaux contenant trop de matières colloïdales pour être filtrées dans de bonnes conditions, en particulier, si le temps de filtration est supérieur à une heure.

Les deux méthodes ont leurs avantages et leurs inconvénients respectifs liés à un certain nombre de facteurs. Quelle que soit la méthode utilisée, il est nécessaire pour obtenir une reproductibilité satisfaisante de respecter rigoureusement les conditions opératoires et d'utiliser le même type de matériel.

##### II.3.2.1.1. Méthode par filtration

L'eau est filtrée et le poids de matières retenues par le filtre est déterminé par pesée différentielle.

### ✚ Mode opératoire

Peser un papier filtre sans cendres soit  $P_1$ . Mettre le dispositif de filtration en marche. Homogénéiser l'échantillon et prendre 100 ml et les verser sur le papier filtre. Rincer le flacon ayant contenu l'échantillon par quelques gouttes d'eau distillée. Après la filtration, mettre le papier filtre dans une étuve réglée à 105 °C jusqu'à l'évaporation totale de l'eau. Refroidir dans un dessiccateur, puis peser le une deuxième fois, soit  $P_2$ . Mettre le papier filtre dans un creuset en platine ou en porcelaine taré. Soit  $P'$  auparavant dans un four réglé à  $525 \pm 25$  °C pendant 2 heures. Refroidir dans le dessiccateur et peser le creuset avec le papier filtre

$$P_3 = (P'' - P') \quad \text{Equation II.30}$$

### ✚ Expression des résultats

Les matières totales en suspension:

$$\text{M. E. S} = \frac{(P_2 - P_1)}{V} \quad \text{en (mg/l)} \quad \text{Equation II.31}$$

Les matières minérales en suspension:

$$\text{M. M. S} = \frac{(P_3 - P_1)}{V} \quad \text{en (mg/l)} \quad \text{Equation II.32}$$

Les matières organiques en suspension:

$$\text{M. V. S} = (\text{M. E. S} - \text{M. M. S}) \quad \text{en (mg/l)} \quad \text{Equation II.33}$$

Avec :

$P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  exprimés en mg

$V$  : le volume de l'échantillon en litre.

#### II.3.2.1.2. Méthode par centrifugation

Un certain volume d'eau est centrifugé à 4500 tr/mn, pendant 20 minutes. Le culot est ensuite recueilli, séché à 105 °C, refroidi et pesé. Ensuite, il calciné à  $(525 \pm 25)$ °C, refroidi puis pesé (Figure II.11).



**Figure II.11:** Méthode de centrifugation.

### ✚ Mode opératoire

Centrifuger un volume d'eau homogénéisée à 4500 tr/mn pendant 20 minutes ; séparer le liquide surnageant par siphonnage sans perturbation du dépôt. Les culots de matières sont transvasés dans une capsule tarée auparavant. Rincer les tubes ayant contenu l'échantillon par l'eau distillée. Introduire les eaux de lavage avec les culots dans la capsule, que l'on met par la suite dans une étuve réglée à 105 °C jusqu'à l'évaporation totale de l'eau. Refroidir dans un dessiccateur pendant 30 à 40 minutes. Peser alors la capsule. La capsule est portée à  $525 \pm 25$  °C pendant 02 heures. Refroidir de la même manière et peser la une troisième fois.

$P_1$  : le poids en grammes de la capsule vide.

$P_2$  : le poids en grammes de la capsule + culot après chauffage à 105°C.

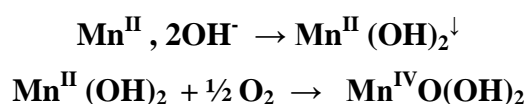
$P_3$  : le poids en grammes de la capsule après calcination à  $(525 \pm 25)$ °C.

### II.3.2.2. Dosage de l'oxygène dissous $O_2$ dissous (Méthode de Winkler)

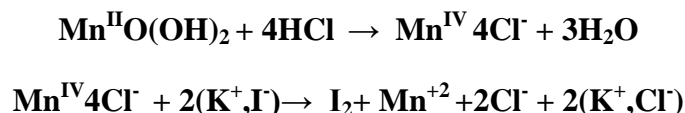
Le dosage de l' $O_2$  dissous est d'une importance primordiale dans les études portant sur la qualité des eaux. Il faut maintenir la température de l'échantillon constante ou refroidir l'échantillon près du point de congélation. Toute élévation de température provoquerait en effet une libération d'oxygène sous forme de bulles d'air, et l'analyse doit être faite immédiatement après le prélèvement, si ce n'est pas possible, il faut arrêter l'activité biologique (consommation d'oxygène) par addition du nitrure de sodium ( $NaN_3$ ) (1 ml d'une solution à 20%) (Rodier et al, 2009).

### ✚ Principe

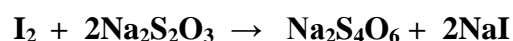
Oxydation de l'hydroxyde manganoux, an milieu basique, par l'oxygène dissous



Réduction de l'hydroxyde de  $Mn^{IV}$  formé par l'iodure de potassium (KI), en milieu acide et libération d'iode ( $I_2$ ):



Dosage de l'iode libéré par le thiosulfate de sodium de normalité connue et en présence de l'amidon comme indicateur.



Remplir un ballon d'eau de 125 ml muni d'un bouchon bien rodé. Laisser l'eau s'écouler pendant un certain temps en le faisant arriver au fond du ballon par un tube en verre.

Introduire tout près du fond à l'aide d'une pipette bien effilée 1 ml de la solution contenant (NaOH + KI). De la même façon, on ajoute 1 ml de la solution du chlorure de manganèse. Boucher soigneusement le ballon et éviter de faire entrer des bulles d'air. Retourner le ballon plusieurs fois, et laisser décanter pendant au moins 5 minutes.

Une fois que la partie supérieure du ballon est devenue claire déboucher et à l'aide d'une pipette de 5 ml ajouter 2,5 ml de l'acide chlorhydrique concentré au fond du ballon.

Remettre la bouchon et agiter jusqu'à dissolution totale du précipité, puis transvaser le contenu du ballon dans un erlen meyer et ajouter 1 ml de la solution d'amidon.

Remplir la burette par la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N, et titrer jusqu'à décoloration totale.

Soit V : le nombre de ml de la solution de thiosulfate de sodium utilisés et V' : le volume de la prise d'essai en ml.

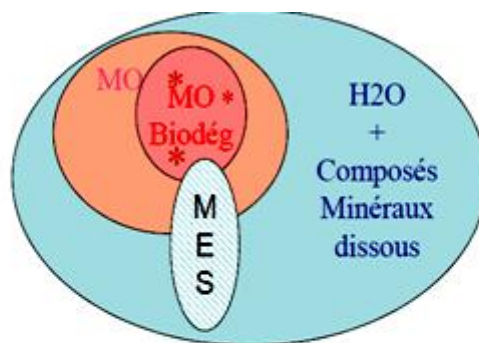
### ✚ Expression des résultats

La teneur de la prise d'essai en oxygène dissous exprimée en mg/l est donnée par la formule :

$$X_{O_2} = \frac{(V \times n \times 8000)}{V'} \quad (\text{en mg } O_2 / l \text{ d'eau}) \quad \text{Equation II.34}$$

n : la normalité de la solution de thiosulfate de sodium.

On déduit 4,5 ml du volume de l'échantillon dû aux additions des produits (Figure II.12). Il existe une méthode directe pour la mesure de l'oxygène dissous ; la méthode électrochimique qui est basée sur l'utilisation d'un appareil appelé oxymètre muni d'une électrode spécifique pour la mesure de l'oxygène (Tardat-Henry et al, 1992).



MO: DTO, DCO

MO biodégradable: DBO: *une partie de la MO totale!*

\* : μorganismes, critères d'activité biologique

MES: déjà définies, mesurées par centrifugation ou filtration

**Figure II.12:** Composition de l'eau polluée.

### II.3.2.3. Teneur en matière oxydable

#### II.3.2.3.1. Demande totale en oxygène DTO

C'est la quantité d'oxygène consommée par les MO lors de l'oxydation catalytique en présence d'O<sub>2</sub> et à 900 °C. La DTO est déterminé par une appareils spécifiques (Berné et al, 1991).

#### II.3.2.3.2. Demande chimique en oxygène DCO

La dégradation des matières organiques déversées dans les cours d'eau entraîne une consommation de l'oxygène dissout dans l'eau. Ce paramètre donne une estimation de la quantité de polluants présents dans les eaux usées. En effet, les eaux usées dont la DCO est élevée peuvent provoquer des problèmes de diminution de la concentration d'oxygène dans des cours d'eau. La valeur de la DCO peut également servir d'indicateur pour les dilutions nécessaires lors de la mesure de la demande biochimique en oxygène (Berné et al, 1991).

L'échantillon est porté à reflux, en milieu acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentré et en quantité connue et en excès de bichromate de potassium K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



#### Dosage

Bichromate introduit en excès réduit.



Mesure colorimétrique (Figure II.13).

Présence de sulfate d'argent (catalyseur).

Présence de sulfate de mercure (complexe de chlorures).






Figure II.13: Demande chimique en oxygène (DCO).

### Principe

La demande chimique en oxygène (DCO) est une mesure de toutes les matières organiques (ou presque) contenues dans les eaux naturelles ou usées, qu'elles soient biodégradables ou non. L'oxydation est effectuée dans des conditions énergiques, par voie chimique. Elle se fait sous l'action d'un oxydant puissant (le bichromate de potassium), en milieu d'acide fort ( $H_2SO_4$ ) et sous reflux pendant 2 heures. Dans ces conditions, la plupart des matières organiques sont oxydées en  $CO_2$  et  $H_2O$  à 90 ou 100 %, sauf les hydrocarbures aliphatiques stables qui nécessitent la présence d'un catalyseur ( $Ag_2SO_4$ ), les hydrocarbures aromatiques et la pyridine résistent à cette oxydation tout comme l'acide acétique, bien que ce dernier soit biodégradable (Berné et al, 1991).

La DCO constitue donc un paramètre important: c'est un test rapide, très utile pour la surveillance des eaux usées et rejets industriels (surtout ceux à caractère toxique qui se prêtent mal aux mesures de la DBO). La DCO fournit une estimation de la  $DBO_5$ , ce qui permet de choisir le % (P) de dilution à utiliser pour la détermination de la DBO (Berné et al, 1991).

La DCO représente cependant certaines limitations, à savoir, principalement:

-  Le fait que certaines substances résistent à cette oxydation.
-  L'interférence des nitrites.
-  L'interférence des chlorures, bromures, iodures.

#### II.3.2.4. Oxydation

##### Méthode à reflux ouvert

Les mesures de la DCO doivent être effectuées dès que possible après le prélèvement. L'échantillon peut être préservé par addition d'acide sulfurique jusqu'à  $pH < 2$  (Rodier et al, 2009).

Prendre 25ml d'échantillon, dans un ballon à fond plat en pyrex dans le quel on ajoute, 25 ml de  $K_2Cr_2O_7$  (0,25N) et 75 ml d' $H_2SO_4$  concentré, 1g d' $Ag_2SO_4$  et 1g d' $HgSO_4$  puis on adapte sur le ballon un réfrigérant ascendant et mettre le chauffage à  $148^\circ C$  en marche pendant 2 heures. En parallèle procéder de la même manière sur 25 ml d'eau distillée. Après refroidissement, rincer l'intérieur des réfrigérants avec un peu d'eau distillée et diluer avec 150 à 200 ml d'eau distillée; transvaser dans des erlens le contenu de chaque ballon et ajouter quelques gouttes de l'indicateur (ferroïne) et enfin titrer par le sulfate ferreux ammoniacal de titre connu (virage du bleu vert au rouge brun) noter les volumes de SFA nécessaires aux virages (Berné et al, 1991).

Soient :

$V_t$  : le volume de SFA nécessaire pour le titrage de l'eau distillée

$V_e$  : le volume de SFA nécessaire au titrage de l'échantillon.



$$\text{DCO} = \frac{[(V_t - V_e) \times N_{\text{SFA}} \times 8000]}{V_{\text{Prise d'essai}}} \quad \text{Equation II.35}$$

Dans des tubes en pyrex introduire 3 ml d'échantillon, 2 ml de la solution oxydante de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) et 4 ml de la solution d'acide sulfurique avec le sulfate d'argent. Boucher hermétiquement et mélanger en retournant plusieurs fois les tubes. Placer ces derniers ainsi qu'un témoin préparé avec de l'eau distillée fraîchement préparée et deux étalons dans le thermoréacteur réglé auparavant à 148 °C. Au bout de 2 heures de reflux, refroidir, mélanger et laisser sédimenter les solides en suspension puis: lire directement la DCO à l'aide du photomètre.

Diluer deux fois chaque échantillon par l'eau distillée ajouter 3 à 4 gouttes de ferroïne et titrer par le S.F.A. Observer le changement de couleur. Le point d'équivalence correspond au virage du bleu vert au rouge brun. Noter le volume de SFA.

$$\text{DCO} = \frac{(a-b) \times N_{\text{SFA}} \times 8000}{V} \quad \text{Equation II.36}$$

a : le volume en ml de S.F.A utilisés pour le dosage du témoin (eau distillée).

b : le volume en ml de S.F.A utilisés pour le dosage des échantillons.

V : le volume en ml de la prise d'essai.

### Etalons

Une solution d'acide benzoïque à 183 mg/l correspond à une DCO = 360 mg/l.

Une solution d'hydrogénéphthalate de potassium à 136 mg/l correspond à une DCO = 160 mg/l.

### Exercice

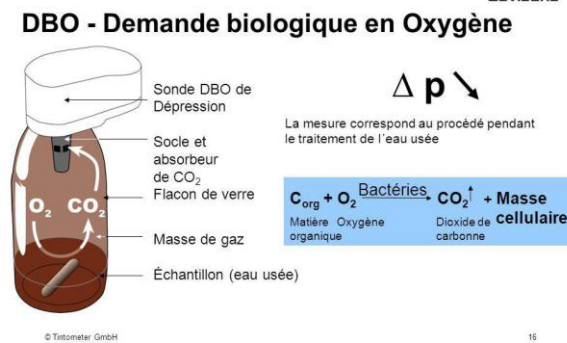
Plusieurs expériences ont montré que dans le cas d'une eau usée particulière, le rapport  $(\text{DCO}/\text{DBO}_5)=1,9$ . On mesure la DCO en utilisant 20 mL d'échantillon, 10 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,25N), du sulfate d'argent et du sulfate de mercure.

Il faut 24,3 mL de sulfate ferreux ammoniacal à 0,098 N pour doser le témoin et 18,5 mL de ce même sulfate ferreux ammoniacal pour doser l'échantillon

-Evaluer la  $\text{DBO}_5$  de cet échantillon.

#### II.3.2.5. Demande biochimique en oxygène en cinq jours ( $\text{DBO}_5$ ) (Berné et al, 1991)

L'oxydation des composés biodégradables par les micro-organismes entraîne une consommation d'oxygène (Figure II.14).



**Figure II. 14:** Demande biochimique en oxygène.

Le milieu exerce donc une certaine demande biochimique d'oxygène. La mesure de cette DBO permet d'évaluer le contenu d'une eau en matières organiques biodégradables et donc, dans une certaine mesure, sa quantité ou son degré de pollution. La dégradation complète des matières organiques peut être relativement longue (plusieurs semaines). D'autre part, l'oxydation des dérivés ammoniacaux et des nitrites (ou nitrification) absorbe également de l'oxygène. Pour ces deux raisons, on mesure la DBO en 5 jours, ou  $DBO_5$ , c'est-à-dire la quantité d'oxygène consommée pendant cinq jours pour l'oxydation partielle des matières organiques biodégradables sous l'action des micro-organismes (Berné et al, 1991).

#### II.3.2.5.1. Mesure de la $DBO_5$

La  $DBO_5$  représente une quantité d'oxygène consommé. Elle est exprimée en unités de concentration (mg /l d'eau). On la détermine en faisant incuber pendant cinq jours et à  $20^\circ\text{C}$ , un échantillon d'eau conservé à l'abri de l'air et de la lumière (Tardat-Henry et al, 1992).

$DBO_5$  : la quantité d' $O_2$  dissous initial.

La quantité d' $O_2$  dissous résiduel à la fin de la période d'incubation. En général, la mesure d' $O_2$  dissous se fait par iodométrie ou à l'aide d'un oxymètre .

#### Remarque

Il existe deux méthodes pour la mesure de la DBO (Figure II.15):

- La méthode par dilution.
- La méthode par respirométrie.

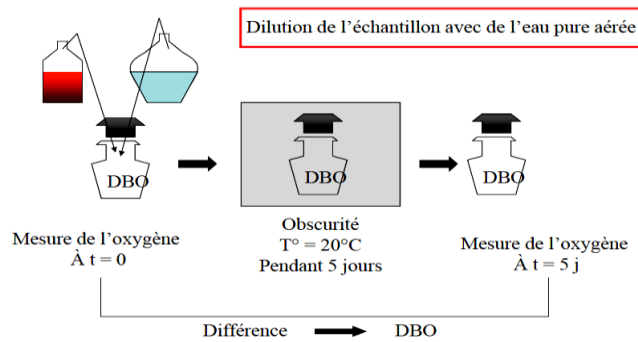
La  $DBO_5$  est la quantité d'oxygène consommée dans les conditions de l'essai par des  $\mu$  organismes aérobies au cours de la dégradation de la MO présente dans l'échantillon.

**Conditions de l'essai**

Incubation durant 5 jours à T°=20°C et à l'obscurité.

Les morganismes aérobies sont vivants microscopiques (bactéries, levures et virus) et se développent en présence d'oxygène.

Mise en oeuvre de l'analyse de DBO



**Figure II.15:** Mise en œuvre de l'analyse de DBO.

**Principe**

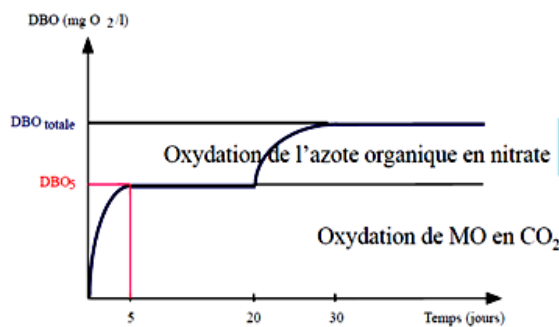
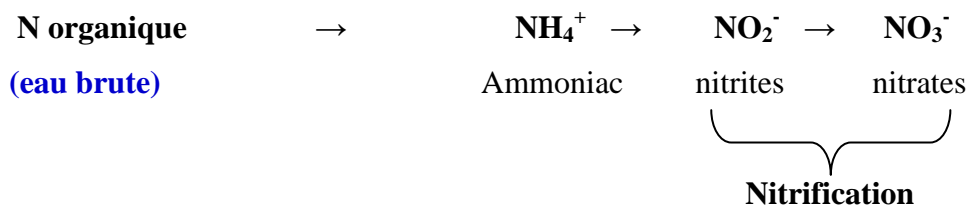
Reconstitution des phénomènes de dégradation de la MO dans le milieu :



MO: le substrat.

Biomasse: c'est l'ensemble des organismes vivants se présentant sous forme de boues d'oxydation de l'azote organique en nitrate (Figure II.16):

Ammonification



**Figure II.16:** Consommation d'O₂ en fonction du temps.

**Remarques :** L'oxydation de certains éléments chimiques en présence de l'O<sub>2</sub> sans intervention des microorganismes (Majoration de la DBO).

- Libération d'O<sub>2</sub> par certaines espèces végétales (prévoir une incubation à l'obscurité).
- Présence de composés organique non biodégradables comme les détergents et les pesticides (Non comptabilisés dans la DBO).

### II.3.2.5.2. Méthode par dilution

La détermination de la DBO se base tout d'abord sur la détermination du facteur de dilution. Pour cela, on peut se servir de la DCO en sachant que la DBO sera généralement inférieur à la DCO.

**Les eaux usées domestiques : DBO = 80 % de la DCO.**

**Les eaux usées industrielles : DBO = 30 % de la DCO.**

#### ✚ Mode opératoire

Calculer le facteur de dilution  $f_d$ , Il est généralement égal à  $f_d = \frac{DCO}{5}$  Equation II.37

La préparation de l'eau de dilution contenant:

- ☑ La solution de phosphates composée de:
  - ⊗ Monohydrogénophosphate de sodium.
  - ⊗ Dihydrogénophosphate de potassium.
  - ⊗ Eau distillée.
- ☑ Chlorure ferrique + eau distillée.
- ☑ Sulfate de magnésium + eau distillée.
- ☑ Chlorure de calcium + eau distillée.
- ☑ Chlorure d'ammonium + eau distillée.

Aérer pendant 03 heures à l'aide d'un compresseur, en prenant soin d'éviter toute contamination par des métaux, des matières organiques oxydantes ou réductrices.

Laisser reposer pendant 12 heures, récipient débouché, puis ajouter 5 ml d'eau d'ensemencement par litre de solution.

La détermination de l'oxygène dissous le premier jour :

-l'ensemencement de l'eau de dilution 5 ml d'eau d'ensemencement par litre d'eau de dilution.

-Calcul de la prise d'essai  $P_e = \frac{500}{f_d}$  en ml Equation II.38

Mettre cette quantité  $P_e$  dans une fiole de 500 ml et jauger avec l'eau de dilution.

-Prendre 02 fioles de 250 ml, et mettre le contenu de la fiole de 500 ml dans les deux fioles de 250 ml. Mettre l'une d'elle dans l'armoire thermostatique à 20°C pendant cinq jours. En parallèle, doser la quantité d'oxygène dissous du contenu de la seconde fiole.

- Mêmes étapes pour l'eau de dilution.
- Au bout de cinq jours, sortir les deux fioles de l'armoire thermostatique et doser l'oxygène dissous (eau de dilution et échantillon).

#### Expression des résultats

$$\text{DBO}_5 = f_d(t_0 - t_5) - (f_d - 1)(d_0 - d_5) \quad \text{Equation II.39}$$

Avec :

$f_d$  : le facteur de dilution

$t_0$  : la teneur en oxygène ( en ppm) de l'échantillon au 1<sup>er</sup> jour.

$t_5$  : la teneur en oxygène ( en ppm) de l'échantillon au 5<sup>ème</sup> jour.

$d_0$  : la teneur en oxygène ( en ppm) de l'eau de dilution au 1<sup>er</sup> jour.

$d_5$  : la teneur en oxygène ( en ppm) de l'eau de dilution au 5<sup>ème</sup> jour.

#### II.3.2.5.3. Méthode par respirométrie

Au fur et a mesure que l'oxygène est consommé, la pression en oxygène dans la phase gazeuse diminue. Cette diminution est enregistré par un manomètre différentiel.

La différence de pression lue directement est proportionnelle à la DBO. La simplicité de l'appareillage et l'obtention directe de la courbe de DBO ont fait d'elle une méthode de choix pour le contrôle des stations d'épuration.

#### Mode opératoire

Pour mesurer l'échantillon, on se sert de bouteilles étalonnées. Le volume est choisi en fonction des résultats attendus. Un plage de mesure trop grande donne des résultats imprécis (Tableau II.8).

La mesure peut être évaluée en fonction de la DCO trouvée.

1. **80 %** pour les eaux usées domestiques.
2. **30 %** pour les eaux usées industriels.

**Tableau II.8:** Préparation des échantillons (Méthode par respirométrie).

Volume (en ml)	Valeur mesurée (en ppm) attendue	Facteur de conversion
432	40	1
365	80	2
250	200	5
164	400	10
97	800	20
43,5	2000	50
22,7	4000	100

- Mesurer l'échantillon et transvaser-le dans une des bouteilles sombres. Placer un barreau magnétique.
- Mettre le support en caoutchouc dans le col de la bouteille et ajouter quelques pastilles de NaOH ou de KOH.
- Placer le bouchon sans le serrer trop fort.
- Mettre l'agitateur en marche pendant une heure.
- Serrer le bouchon très fort et ajuster le niveau de mercure dans les capillaires.
- Noter la date et l'heure.
- Lire et noter chaque jour les valeurs lues sur l'échelle.
- A la fin du cinquième jour, lire le résultat et multiplier par le facteur de conversion de votre DBO.

**Remarque :** le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> dépend de la nature et de l'origine des eaux usées qui peuvent être domestiques ou industrielles, ce qui nécessite des traitements différents. Le ratio DCO/DBO<sub>5</sub> pour les eaux usées brutes est généralement compris entre 1,25 et 2,5. Lorsque le ratio DCO/DBO<sub>5</sub> est entre 3 et 7 les eaux usées peuvent être difficilement biodégradables.

### Exercice

On fait une mesure de DBO<sub>5</sub>. Le volume total de la bouteille est de 305 mL. On introduit 5 mL d'échantillon, et on complète par de l'eau de dilution

On dose le premier jour l'échantillon (200 mL), et on trouve :

$$V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 8,4 \text{ mL}$$

$$N_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,025 \text{ N}$$

Au bout du cinquième jour, on dose le deuxième échantillon (200mL), et on trouve :

$$V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 3,55 \text{ mL}$$

$$N_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0235 \text{ N}$$

-Calculer la DBO<sub>5</sub> de cet échantillon.

### II.3.2.6. Carbone Organique Total (COT)

On a vu que certains composés organiques résistent à l'oxydation chimique et n'interviennent donc pas dans la DCO. Il faut donc une méthode encore plus énergique pour les oxyder complètement. On utilise actuellement des appareils dans les quels les échantillons subissent une combustion totale, à 950°C environ sous l'action de l'O<sub>2</sub> gazeux ou une dégradation totale à température ambiante, grâce à une double catalyse par les rayons U.V et par le persulfate (Berné et al, 1991).

Il est difficile de déterminer la quantité d'O<sub>2</sub> requise, c'est pourquoi on préfère déterminer la quantité de CO<sub>2</sub> formé dans cette réaction et en déduire la quantité totale de carbone, car le carbone est totalement oxydé et peut se mesurer facilement et avec précision par photométrie infra-rouge, car le CO<sub>2</sub> absorbe fortement dans cette région.

Dans ces conditions, on mesure:

- ④ le carbone organique total COT.
- ④ le carbone minéral ou inorganique.

Pour cela on acidifie l'échantillon à pH < 2, de façon à transformer les bicarbonates et les carbonates en CO<sub>2</sub> libre, et dégazer parfaitement l'échantillon en faisant barboter de l'azote ou de l'air purifié pendant 10 minutes pour entraîner tout le CO<sub>2</sub> (Berné et al, 1991).

Certains appareils comportent un deuxième tube à combustion, porté à plus basse température 150°C, le carbone inorganique est oxydé. On le mesure donc séparément et, on le soustrait du carbone total. Le COT s'exprime en mg<sub>C</sub>/l.

Méthode onéreuse, mais présente des avantages majeurs, très rapide et mesure de très faibles quantités de matières organiques, elle peut même analyser des échantillons à forte salinité.

#### Mesure du COT

Les échantillons doivent être conservés de préférence dans des flacons en verre brun.

L'analyse faite dès que possible, sinon préservé l'échantillon à pH < 2 et au froid.

Pour mesurer des quantités allant de 1m à 1500 mg/l (par dilution) on peut mesurer des solutions plus riches en matières organiques (Berné et al, 1991).

L'appareil à carbone total comporte quatre parties :

- Un injecteur où est introduit l'échantillon grâce à une seringue ; cet échantillon voyage dans le restant de l'appareil à l'aide d'une pompe péristaltique qui entraîne également la solution de persulfate
- Un réacteur où circule l'oxygène gazeux et dans lequel sont plongées les lampes U.V.
- Un séparateur liquide-gaz où le CO<sub>2</sub> formé est extrait et envoyé dans le détecteur, c'est à dire le spectrophotomètre I.R non dispersif .

- Un enregistreur-intégrateur qui reçoit la réponse du détecteur et qui donne directement le résultat en mg/l de carbone.

L'appareil doit être étalonné à l'aide de solutions contenant des quantités connues de carbone.

### ✚ Réactifs

- Eau bidistillée exempte de CO<sub>2</sub>
- Bouteille d'O<sub>2</sub> exempte de CO<sub>2</sub>
- Bouteille d'azote exempte de CO<sub>2</sub> et des dérivés de carbone
- Solution de carbone organique (biphthalate de potassium anhydre) à 1 g de carbone/l.
- Acide phosphorique(1-9)

### ✚ Appareillage

L'analyseur à carbone total.

### ✚ Mode opératoire

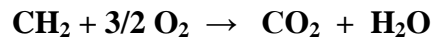
1. Réglage de l'appareil à zéro (Figure II.17).
2. Préparer des solutions étalons de 10, 50 et 100 ppm de carbone.
3. Préparer les échantillons (filtration et homogénéisation).
4. Diviser chaque échantillon en deux « 1<sup>er</sup> pour le carbone organique et le 2<sup>ème</sup> pour le carbone inorganique ».
5. Acidifié avec 1 ml d'acide phosphorique.
6. Injecter les échantillons et les étalons, deux fois pour vérifier la reproductibilité de la réponse.
7. Injecter l'eau bidistillée entre chaque échantillon et vérifier si la lecture retombe à zéro.



Figure II.17: Analyseur à carbone total.

**1mg de CIT correspond à 4,16mg de CaCO<sub>3</sub>/l**





12 mg de Carbone correspondent à 48 mg d'oxygène

Généralement

$$\frac{\text{DCO}}{\text{COT}} = 4$$

Equation II.40

### Exercice

Une solution contient 225 mg/L de glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) et 125 mg/L du butanol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ )

-Calculer la DCO et COT de cette solution.

### II.3.2.7. Détermination du titre de sulfate ferreux ammoniacal (SFA) (Pétard, 1993)

Dans un erlen meyer de 250 ml, introduire 10 ml de la solution de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  à 0,1N et 90 ml d'eau distillée puis ajouter goutte à goutte 30 ml d'acide sulfurique concentré tout en refroidissant. Ajouter ensuite quelques gouttes de l'indicateur (ferroïne) et titrer par la solution de sulfate ferreux ammoniacal  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  à 0,1N contenue dans la burette. Observer le changement de couleur. Le point d'équivalence correspond au virage du bleu vert au rouge brun. Noter le volume de SFA.

$$N_{SFA} = \frac{V_{K_2CrO_7} \times V_{K_2CrO_7}}{V_{SFA}} \quad \text{Equation II.41}$$

### II.3.2.8. Azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ )

Les eaux naturelles ou usées contiennent toujours de l'azote ammoniacal, produit normal biodégradable de l'azote organique (protéines, acides aminés, urée, etc.) Cependant, la teneur en azote ammoniacal dans les eaux naturelles devrait être relativement fiable puisque l'ammoniac est oxydé en nitrites et en nitrates.

L'azote ammoniacal est dosé avec une précision acceptable par colorimétrie ou par titrage acide-base. Après distillation par entraînement à la vapeur de l'ammoniac ; le distillat récupéré peut être analysé par deux méthodes (Rodier, 2005 ; Tardat-Henry et al, 1992):

-Colorimétrie directe au réactif de Nessler.

-Titrimétrie par l'acide sulfurique 0,02 N.

#### Principe

Il existe aussi des électrodes spécifiques au gaz d'ammoniac  $\text{NH}_3$  qui permettent des dosages dans une large gamme de concentrations et qui sont peu sensibles aux interférences.

En milieu alcalin, l'ammoniac est déplacé puis entraîné par la vapeur d'eau. Le dosage est ensuite effectué sur le distillat soit par colorimétrie soit par titrimétrie.

## Distillation préliminaire

### ✚ Réactifs

- Carbonate de sodium à 10%
- Solution d'acide borique à 4%.
- Indicateur de Teshiro.

### ✚ Mode opératoire

Dans un ballon triol d'un litre introduire la prise d'essai contenant l'ammonium (200 ml)

Ajouter 10 ml de la solution de carbonate de sodium à 10 %

Dans un bêcher de 250 ml, introduire 1 ml d'acide borique à 10 % 3 à 4 gouttes de l'indicateur Teshiro et 30 à 40 ml d'eau distillée.

Poursuivre la distillation pendant 35 à 40 minutes, le bout du raccord doit être immergé dans le bêcher d'eau moins 2 mm

### A : méthode par titrimétrie

Effectuer le dosage sur le distillat à l'aide d'une solution d'acide sulfurique 0,02 N jusqu'à l'apparition d'une teinte rose ou violet clair. Effectuer les memes opérations sur 200 ml d'eau distillé. Soit V (en ml) le nombre de ml d'acide versés pour l'échantillon et V' (en ml) ; quantité d'acide versés pour l'eau distillée.

Expression des résultats

$$C_{\text{NH}_4^+} (\text{en ppm}) = \frac{(V-V') \cdot 0,02 \cdot 1000 \cdot 18}{V''} \quad \text{Equation II.42}$$

V'': volume de la prise d'essai.

### B : méthode par colorimétrie

Le réactif de Nessler (iodo-mercurate de potassium alcalin) en présence d'ions ammonium est décomposé avec formation d'iodure de dimercuriammonium qui permet le dosage colorimétrique de l'ion ammonium

### ✚ Réactifs

- Réactifs de Nessler
- Solution de tartrate double de sodium et de potassium
- Solution étalon mère d'ammonium à 1 g/l.

### ✚ Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles de 100 ml jaugées et numérotées, introduire successivement en agitant après chaque addition (Tableau II.9):

**Tableau II.9:** Dosage d'azote ammoniacal

Numéro de fiole	T	1	2	3	4	5	6	7
Solution étalon fille d' $\text{NH}_4^+$ à 0,01 g/l	0	1	2	3	4	5	6	7
Eau distillée (ml)	100	99	98	97	96	95	94	93
Correspondance en ppm d' $\text{NH}_4^+$	CT	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Solution de tartrate de Na et de K (en ml)	2	2	2	2	2	2	2	2

Laisser reposer 10min, puis effectuer la lecture au spectromètre à  $\lambda = 420 \text{ nm}$

Tracer la courbe d'étalonnage  $\text{Abs} = f(C_i)$ .

### ✚ Mode opératoire

Prendre 50 ml du distillat recueilli et diluer à 100 par l'eau distillée. Ajouter 2 ml de la solution de tartrate double de sodium et de potassium, puis 2 ml du réactif de Nessler. Agiter et laisser reposer pendant 10 min et enfin lire l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda = 420 \text{ nm}$ . Rapporter la valeur sur la courbe d'étalonnage et tirer sa concentration  $C_e$ .

#### II.3.2.9. Azote total Kjeldahl (NTK)

L'azote total Kjeldahl (NTK) est une appellation qui désigne la somme de l'azote ammoniacal et de l'azote organique. C'est un paramètre descripteur de la pollution. Il est dosé après minéralisation en milieu sulfurique à chaud et distillation en milieu basique de l'ammoniaque ainsi obtenu. C'est un paramètre à surveiller, car il réagit avec le chlore pour former des composés organochlorés pouvant être responsable au mauvais goût de l'eau. On trouve les NTK dans les eaux superficielles des concentrations comprises entre 0,5 et 3 mg/l. mais sous forme d'azote minéral que l'azote est essentiellement présent dans le milieu hydrique (Rodier, 2005 ; Rodier et al, 2009).

Le dosage de l'azote total est fait en utilisant un analyseur colorimétrique automatisé (Figure II.18). La couleur produite lors de la réaction entre l'azote ammoniacal, le salicylate, le nitroferrocyanure et l'hypochlorite est mesurée à 660 nm (Rodier et al, 2009).

MATIERES ORGANIQUES ET OXYDABLES

	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
Oxygène dissous (mg/l)	8	6	4	3	
Taux de saturation en oxygène (%)	90	70	50	30	
DCO (mg/l O <sub>2</sub> )	20	30	40	80	
DBO <sub>5</sub> (mg/l O <sub>2</sub> )	3	6	10	25	
COD (mg/l C)	5	7	10	15	
Oxydabilité au KMnO <sub>4</sub> (mg/l O <sub>2</sub> )	3	5	8	10	
Ammonium (mg/l)	0.5	1.5	4	8	
<b>Azote Kjeldahl (mg/l)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>12</b>	

**Figure II.18:** Resultats de dosage de l'azote Kjeldhal par l'analyseur colorimétrique automatisé.

La concentration en azote total Kjeldahl (NTK) sera de :

$$C_{\text{final}}(\text{mg/l}_N) = (C_{\text{lue}}(\text{mg/l}_N) - C_{\text{blanc}}(\text{mg/l}_V)) \times \frac{V_{\text{dilution final}}(\text{ml})}{V_{\text{dilution prélevé}}(\text{ml})} \quad \text{Equation II.43}$$

Avec :

$C_{\text{lue}}$  = la concentration calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

$C_{\text{blanc}}$  = la concentration du blanc de méthode calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

$V_{\text{dilution final}}$  = le volume final de la dilution.

$V_{\text{dilution prélevé}}$  = le volume d'échantillon prélevé pour la dilution.

### II.3.2.10. Dosage des nitrates

Les nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) proviennent de l'oxydation complète des composés de l'azote. Les principales sources de rejet des nitrates sont les aérosols d'acide nitrique ou de nitrates d'ammonium provenant d'usines d'acide nitrique ou de fertilisants et les effluents de certaines industries alimentaires (salaison, etc.). Les nitrates sont aussi largement utilisés comme agent oxydant dans l'industrie chimique. La présence de nitrites dans les effluents industriels est surtout liée à leur utilisation comme inhibiteur de corrosion (Pétard, 1993 ; Rodier et al, 2009).

Si les composés à base d'azote ne sont pas assimilés par les plantes en grande quantité, il peut survenir des problèmes de pollution des eaux souterraines causée par les nitrates qui se déplacent librement dans le sol (Pétard, 1993).

Les légumes contiennent de fortes quantités de nitrates (2000 mg/kg dans la laitue, les épinards, la betterave davantage dans les navets et la scarole).

Les engrais utilisés pour les grandes cultures sont riches en matières azotées.

Les excès des nitrates et leur entraînement par les eaux pluviales sont limités par un épandage des engrais au moment précis des besoins des plantes, et par l'utilisation de certaines pratiques culturales destinées à piéger les nitrates pendant la période d'arrêt de la végétation et de forte

pluviométrie. Avant l'hiver, les végétaux utiles sont pour leur croissance les nitrates présents dans le sol. En fin d'hiver, après en foussement, la décomposition des plantes libère l'azote qui sera disponible pour la prochaine culture.

### Principe

Afin de déterminer les nitrates dans les eaux, on utilise la méthode de l'acide sulfocalicylique.

L'acide sulfocalicylique réagit sur les nitrates en donnant un dérivé d'acide nitrosulfosalicylique de couleur jaune (Rodier, 2005).

### Réactifs

- Solution de salicylate de sodium 0,05%.
- Nitrate de potassium.
- Ammoniaque diluée.

### Mode Opératoire

On introduit dans une série de capsules de 60 ml successivement ([Tableau II.10](#)).

**Tableau II.10:** Dosage des nitrates.

Numéro de capsule	T	1	2	3	4
Solution étalon d'azote nitrique à 5 ppm	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
Correspondance en (mg/l) d'azote	0	0,5	1	2,5	5
Solution de salicylate de sodium	1	1	1	1	1

Pour l'échantillon on prend 10 ml d'eau à analyser +1ml de solution de salicylate de sodium. On l'évapore dans une étuve à 80°C, puis on le laisse refroidir, ensuite on reprend le résidu par 2 ml d'acide sulfurique concentré. On attend 10mn, puis on ajoute 15ml d'eau distillée et 15ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de potassium.

Enfin on effectue la lecture au spectromètre à  $\lambda = 415\text{nm}$  (spécifique aux Nitrates).

### Expression des résultats

Après avoir effectuer la lecture au spectromètre, on obtient les résultats suivants ([Tableau II.11](#)):

**Tableau II.11:** Absorbances des échantillons pour le dosage des nitrates

Numéro	T	1	2	3	4	ECHA
Concentration (mg/l)	0	0,5	1	2,5	5	C <sub>x</sub>
Absorbance nm	0	0,108	0,209	0,431	0,548	0,02

En trace la courbe d'étalonnage  $A = f(c)$  a fin de déterminer la valeur de la concentration de l'eau à analyser en azote nitrique (mg/l)

D'après la courbe d'étalonnage de  $\text{NO}_3^-$  (nitrates), on peut trouver la valeur de concentration à partir de l'équation de la droite.

### Exercice

Pour l'analyse des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) par colorimétrie, on utilise la méthode de Brucine. Pour cela, on procède de la manière suivante :

Tout d'abord on doit préparer 150 mL d'une solution mère des nitrates à 1 g/l à partir de sel de sodium  $\text{NaNO}_3$ , comment précède t-on ?

Ensuite, on prépare 200 mL d'une solution fille de nitrates 50 mg/L à partir de la solution mère Comment on doit procéder ?

Pour établir la courbe d'étalonnage, on procède de la façon suivante, dans une série de fioles jaugées et numérotées de 50 mL de capacité , on introduit successivement tout en agitant après chaque addition (Tableau II.12)

**Tableau II.12:** Dosage des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) par colorimétrie (Méthode de Brucine).

Numéro de fiole	T	1	2	3	4	5	6
Solution étalon fille de ( $\text{NO}_3^-$ ) à 50 mg/L en mL	0	1	2	4	6	8	10
Eau distillée en mL	50	49	48	46	44	42	40

- Calculer les  $X_i$
- Tracer la courbe d'étalonnage
- On prend deux échantillons ( $E_1$  et  $E_2$ ), aux quels on fait subir les memes opérations, à la fin, on trouve les valeurs d'absorbance correspondantes :  $\text{Abs}(E_1) = 0,883$     $\text{Abs}(E_2) = 1,237$ .

Calculer les teneurs en nitrates et azote nitrique des deux échantillons.

### II.3.2.10.1. L'effet d'une concentration élevée de nitrates dans les eaux de consommation sur la santé de l'individu

Bien que les nitrates n'aient pas d'effets toxiques directs (sauf à des doses élevées de plusieurs dizaines de grammes), le fait qu'ils puissent donner naissance à des nitrites conduit à une toxicité indirecte ; en ce qui concerne la toxicité à long terme, il n'a jamais été observé de phénomènes de cancérogenèse avec ces deux types de sels.

Cette toxicité, provoquée par l'absorption de petites doses de nitrate est en réalité due aux nitrites formés par réduction des nitrates sous l'influence d'une action bactérienne.

Par contre, dans l'estomac, le liquide gastrique, permet la prolifération de bactéries réductrices de nitrates, ceux-ci diffusent dans la circulation générale et sont alors responsables de la formation de méthémoglobine qui résulte de l'oxydation réversible du fer ferreux de l'hémoglobine en fer ferrique.

### II.3.2.10.2. Elimination des nitrates

Les procédés biologiques présentent l'avantage d'éliminer les nitrates alors qu'avec les procédés physico-chimiques, ceux-ci se retrouvent dans les rejets.

Les méthodes d'élimination des nitrates en excès sont techniquement au point, mais les prix de revient élevés en ont jusqu'ici limité le développement. Si l'osmose inverse, les résines échangeuses d'ions sont susceptibles d'être utilisées, ce sont surtout les méthodes de dénitrification biologique qui sont actuellement considérées avec faveur (Berné et al, 1991) (Figure II. 19). Dans ces méthodes, les nitrates constituent une source d'oxygène pour le développement bactérien, la multiplication des bactéries nécessite alors dans les procédés hétérotrophiques l'apport extérieur d'un substrat carboné ou dans les procédés autotrophiques, le passage sur un support soufré qui par oxydation libère l'azote et donne des sulfates (Rodier et al, 2009).

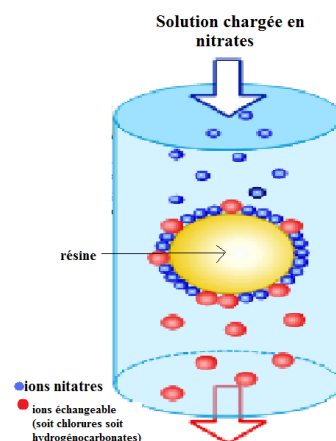


Figure II. 19: Méthode de dénitrification

Chez l'homme, la présence de nitrites dans le sang empêche l'hémoglobine de fixer convenablement l'oxygène. C'est l'une des causes de la « maladie bleue du nourrisson », appelée « **Méthémoglobinémie** ». En avril 2011, trois enfants en sont morts en Chine (Figure II.20). C'est pourquoi la teneur en nitrites dans l'eau potable est réglementée (notamment pour la préparation des biberons) et, indirectement celle des nitrates en raison de leur capacité à se transformer en nitrites.



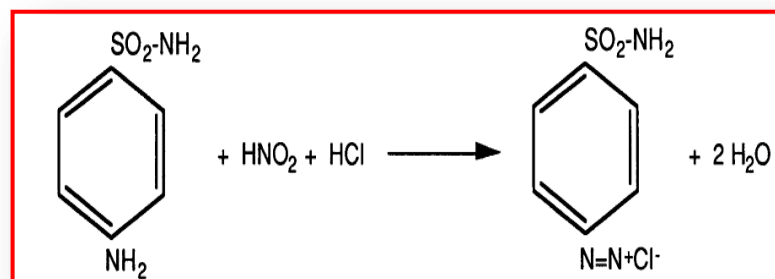
**Figure II. 20:** Maladie bleue du nourrisson.

En milieu acide, comme c'est le cas dans l'estomac, les nitrites, souvent présents dans la charcuterie comme additifs, forment avec les amines secondaires des nitrosamines toxiques, très vraisemblablement cancérigènes. La présence de l'ion nitrite, dans une eau destinée à la consommation humaine, est généralement significative d'une pollution d'origine organique. Les eaux ayant des teneurs supérieures à  $0,1 \text{ mg.L}^{-1} (\text{NO}_2^-)$  sont considérées comme non potables.

### II.3.2.10.3. Principe du dosage spectrophotométrique de l'ion nitrite

Le principe du dosage repose sur la formation d'un complexe coloré par réaction de diazotation copulation entre l'ion nitrite, la sulfanilamide et le N-naphtyléthylène diamine.

En milieu acide, la fonction amine primaire de la sulfanilamide réagit avec l'acide nitreux selon la réaction de Griess (réaction de diazotation spécifique de l'acide nitreux (Figure II.21):



**Figure II.21:** Réaction de diazotation spécifique de l'acide nitreux.

L'ion  $\text{Ar-N=N}^+$  stable donne un composé diazoïque en présence d'une amine aromatique selon la réaction suivante (Figure II.22):



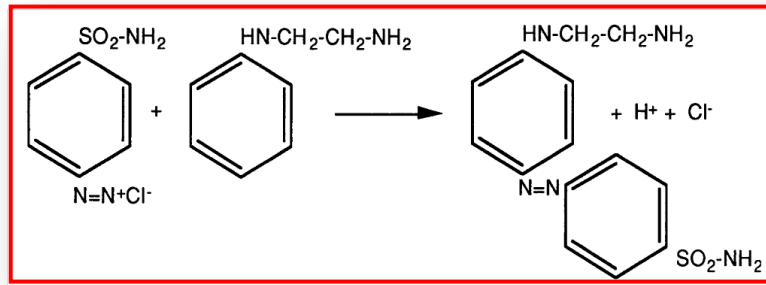


Figure II.22: Diazoïque.

#### II.3.2.10.4. Préparation des solutions de nitrite de sodium (Rodier et al, 2009)

##### ✚ Solution mère

Peser très précisément (à 0,1 mg près) 69 mg de nitrite de sodium. Mettre cette quantité dans une fiole jaugée de 500 ml. Récupérer dans la fiole jaugée les traces de produit restant sur la coupelle de plastique avec un peu d'eau distillée et compléter à 500 ml. Boucher la fiole et homogénéiser la solution (2 mM).

##### ✚ Solution fille

Préparer une solution fille de nitrite de sodium 0,02 mM. Pour cela, diluer la solution mère au 1/100 ème : introduire 10 ml de la solution mère prélevés à l'aide d'une pipette dans une fiole de 1000 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillé.

##### ✚ Préparation de la gamme étalon

Réunir les fioles jaugées de 50 ml et préparer, en série, les six solutions suivantes (Tableau II.13):

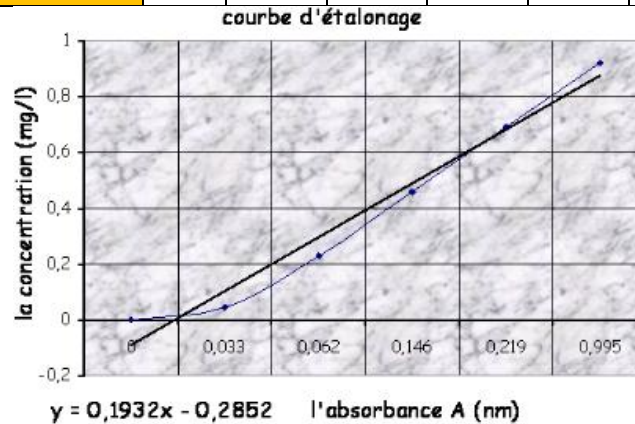
Tableau II.13: Préparation des solutions de nitrite de sodium.

Numéro de fiole	T	1	2	3	4	5
<b>Solution fille étalon à 0,0023g/l (ml)</b>	0	1	5	10	15	20
<b>Eau distillée (ml)</b>	50	49	45	40	35	30
<b>Réactif de Zambelli (ml)</b>	2	2	2	2	2	2
<b>Ammoniaque pure en ml</b>	2	2	2	2	2	2
<b>Correspondance en mg/l de NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	0	0,046	0,23	0,46	0,69	0,92

La courbe d'étalonnage  $C_{\text{NO}_2^-} = f(A)$  (Figure II.23) donne directement la teneur en nitrates exprimée en mg/l d'eau (Tableau II.14).

Tableau II.14: Absorbances des solutions de nitrite de sodium.

Numéro	T	1	2	3	4	5	Echan
Concentration (mg/l)	0	0,046	0,23	0,46	0,69	0,92	C <sub>X</sub>
Absorbance (nm)	0	0,033	0,062	0,146	0,219	0,995	0

Figure II.23: Courbe d'étalonnage C<sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub> en fonction de l'absorbance.

En parallèle, préparer trois fioles contenant 50 ml de la solution inconnue à doser.

Ajouter dans chaque fiole 1 ml de réactif I et 1 ml de réactif II, boucher et homogénéiser.

Attendre 10 minutes, temps nécessaire à la formation du complexe coloré stable.

Régler le zéro du spectrophotomètre avec de l'eau distillée à la longueur d'onde de 537 nm. Mesurer l'absorbance de la solution 0 (blanc réactif) par rapport à l'eau distillée.

Faire les mesures d'absorbance des solutions étalons et de la solution inconnue.

#### ✚ Expression des résultats

Tracer la droite d'étalonnage  $A = f(C)$ , calculer la pente. Déduire la concentration de la solution inconnue (mM) et le titre pondéral (mg.L<sup>-1</sup>) (N) et (mg.L<sup>-1</sup>) (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).

Calculer la moyenne et l'intervalle de confiance en prenant un risque à 5 %.

#### II.3.2.10.5. Inconvénients de la présence des nitrites dans l'eau potable

Les nitrites peuvent être rencontrés dans les eaux, mais généralement à des faibles doses. En ce qui concerne les eaux destinées à la consommation humaine, une enquête du ministère de la santé réalisée en France en 1981, à montrer que seulement 1% de la population reçoit une eau dont la teneur en nitrites est supérieur à 0,1 mg/l.

Une eau qui renferme des nitrites est à considérée comme suspecte. Il est important de signaler que les eaux en contact avec certains terrains et certaines conduites peuvent contenir des nitrites indépendamment de toute souillure. On trouve aussi quelques fois des nitrites non liés à une pollution dans les eaux pauvres en oxygène, leur présence a été signalée dans les eaux de pluie et

dans les eaux provenant de la fonte des neiges, il sont aussi susceptibles de se former sous l'action de bactéries et des température élevées à partir des chloramines créés au cours de la désinfection par réaction sur l'ammoniaque. Il a été aussi observé que la teneur en nitrites de l'eau, stockées à des températures de l'ordre de 40°C pouvait s'élever probablement sous l'influence d'une action microbienne, leur emploi comme inhibiteur de corrosion dans les stations de traitement des eaux peut aussi conduire des erreurs d'interprétation, du point de vue de la toxicité qui est très significative en raison de leur pouvoir oxydant, il faut retenir que les nitrites peuvent avoir une action méthémoglobinisante (Berné et al, 1991). Comme cela est indiqué à propos des nitrites. Donc on peut dire que la présence des nitrites peut provoquer l'oxydation du fer que contient l'hémoglobine, cette dernière se transforme en méthémoglobine et ne peut plus assurer le transport de l'oxygène vers les organes l'hémoglobine du sang, transformée en méthémoglobine, du fait de l'oxydation du fer qu'elle contient par les nitrites, ne peut plus assurer le transport de l'oxygène.

En conclusion, les nitrites proviennent soit d'une oxydation incomplète de l'ammoniaque, la nitrification n'étant pas conduite à son terme soit d'une réaction des nitrites sous l'influence d'une action dénitrifiante. La direction des communautés européennes et la réglementation Française indiquent comme teneur des nitrites dans les eaux potables une valeur limite de 0,1 mg/l. Au cours de la décontamination microbienne de l'eau 0,5 mg/l de NO<sub>2</sub> en N détruit presque 0,5 mg/l de chlore, la présence de nitrites présente des inconvénients pour le traitement de laine de soie.

### II.3.2.11. Dosage des phosphates (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

En zone urbanisée, les activités des ménages peuvent constituer l'apport principal en phosphate. Une moyenne sur le territoire européen n'a pas beaucoup de sens car le problème doit être envisagé à l'échelle de chaque bassin.

L'épuration des eaux ne peut remplacer la prévention « prayon- Rupel » déclare qu'il est inutile d'interdire les phosphates dans les détergents, car la législation européenne rend obligatoire la déphosphatation des eaux usées dans l'ensemble des zones sensibles. A ce sujet, il est déplorable que la Belgique ait pris un tel retard dans l'application de cette directive.

Il existe des solutions techniques qui permettent de réduire le taux de phosphate des effluents domestiques (traitement tertiaire), mais elle sont rarement appliquées. De toutes façons, la prévention doit toujours prévaloir, vu le coût des frais curatifs, à charge de la collectivité.

Le phosphate c'est un élément essentiel à la vie aquatique les fortes concentration en phosphate rencontrées dans l'estuaire indiquent un enrichissement d'origine domestique et agricole provenant du bassin versant, ainsi que l'existence d'apports directs venant des activités industrielle (Beneden, 1957).

Les phosphates peuvent être d'origine organique ou minérale, le plus souvent, leur teneur dans les eaux naturelles résulte de leur utilisation en agriculture, de leur emploi comme additifs dans les détergents et comme agents de traitement des eaux de chaudières. Leur présence dans les eaux de certains puits, à la campagne, indique la proximité de fumiers, de fosses septiques ou la possibilité d'infiltration d'eaux de ruissellement agricoles, riches en engrais.

Elles sont considérées comme responsables du phénomène d'eutrophisation en rivière. Au moment du développement du plancton végétal printanier, le phosphore sous forme de phosphates  $\text{PO}_4^{-3}$  est consommé puis que comme les nitrates, c'est un sel nutritif (Rodier et al, 2009). Sa teneur dans l'eau est en dessous de la limite de détection des méthodes d'analyse courantes. Dans les eaux saumâtres turbides, la teneur en phosphore est sous l'influence de la nature et de la concentration en particules fines, en raison des phénomènes d'adsorption. C'est ce qu'on constate dans l'embouchure de la seine où dans la bouchon vaseux la teneur en  $\text{PO}_4^{-3}$  est proportionnelle à la concentration en matières en suspension (MES) (Beneden, 1957; Pétard, 1993).

### **But**

Le but de cette manipulation est l'acquisition de la concentration et la teneur en phosphore et en phosphates d'un échantillon par le tracé de la courbe d'étalonnage  $C_{\text{PO}_4} = f(A)$ .

Il est nécessaire de filtrer les échantillons d'eau avant les mesures, car ce dosage peut être troublé par la présence des MES.

### **Principe**

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui réduit par l'acide ascorbique développe une coloration bleu, susceptible d'un dosage colorimétrique. Certaines formes organiques pouvaient être hydrolysées au cours de l'établissement de la coloration et donner des orthophosphates, le développement de la coloration est accéléré par le catalyseur, l'émétique et le potassium.

### **Réactifs**

- Réactif sulfomolybdique;
- Acide ascorbique cristallisé;
- Dihydrogène phosphates de potassium cristallisé.

### **Mode opératoire**

Établissement de la courbe d'étalonnage

Introduire dans une série de fioles jaugées de 25 ml ([Tableau II.15](#)):

Ensuite on mélange chaque fiole et on les porte à l'ébullition pendant 1mn ; on laisse refroidir puis on effectue les lectures.

On effectue la lecture de l'absorbance à une longueur d'onde  $\lambda=608$  nm à l'aide d'un spectromètre (la température est comprise entre 20 et 25°C).

**Tableau II.15:** Dosage des phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Numéro de fioles	T	1	2	3	4	5
Solution étalon de P à (1 mg/l) (ml) 1 ppm	0	1	5	10	15	20
Eau distillée ( ml)	20	19	15	10	5	0
Correspondance en ( mg/l) de P	0	0,05	0,25	0,5	0,75	1
Réactif sulfomolybdique en (ml)	4	4	4	4	4	4
Acide ascorbique en (g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

#### ✚ Présentation de la solution fille à partir de la solution mère

La solution mère des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  à une concentration de 0,5 g/l. Pour avoir une solution fille de 0,01 g/l on dilue 1/50 fois.

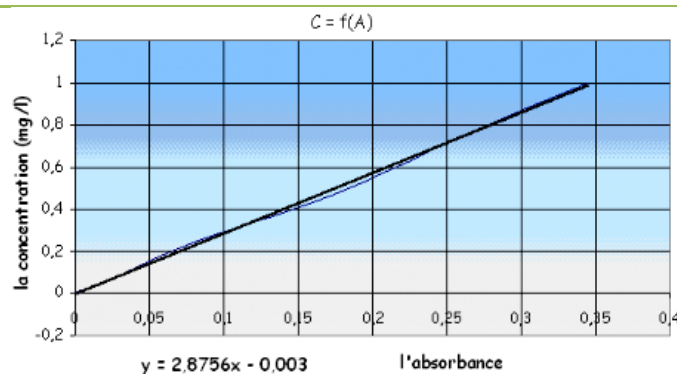
50 ml de solution fille à 0,01 g/l correspond à 1ml de solution mère de 0,5 g/l et 49 ml d'eau distillée.

#### ✚ Expression des résultats

Après avoir effectué la lecture au spectromètre (Tableau II.16), on obtient les résultats suivants (Figure II.24):

**Tableau II.16:** Absorbances de dosage des phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Numéro de capsule	T	1	2	3	4	5
Absorbance	0	0,019	0,083	0,184	0,262	0,345



**Figure II.24:** Courbe d'étalonnage de dosage des phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

### II.3.2.11.1. Origine des phosphates

Les phosphates font partie des anions facilement fixés par le sol, leur présence dans les eaux naturelles est liée à la nature des terrains traversés et à la décomposition de la matière organique, dans les zones phosphatières, souvent associés à des fluorures. Dans le cas du traitement des eaux brutes, les phosphates peuvent perturber l'efficacité de la coagulation et l'adoucissement.

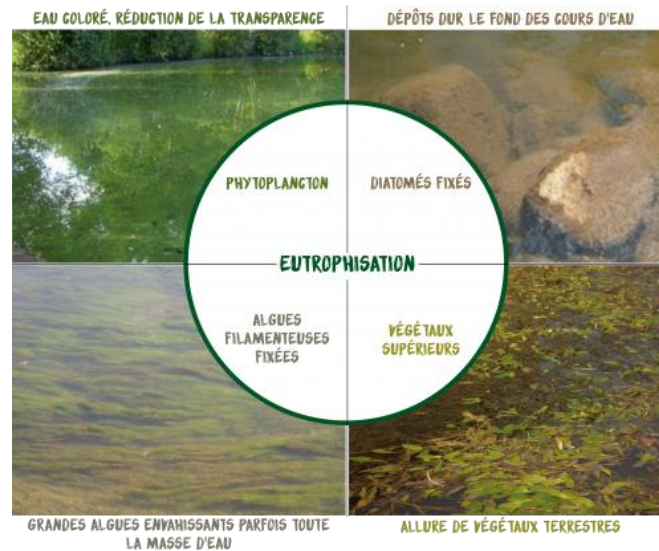
Dans les eaux de puits, la présence de phosphate peut avoir pour origine une infiltration en provenance des fosses d'aisance ou de dépôt du fumier. Les eaux de surface ou de nappes peuvent être contaminées par les rejets industriels et domestiques ou par lessivage des terres cultivées referment des engrais phosphatés ou traité par certains pesticides. Les phosphates peuvent aussi provenir des traitements de vaccination des eaux industrielles contre la corrosion et l'entartrage ou des adjuvants actifs ajoutés aux détergents, ceux-ci participent à la diminution de la dureté de l'eau. Les phosphates s'échappent en majeure partie (80%) au traitement des stations d'épurations biologique classique et de ce fait, se retrouvent dans les rejets (Rodier et al, 2009).

Cependant, la diphosphatation biologique par ajout d'une zone anaérobienne tête d'un système à boues activées est en cours de développement. Les traitement physico-chimique de caprification peuvent éliminer de 80 à 85% de phosphate suivant le réactif utilisé et le pH. Donc les apports de phosphore sont d'origine :

- ✚ Agricole (l'utilisation d'engrais) ;
- ✚ Industrielle (les détergents) ;
- ✚ Domestique (un habitant rejette en moyenne 4 g de phosphate par jour), une moitié due aux détergents, l'autre au phosphore métabolique.

### II.3.3. Phénomène d'eutrophisation

C'est un enrichissement de lacs, de réservoirs, de cours d'eau et de rivages marins en sels minéraux qui entraîne une prolifération de plantes aquatique (Figure II.25). Eutrophisation vient du grec eutrophos qui signifie «Bien nourrir». Les écologistes utilisent ce terme pour d'écrire des habitats et des communautés relativement productives en opposition à des habitats « Oligotrophes » caractérisés par une déficience en sels minéraux nutritifs indispensables à la croissance des végétaux.



**Figure II.25:** Phénomène d'eutrophisation.

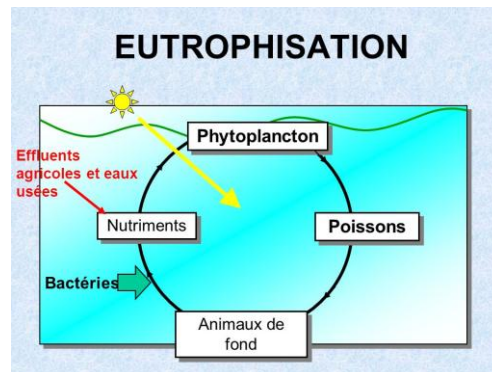
En 1919, le limatologiste suédois Einar Nnauman décrit vit les lacs oligotrophes comme étant généralement profonds, situés dans des bassins hydrographiques de roches résistantes, ayant des eaux transparentes et ne pouvant entretenir qu'une vie animale ou végétale pauvre caractérisée par la prédominance des poissons salmonidés. Des roselières touffues et des lits de plantes submergées se développent par fois. On y trouve souvent en abondance des poissons d'eau douce tels que les perches, les carpes, les brèmes, les gardons et les brochets.

De nombreuses études ont montré que ces caractéristiques étaient principalement déterminées par la disponibilité biologique en azote et, plus encore, par la disponibilité en phosphore. Les nitrates (sels d'azote) sont surtout produits par l'activité des bactéries nitriques du sol. Très solubles, les nitrates sont aisément lessivés par les eaux d'infiltration, s'ils ne sont pas absorbés par les plantes. En revanche, les phosphates (sel de phosphore) sont peu solubles. Les petites quantités qui s'échappent avec les eaux d'infiltration se trouvent généralement sous forme de particules. On pensait autre fois que les lacs gagnaient naturellement en eutrophie avec le temps. Il semble maintenant évident que les changements récents sont causés par l'augmentation du sel s minéral provenant des sols, à la suite des activités humaines telles que le déboisement, le labour et fertilisation des terres cultivées. Ces types d'eutrophisation d'origine humaine porte le nom d'eutrophisation anthropique.

L'apport de phosphore dissous dans les lacs et les cours d'eau a fortement augmenté par les rejets d'eau. Les détergents à base de polyphosphates contribuent également à cet apport dans une proportion significative.

En effet, avec l'augmentation de la turbidité de l'eau, la production de phytoplancton s'accroît avec la décomposition bactérienne, où la consommation d'oxygène devient trop importante. En conséquence, le volume d'eau disponible pour les poissons diminue. Enfin, la décomposition

bactérienne engendre un dégagement important d'hydrogène sulfureux à odeur putride (Figure II.26).



**Figure II.26:** Eutrophisation.

Il existe malheureusement de nombreux lacs touchés par l'eutrophisation comme la Suède (lac Norviken, lac Trummen), l'Europe (lac de Zurich, lac de Constance) et les États-Unis (lac Washington). Dans les cas les plus graves, les lacs perdent leur transparence (avec l'augmentation des algues en suspension) et leur oxygène profond, tandis que leurs eaux viciées acquièrent un goût et une odeur déplaisants. L'eutrophisation a pour conséquence, outre les problèmes esthétiques, la dégradation des pêcheries et l'augmentation du coût du traitement de l'eau potable.

La tendance à l'eutrophisation peut être inversée par la réduction de la charge en phosphore. Cette dernière est réalisée soit en détournant les eaux responsables, soit en effectuant une précipitation chimique avec des sels de fer à des endroits critiques tels que les effluents des stations d'épuration. Parmi les projets réussis, on peut citer ceux du lac d'Annecy et du lac Nantua. Ces lacs peu profonds peuvent recycler le phosphore de manière efficace que les lacs profonds. Des méthodes de simulation de réseaux trophiques de remplacement (bio-manipulation) peuvent être employées pour traiter les symptômes d'eutrophisation.



---

# Conclusion

---

## Conclusion

L'eau est le principal réactif utilisé donc cette grande usine chimique qu'est la terre. En réalité, l'eau est un élément de base pour la plupart des industries. Après avoir l'utilisée, la plus grande partie de cette eau est jetée à l'environnement. Comme elle est toujours chargée en matière chimique, elle devient une source de pollution grave pour le milieu qui la reçoit. Donc l'amélioration de la qualité des eaux usées issue de l'industrie présente un enjeu environnemental, mais aussi économique.

En fait, l'eau est un bien économique car elle peut être vendue, achetée et échangée, mais malheureusement le développement du secteur de l'eau a marqué toujours des retards enregistrés au niveau de certaines composantes, notamment l'assainissement liquide et l'épuration des eaux usées. Ce retard a eu pour conséquence la dégradation de la qualité des ressources aquatiques, et par conséquent, la pollution de l'environnement qui constitue une menace pour les ressources et surtout pour la santé humaine. Actuellement, la majorité des populations ne bénéficie pas d'un accès direct à l'eau potable et à l'assainissement. Donc l'épuration des eaux usées par les méthodes avancées et l'utilisation des techniques modernes d'analyse chimiques, biologiques et microbiologiques des eaux afin d'améliorer leurs qualité est un défi à relever aujourd'hui.



---

# Références bibliographiques

---

## Références bibliographiques

- G.V. Beneden. Application d'un dosage colorimétrique de phosphore aux eaux additionnées de polymétaphosphates. C.B.E.D.E, Bull. trimestriel, I, (35), p 33. 1957.
- F. Berné, J. Cordonnier. Traitement des eaux usées. Editions TECHNIP, Paris, 1991.
- J. Bouquiaux, A. Martens, E. Leclerc, P. Beaujean. La détermination des matières en suspension dans les eaux. Étude comparative des diverses techniques de laboratoires. C.B.E.D.E, 34, p 66, 1953.
- D. Couzillard, S. Garlepy. Traitement et Valorisation des Eaux Usées Agro-Alimentaires: Faisabilité du Procédé Aérobie Thermophile pour un Effluent d' Abattoir. The canadian journal of chemical engineering, volume 68, December, 1990.
- G. Michard, Chimie des eaux naturelles, Principes de géochimie des eaux, Publisud, Janvier 2002 .
- M.O. Mizier. La mesure de turbidité : un paramètre essentiel pour les eaux potables comme pour les eaux usées, L'Eau l'industrie les nuisances, 284, 2005.
- J. Pétard. Les méthodes d'analyse, Tome 2, Analyse d'eau, ORSTOM, Nouméa, Novembre 1993.
- F. Rejsek. Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine (CRDP). Bordeaux. 358 p, 2002.
- J. Rodier. L'analyse de l'eau : eau naturelle ; eau résiduelle ; eau de mer ; 8ème Edition.Dunod. 1384p, 2005.
- J. Rodier, B. Legube. L'analyse de l'eau , Contrôle et interprétation – 10<sup>ème</sup> édition, entièrement mise à jour. DUNOD, Paris ,2016.
- J. Rodier, B. Legube, N. Merlet. L'analyse de l'eau. 9<sup>ème</sup> édition, entièrement mise à jour. DUNOD, Paris ,2009.
- L. Sigg, P. Behra et W. Stumm. Chimie des milieux aquatiques, 3<sup>ème</sup> édition, DUNOD, Paris, 2000.
- M. Tardat-Henry, J. P. Beaudry, Chimie des eaux, 2<sup>ème</sup> editions, Le Griffon d'argile, 1992.
- L. Zella, D. Smadhi. L'eau :etat des lieux des potentialites et des prelevements. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, (08) 69-80, 2010.