

## La deuxième partie : Chimie des Eaux Usées

### II.1. Objectifs et principe des critères globaux

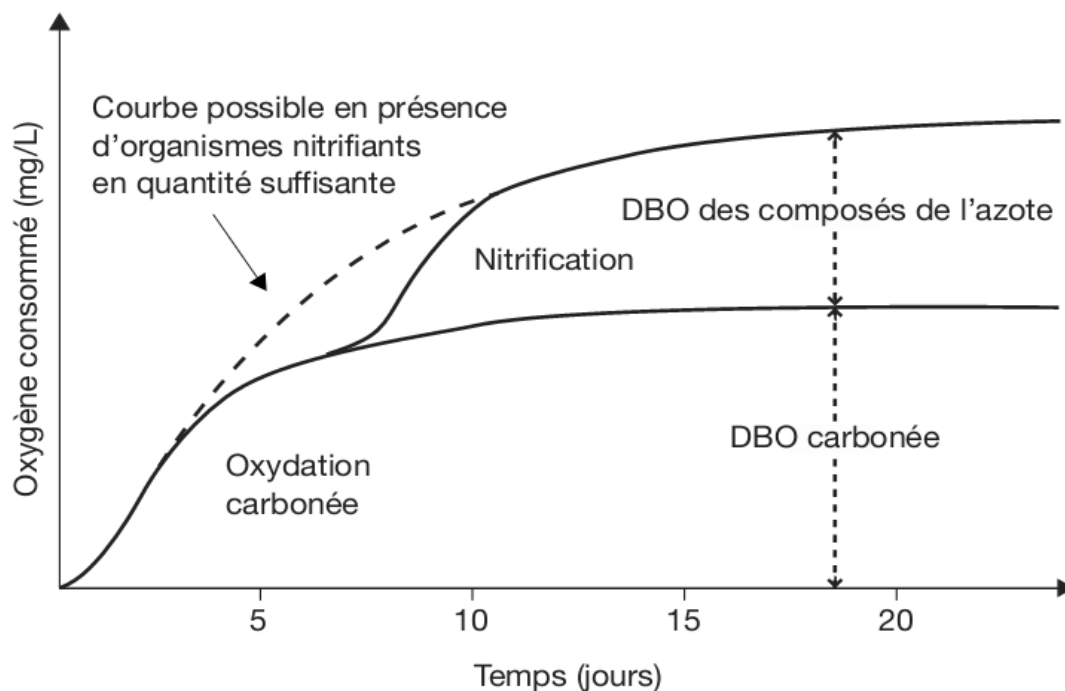
L'objectif des critères globaux de pollution est d'évaluer grâce à un paramètre unique le risque polluant associé aux effluents. Quelques concepts globaux émergent en effet en examinant l'impact d'un rejet sur un milieu naturel :

- la présence de matières en suspension provoque la mort des poissons par asphyxie et empêche la pénétration de la lumière dans les eaux.
- les matières oxydables consomment l'oxygène dissous et entraînent l'asphyxie des êtres vivants,
- la présence de substances à effet toxique dans les rejets inhibe le développement de certains organismes aquatiques ou provoque leur mortalité, le rejet de composés azotés et phosphorés peut provoquer un développement exagéré de végétaux dans les eaux de surface (eutrophisation).

### II.2. Demande biochimique en oxygène (DBO)

Le test de la demande biochimique en oxygène a constamment fait l'objet de discussions. Amélioré et précisé, dans des conditions de pH, de température, de salinités bien déterminées, il constitue cependant un moyen valable de l'étude des phénomènes naturels de destruction des matières organiques. Les difficultés d'application, d'interprétation des résultats, de reproductibilité, sont liées au caractère biologique de la méthode. La courbe de consommation d'oxygène est d'abord faible puis s'élève rapidement jusqu'à un plateau, sous l'action de la phase logarithmique de croissance. L'oxydation des matières organiques n'est pas le seul phénomène en cause ; il faut y ajouter l'oxydation des nitrites et des sels ammoniacaux ainsi que les besoins liés des phénomènes d'assimilation et de la formation de nouvelles cellules.

La figure ci-dessous montre une courbe typique de DBO obtenue sur un effluent urbain.



**Exemple de courbe de DBO pour un effluent urbain**

L'étape de nitrification prend également en compte les sels ammoniacaux formés lors de l'oxydation carbonée, cette oxydation carbonée pouvant s'écrire schématiquement à l'aide de l'équation suivante :

Matière organique + oxygène + microorganismes + éléments nutritifs  $\longrightarrow$  sous-produits de biodégradation (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>...) + biomasse bactérienne.

Pour sa détermination, on dispose :

– d'une méthode par dilution qui ont pour principe d'établir une dilution de l'eau riche en matières organiques par une eau apportant l'oxygène dissous dont on mesure la quantité résiduelle, dans des conditions opératoires bien déterminées ;

– d'une méthode sans dilution destinée aux eaux de faible DBO (< 6 mg/L O<sub>2</sub>),

– de méthodes instrumentales qui sont dérivées de méthodes respirométriques permettant de suivre automatiquement l'évolution de la demande biochimique en oxygène au cours de l'oxydation des matières organiques contenues dans l'eau. L'oxygène apporté au milieu peut être fourni soit par l'électrolyse d'une solution acide diluée, la mesure de la quantité de courant débité étant alors proportionnelle à la consommation d'oxygène, soit délivrée par une pompe doseuse à partir d'un réservoir d'oxygène pur à la pression atmosphérique. Les conditions de la mesure, pendant laquelle l'eau à étudier est en équilibre avec une atmosphère dont la pression et la concentration en oxygène demeurent constantes, se rapprochent ainsi des conditions réelles de l'autoépuration d'une eau usée.

Avant l'analyse, l'eau brute tamisée est décantée dans un cône spécial pendant deux heures. L'eau résiduaire est alors prélevée par siphonnage dans la zone centrale de l'éprouvette.

### **Méthode par dilution**

La demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) est définie comme la quantité d'oxygène consommée dans les conditions de l'essai, c'est-à-dire après incubation durant 5 jours, à 20 °C et dans l'obscurité, par certaines matières présentes dans l'eau, principalement pour assurer leur dégradation par voie biologique. La mesure de la quantité d'oxygène consommée est suivie dans une solutionensemencée ou non.

### **Principe**

Mesure de l'oxygène consommé en cinq jours par un échantillon dilué avec une eau saturée en oxygène,ensemencée avec des germes, puis placé dans une enceinte thermostatée à 20 °C.

#### **■ Matériel spécial**

- Flacons en verre à bouchon rodé de 150 ou 250 mL.
- Enceinte thermostatée à 20 °C ± 1 °C.
- Matériel nécessaire au dosage de l'oxygène dissous, de préférence un oxymètre.

### **Réactifs**

#### **■ INOCULUM BACTÉRIEN POUR ENSEMENCEMENT**

*Si l'eau à analyser n'est pas riche en microorganismes, on pourra ajouter selon les cas l'un des inoculum suivants :*

- *eau résiduaire urbaine fraîche (de préférence après décantation),*
- *boue urbaine fraîche prélevée par exemple dans un bassin d'épuration biologique,*

–eau de rivière, prélevée quelques kilomètres en aval d'une station épuration urbaine,

–réactif d'ensemencement disponible dans le commerce.

### **SOLUTION TAMPON DE PHOSPHATES (pH = 7,2)**

Dans une fiole jaugée de 1 L, dissoudre successivement les réactifs suivants avec de l'eau déionisée :

Dihydrogénophosphate de potassium	(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) 8,50 g
Hydrogénophosphate de dipotassium	(K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ) 21,75 g
Monohydrogénophosphate de sodium dihydraté	(Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O) 33,40 g
Chlorure d'ammonium	(NH <sub>4</sub> Cl) 1,70 g
Eau déionisée q.s.p.	1000 mL

### **SOLUTION SALINE**

Dans une fiole jaugée de 1 L, dissoudre successivement les réactifs suivants avec de l'eau déionisée :

Chlorure de fer (III) hexahydraté	(FeCl <sub>3</sub> , 6 H <sub>2</sub> O) 0,25 g
Sulfate de magnésium heptahydraté	(MgSO <sub>4</sub> , 7 H <sub>2</sub> O) 22,5 g
Chlorure de calcium	(CaCl <sub>2</sub> ) 27,5 g
Eau déionisée q.s.p.	1000 mL

### **SOLUTION DE CONTRÔLE GLUCOSE /ACIDE GLUTAMIQUE**

Cette solution doit être préparée chaque jour avec des réactifs préalablement séchés à 105 °C pendant 1 h :

D-glucose anhydre	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) 150 mg ± 1 mg
Acide glutamique	(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> ) 150 mg ± 1 mg
Eau déionisée q.s.p.	1000 mL

Cette solution présente une demande théorique en oxygène égale à 307 mg/L d'oxygène. Sa DBO empirique est la suivante : DBO<sub>5</sub> = 210 mg/L ± 20 mg/L DBO<sub>7</sub> = 225 mg/L ± 20 mg/L.

### **SOLUTION D'ALLYL THIO-URÉE À 1 g/L**

Allyl thio-urée (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S)	500 mg
Eau déionisée q.s.p.	500 mL

Stockée à 4 °C, cette solution se conserve environ 2 semaines.

### **Mode opératoire**

#### **PRÉPARATION DE L'EAU DE DILUTION**

Pour préparer 1 L d'eau de dilution, on ajoutera à 1 L d'eau déionisée :

- 1 mL de la solution tampon de phosphates,
- 1 mL de la solution saline.

Cette solution sera amenée à 20 °C et aérée pendant au moins 1 heure en prenant soin de ne pas la contaminer. Vérifier que la teneur en oxygène dissous est voisine de la concentration de saturation à 20 °C (9,1 mg/L). Laisser reposer à 20 °C dans un récipient débouché pendant environ 1 h avant usage et l'utiliser dans les 24 h.

## PRÉPARATION DE L'EAU DE DILUTION ENSEMENCÉE

Ensemencer l'eau de dilution juste avant son utilisation en ajoutant 5 mL (\*) d'inoculum bactérien pour ensemencement.

Si l'eau à analyser est une eau résiduaire urbaine, cet ensemencement n'est pas nécessaire.

## CALIBRATION DE L'OXYMÈTRE

Lire soigneusement la notice de l'appareillage et effectuer les opérations de calibration.

## CONSERVATION DE L'ÉCHANTILLON

La détermination de la DBO doit être commencée le plus tôt possible après le prélèvement et dans tous les cas dans un délai inférieur à 24 h.

Si ce n'était pas possible, on peut éventuellement envisager de congeler l'échantillon avant la mesure. Mais dans ce cas, il faudra nécessairement ensemencer l'eau de dilution avec un inoculum bactérien.

## CHOIX DES DILUTIONS À RÉALISER SUR LES ÉCHANTILLONS

Il est recommandé de réaliser trois dilutions (ou plus) pour chaque échantillon.

Il convient en effet que la teneur en oxygène dissous après 5 jours d'incubation soit encore suffisante pour ne pas être considéré comme un facteur limitant pour la réaction de biodégradation. On considère en général que la concentration résiduelle en oxygène dissous se situe entre 1/3 et 2/3 de la concentration initiale.

Vu la difficulté à choisir le taux de dilution idéal, on cherchera à évaluer la DBO présumée pour chaque échantillon, par exemple en évaluant sa DCO et en estimant la fraction biodégradable.

*Tableau de dilution de DBO*

<b><i>DBO<sub>n</sub></i></b>	<b><i>Facteur de dilution (V<sub>total</sub>/V<sub>initial</sub>)</i></b>	<b><i>Exemple d'eau</i></b>
3-6	1, 1-2	<i>Eau de rivière (R)</i>
4-12	2	<i>R ou eau urbaines traitées biologiquement (E)</i>
10-30	5	<i>R, E</i>
20-60	10	<i>E</i>
40-120	20	<i>Eaux usées urbaines décantées ou effluent industriel faiblement contaminé (S)</i>
100-300	50	<i>S ou eau usée urbaine brute (C)</i>
200-600	100	<i>S ou C</i>
400-1200	200	<i>Effluent industriel fortement contaminé (I)</i>
1000-3000	500	<i>I</i>
2000-6000	1000	<i>I</i>

## PRÉPARATION DES SOLUTIONS D'ESSAI

Placer l'échantillon à 20 °C et attendre la stabilisation de sa température. Dans une fiole jaugée de 250 ou 500 mL, diluer l'échantillon avec l'eau de dilution (éventuellementensemencée) pour obtenir la dilution convenable.

Trois dilutions différentes seront préparées pour chaque échantillon.

Ajouter dans chaque flacon la solution d'allyl thio-urée à raison de 2 mL par litre d'échantillon dilué.

En prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter de modifier la teneur en oxygène dissous de cette dilution, on réalisera les opérations suivantes sur des fractions de chaque dilution :

Vérification du pH de chaque dilution. Il doit être compris entre 6 et 8. Si ce n'est pas le cas, le pH sera ajusté soigneusement à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium à environ 0,5 mol/L.

Détermination de la teneur en oxygène dissous.

Remplissage d'un flacon d'incubation. Le flacon sera rempli totalement, sans bulles d'air, et bouché hermétiquement.

Les flacons sont ensuite placés dans une enceinte thermostatée à 20 °C pendant 5 jours.

Au bout de 5 jours, on dose à nouveau l'oxygène dissous dans chacun des flacons.

### **ESSAI T ÉMOIN**

Trois flacons contenant uniquement l'eau de dilution seront traités de la même manière que les échantillons.

La consommation d'oxygène au cours des 5 jours d'incubation à 20 °C ne devrait pas excéder 0,5 mg/L.

### **Interprétation des résultats**

Soit :

$D_0$  = Teneur en oxygène (mg/L) de l'eau de dilution au début de l'essai.

$D_5$  = Teneur moyenne en oxygène (mg/L) de l'eau de dilution au bout de cinq jours d'incubation.

$T_0$  = Teneur en oxygène (mg/L) de l'une des dilutions de l'échantillon au début de l'essai.

$T_5$  = Teneur en oxygène (mg/L) de l'une des dilutions de l'échantillon au bout de cinq jours d'incubation.

F = Facteur de dilution tel que :

$$0,4T_0 \leq T_0 - T_5 \leq 0,6 T_0$$

La demande biochimique en oxygène exprimée en milligrammes d'oxygène par litre est égale à **DBO<sub>5</sub>** = **F (T<sub>0</sub> - T<sub>5</sub>) - (F - 1) (D<sub>0</sub> - D<sub>5</sub>)**

Préciser éventuellement le traitement préalable effectué sur le prélèvement (décantation, filtration).

### **Méthode pour les échantillons non dilués**

La détermination de la DBO sans dilution préalable est peu adaptée pour les eaux usées, elle a été développée pour les eaux naturelles. Cette méthode est applicable pour les échantillons dont la demande biochimique en oxygène est inférieure à 6 mg/L.

## Méthodes respirométriques (dites manométriques)

### ■ Principe

La diminution de l'oxygène consommé lors de la biodégradation d'un échantillon provoque une diminution de pression mesurée à l'aide d'un manomètre.

Plusieurs types d'appareillages sont commercialisés pour la mesure de la DBO. Certains permettent d'enregistrer une dépression, c'est le système de Warburg ; d'autres enregistrent la quantité d'oxygène fournie pour rétablir au fur et à mesure des besoins la pression initiale d'oxygène : c'est le système respirométrique de Sierp.

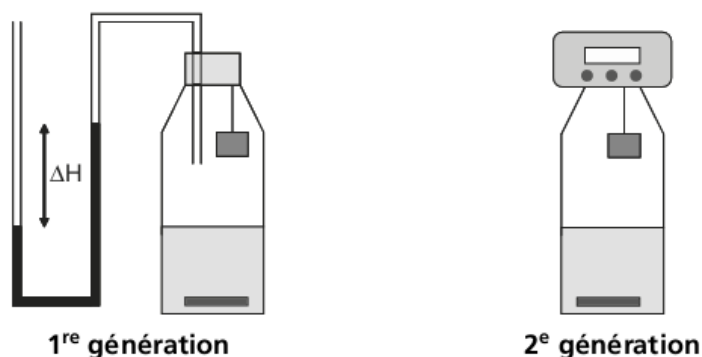
L'échantillon d'eau introduit dans une enceinte thermostatée est mis à incuber en présence d'air. Les micro-organismes présents consomment l'oxygène dissous qui est remplacé en permanence par de l'oxygène en provenance du volume d'air situé au-dessus de l'échantillon. L'anhydride carbonique formé est piégé par de l'hydroxyde de potassium.

### ■ Matériel

#### RESPIROMÈTRES ADAPTÉS À LA DÉTERMINATION DE LA DBO

Les appareillages commercialisés sont de 2 types (voir schémas ci-dessous).

Les appareils les plus anciens comportent un tube manométrique qui sert à déterminer la dépression correspondant à la consommation d'oxygène. Les plus récents utilisent un bouchon équipé d'un capteur de pression qui garde automatiquement en mémoire les pressions aux temps 1, 2, 3, 4 et 5 jours. Dans tous les cas, le flacon d'incubation est équipé d'un système d'agitation et d'une nacelle contenant de l'hydroxyde de potassium qui piège le dioxyde de carbone libéré lors de la biodégradation.



- flacons DBO adaptés au respiromètre utilisé,
- enceinte thermostatée à  $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ .

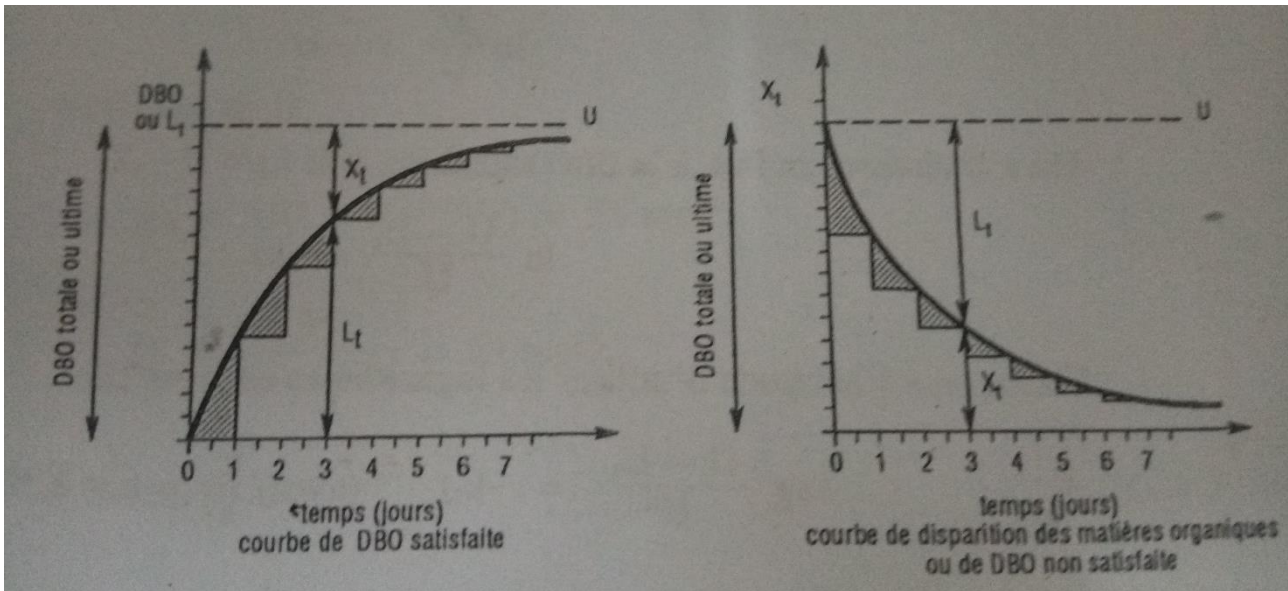
### Cinétique de la biodégradation des matières organiques

On a vu qu'on peut tracer expérimentalement la courbe de la DBO d'un échantillon en fonction du temps. Cela permet d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des matières organiques. C.-à-d. la variation de la vitesse de disparitions de ces matières organiques.

t : temps (jours).

$L_t$  : la DBO satisfaite au temps «t» en mg/L.

$X_t$  : la concentration en matières organiques non encore oxydée au temps t ou DBO non satisfaite (mg/L).



$$L_t + X_t = U.$$

$$X_{t=0} = U.$$

Le pourcentage de DBO satisfaite  $\frac{L_t}{U} \cdot 100$

Le pourcentage de DBO non satisfaite  $\frac{X_t}{U} \cdot 100$

$$X_t = U - L_t$$

$$\frac{X_t}{U} = \frac{U - L_t}{U} \Rightarrow \frac{X_t}{U} \cdot 100 = \left(1 - \frac{L_t}{U}\right) \cdot 100$$

La variation d'une réaction correspond à une variation de la [] en f(t), soit :  $\frac{dX_t}{dt}$

La cinétique du premier ordre s'écrit donc, mathématiquement :

$$-\frac{dX_t}{dt} = kX_t \Rightarrow \frac{dX_t}{X_t} = -k dt$$

$$\ln X_t = -k t + \text{Constante}$$

On détermine la valeur de la constante d'intégration à t=0, alors que  $X_t = U$ .

$$\ln U = -k \cdot 0 + \text{Constante} \Rightarrow \text{Constante} = \ln U$$

$$\ln X_t = -k t + \ln U \Rightarrow \ln \left(\frac{X_t}{U}\right) = -k t$$

$$\ln \left(\frac{U - L_t}{U}\right) = -k t \Rightarrow \text{Log}_{10} \left(\frac{U - L_t}{U}\right) = \frac{-k}{2.303} t \Rightarrow \text{Log}_{10} \left(\frac{U - L_t}{U}\right) = -k_1 t$$

$$\left(\frac{U - L_t}{U}\right) = 10^{-k_1 t} = 1 - \frac{L_t}{U} \Rightarrow L_t = U \left(1 - 10^{-k_1 t}\right) \quad \text{DBO (mg/L)}$$

### II.3. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existant 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, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites,

ammonium, sulfures et chlorures). Ce test est particulièrement utile pour l'appréciation du fonctionnement des stations de traitement.

Il est préférable d'effectuer les prélèvements dans des récipients en verre, les flacons en matière plastique pouvant entraîner la présence de contaminants organiques. Pratiquer la détermination de la DCO très rapidement après le prélèvement qui doit être représentatif et homogénéisé. Cependant, on peut conserver un certain temps l'échantillon s'il a été acidifié par l'acide sulfurique à  $\text{pH} < 2$ . La DCO totale comprend deux fractions, l'une étant soluble et l'autre particulaire. Lors des déterminations de DCO, il est d'usage de pratiquer l'analyse sur la fraction soluble. Celle-ci est obtenue en faisant décanter l'échantillon pendant une durée de 2 heures. L'échantillon pour analyse est alors prélevé dans la phase surnageante, par siphonage ou à l'aide d'une pipette, et la DCO mesurée est alors notée DCOad2 (DCO après décantation de 2 heures). Mais pour des objectifs particuliers, il peut être indiqué de déterminer la DCO totale, sans décantation préalable.

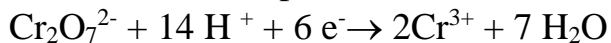
### **Détermination de la DCO (méthode à reflux en système ouvert)**

#### **Principe**

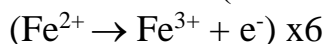
Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées à l'ébullition ( $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent jouant le rôle de catalyseur d'oxydation et de sulfate de mercure (II) -  $\text{HgSO}_4$  - permettant de complexer les ions chlorure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

Les matières oxydables (et en particulier les matières organiques) de l'échantillon sont oxydées par le dichromate de potassium dans les conditions précitées.

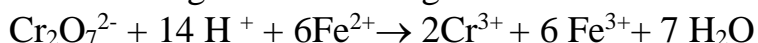
Le dichromate de potassium est réduit :



Le dichromate de potassium résiduel est dosé par une solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (donc de  $\text{Fe}^{2+}$ ), en présence de ferroïne (indicateur d'oxydo-réduction) :



La réaction globale du dosage est la suivante :



Il est alors possible de déterminer la quantité de dichromate de potassium consommé lors de l'essai et d'en déduire la quantité d'oxygène équivalente.

On pourra déterminer :

la DCO totale (matières dissoutes et en suspension) de l'échantillon (DCO totale),

la DCO dissoute, après décantation de l'échantillon pendant 2 heures (DCOad2).

Pour limiter l'interférence des chlorures, on ajoute du sulfate de mercure, qui conduit à la formation de chloromercurate (II), soluble et peu oxydable :



#### **■ Matériel spécial**

– Appareil à reflux composé d'une tube ou d'un ballon à fond plat de 250 mL à col rodé et d'un réfrigérant adaptable.

Le nettoyage de l'appareil est effectué en portant à l'ébullition sous reflux un mélange composé de 5 mL de solution de dichromate de potassium, 15 mL de solution d'acide sulfurique-sulfate d'argent et 10 mL d'eau.

– Plaque chauffante ou bloc chauffant adapté avec régulation de température.

– Régulateur d'ébullition.

### ■ Réactifs

– Acide sulfurique ( $d = 1,84$ ).

– Solution d'acide sulfurique à 4 mol/L :

acide sulfurique ( $d = 1,84$ ) 220 ml

eau déionisée q.s.p. 1 L

Verser l'acide sulfurique dans de l'eau. Après refroidissement, compléter le volume à 1 L.

– Solution de sulfate d'argent à 10 g/L dans l'acide sulfurique :

sulfate d'argent cristallisé ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) 10 g

acide sulfurique ( $d = 1,84$ ) q.s.p. 1 L

Dissoudre le sulfate d'argent dans 40 mL d'eau déionisée, ajouter 960 mL d'acide sulfurique avec précaution.

Des solutions prêtes à l'emploi sont disponibles dans le commerce.

– Solution de sulfate de fer et d'ammonium à 0,12 mol/L :

sulfate de fer (II) et d'ammonium  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$  47,0 g

acide sulfurique ( $d = 1,84$ ) 20 mL

eau déionisée q.s.p. 1 L

Dissoudre le sulfate de fer et d'ammonium dans de l'eau, ajouter l'acide sulfurique. Après refroidissement, ajuster le volume à 1 L. Le titre de cette solution doit être vérifié tous les jours.

– Solution de ferroïne :

1,10-phénanthroline 1,5 g

sulfate de fer (II)  $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  0,7 g

eau déionisée q.s.p. 100 mL

Dissoudre la phénanthroline et le sulfate de fer dans de l'eau et compléter le volume.

On peut également utiliser une solution commerciale.

- Solution étalon de dichromate de potassium à 0,04 mol/L, contenant du sulfate de mercure (II) :

sulfate de mercure (II) 80 g

acide sulfurique ( $d = 1,83$ ) 100 mL

dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  11,767 g

eau déionisée q.s.p. 1 000 mL

Dissoudre 80 g de sulfate de mercure (II) dans environ 800 mL d'eau déionisée. Ajouter avec précaution 100 mL. Laisser refroidir puis ajouter 11,767 g de dichromate de potassium (préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures). Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 mL et compléter au volume.

Cette solution est stable environ 1 mois.

-solution de référence : sel tétrasodique de l'acide tétrasulfonique-phthalocyanine de cuivre (II) possédant une DCO égale à 100 mg/L d'oxygène :

sel tétrasodique de l'acide tétrasulfonique-phthalocyanine de cuivre (II) ( $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{CuN}_8\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$ ) 0,666 g

eau déionisée q.s.p. 1 000 mL

Diluer cette solution au 1/10e avec de l'eau déionisée. Cette solution à 0,066 g/L présente une DCO théorique de 100 mg/L. Conservée à 4 °C, elle reste stable pendant environ 3 mois.

■ **Vérification de la concentration de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium**  
Dans un bécher, mettre 5 mL de solution étalon de dichromate de potassium à 0,04 mol/L. Ajouter environ 100 mL avec la solution d'acide sulfurique à 4 mol/L. Titrer avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium avec quelques gouttes de solution de ferroïne et déterminer la quantité nécessaire de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage au rouge.

La concentration  $C$  (en mol/L) de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium est donnée par la formule ci-dessous où les volumes sont exprimés en mL :

### **A NALYSE DE L'ÉCHANTILLON**

Dans un tube de réaction introduire 10,0 mL d'échantillon. Si la DCO de l'échantillon est supérieure à 800 mg/L O<sub>2</sub>, une dilution appropriée devra être réalisée. Ajouter 5,00 mL de la solution de dichromate de potassium (0,040 mol/L).

Ajouter, lentement et avec précaution, 15 mL de la solution d'acide sulfurique contenant le sulfate d'argent, en agitant soigneusement le tube.

Mettre 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique sur le col rodé du tube pour le lubrifier et relier le réfrigérant au tube de réaction. S'assurer que le réfrigérant tourne facilement dans le rodage du tube (sinon ajouter une goutte d'acide supplémentaire).

Placer le tube dans le bloc chauffant et porter à ébullition (150 °C ± 5 °C) pendant 2 heures.

Arrêter le chauffage. Retirer les tubes avec leurs réfrigérants. Les laisser refroidir, puis rincer avec précaution le réfrigérant en recueillant les eaux de lavage dans le tube de réaction.

Ôter le réfrigérant.

Transvaser le contenu du tube dans un erlenmeyer de 250 mL, rincer et diluer avec environ 75 mL d'eau.

Ajouter 2 à 3 gouttes de ferroïne et titrer avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium.

### **ESSAI À BLANC**

Procéder de la même manière en remplaçant l'échantillon par 10,0 mL d'eau déionisée. La consommation de dichromate de potassium lors de cet essai doit être très faible et ne pas excéder 0,5 mL. Des valeurs plus élevées peuvent trouver leur origine dans une propreté insuffisante de la verrerie ou dans des erreurs de concentrations des réactifs.

### **ESSAI TÉMOIN AVEC LA SOLUTION DE RÉFÉRENCE**

Procéder de la même manière en remplaçant l'échantillon par 10,0 mL de la solution de référence à 0,066 g/L. On doit obtenir pour cette solution une DCO égale à 100 ± 18 mg/L d'oxygène.

### **Expression des résultats**

La demande chimique en oxygène (DCO) exprimée en milligrammes d'oxygène par litre est égale à :

$V_1$  = Volume de sulfate de fer et d'ammonium (II) nécessaire au dosage (mL).

$V_0$  = Volume de sulfate de fer et d'ammonium (II) nécessaire à l'essai à blanc (mL).

T = Titre de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (en mol/L)

V = Volume de la prise d'essai (en mL).

$$\text{DCO (mg/L)} = \frac{(V_0 - V_1)}{V} 8000 T_1$$

### **Relation entre la DBO, la DCO et le COT**

Lorsqu'on établit pour une eau des relations entre la DBO, la DCO et le COT (carbone Organique total), il faut tenir compte de certains facteurs qui peuvent modifier les corrélations.

Parmi ces facteurs, on peut noter que :

- Une partie de la DCO de certaines eaux industrielles est due à l'oxydation par le dichromate des ions ferreux, des sulfures, des sulfites, des composés azotés et d'autres composés minéraux.
- Certains composés sont totalement ou partiellement résistants à l'oxydation chimique et biologique et ne participent pas ainsi à la DCO ou à la DBO. Cependant la totalité du carbone organique est comptabilisée lors de la détermination du COT.
- La DBO est influencée par différents facteurs, sans effet sur la détermination de la DCO ou du COT, tels que le pH, l'adaptation des micro-organismes, le taux de dilution et les composés toxiques.

### **Le rapport DCO/DBO<sub>5</sub>**

Le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> a une importance pour la définition de la chaîne d'épuration d'un effluent. En effet, une valeur faible du rapport DCO/DBO<sub>5</sub> implique la présence d'une grande proportion de matières biodégradables et permet d'envisager un traitement biologique. Inversement, une valeur importante de ce rapport indique qu'une grande partie de la matière organique n'est pas biodégradable et, dans ce cas, il est préférable d'envisager un traitement physico-chimique.

Pour un effluent de décantation secondaire, le rapport est voisin de 1.5 (1.5-4).

- DCO/DBO < 2 : effluent facilement biodégradable ;
- 2 < DCO/DBO < 4 : effluent moyennement biodégradable ;
- DCO/DBO > 4 : effluent difficilement biodégradable.

### **Rapport DCO/COT**

*On constate que le rapport DCO/COT est une indication du taux d'oxydation des produits organiques.*

*Par exemple :*

*CH<sub>4</sub> = DCO/COT = 5.33 (produit avec un faible «taux d'oxydation») C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH = DCO/COT = 2.86 (cas intermédiaire) (COOH)<sub>2</sub> = DCO/COT = 0.67 (produit avec «taux d'oxydation» élevé)*

*Pendant le traitement (biologique ou chimique), une diminution du rapport DCO/COT peut être observée. Ce fait peut s'expliquer par la transformation de la matière organique en composés intermédiaires sans conversion appréciable en CO<sub>2</sub>, une réduction de la DCO peut ne pas entraîner une diminution de la COT.*

### **Rapport DBO<sub>5</sub>/COT**

*Alors qu'il est difficile de relier la DBO<sub>5</sub> au COT pour les eaux industrielles, le rapport DBO<sub>5</sub>/COT pour les eaux usées urbaines varie de 1.0 à 1.6.*

**Tableau :** *exemple de valeurs des principaux paramètres caractérisant les eaux usées.*

Paramètre	Eau usée (mg/L)	Eau décanté (mg/L)	Eau épurée (mg/L)
DBO <sub>5</sub>	135	55	7
DCO	240	103	40
COT	34	19.7	5.9
DCO/DBO <sub>5</sub>	1.8	1.9	5.7
DBO <sub>5</sub> /COT	4	2.8	1.2
DCO/COT	7	5.2	6.8

#### **II.4. Azote total et azote organique**

L'azote présent dans l'eau peut avoir un caractère organique ou minéral.

L'azote organique est principalement constitué par des composés tels que des protéines, des polypeptides, des acides aminés, de l'urée. Le plus souvent ces produits ne se retrouvent qu'à de très faibles concentrations. Quant à l'azote minéral (ammoniaque, nitrates, nitrites), il constitue dans les eaux naturelles la majeure partie de l'azote total ou azote global (NGL).

$$\text{NGL} = \text{N total} = \text{N organique} + \text{N minéral} = \text{N organique} + \text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$$

-Les méthodes développées à ce jour ne permettent pas de déterminer directement et spécifiquement l'azote organique présent dans les eaux.

Ainsi, le dosage de l'azote Kjeldahl (NK), qui fait appel à une minéralisation de l'échantillon en présence d'un catalyseur au sélénium, permet de déterminer les composés non oxydés de l'azote :  
 $\text{NK} = \text{Norganique} + \text{N-NH}_4^+ = \text{azote réduit}$

*Mais la méthode Kjeldahl ne permet pas d'accéder à la totalité de l'azote organique et de nombreux composés organiques ne sont pas dosés ou sont partiellement dosés (composés nitrés, nitrosés, oximes, hydrazine et dérivés, hétérocycles azotés...).*

*La teneur en azote total (NT ou NGL) d'une eau peut encore être approchée par une méthode mettant en œuvre une minéralisation oxydante par le peroxosulfate. Mais dans ce cas encore, tous les composés organiques azotés ne sont pas convertis en nitrates lors de l'oxydation.*

#### **Azote Kjeldahl (NK)**

##### **Principe**

La méthode de dosage de l'azote Kjeldahl (NK) permet d'analyser globalement la somme de l'azote organique et de l'azote ammoniacal présent dans l'échantillon :

$$\text{NK} = \text{N organique} + \text{N-NH}_4^+$$

Le principe est le suivant : minéralisation de la matière organique en milieu acide, en présence de catalyseur et à température élevée, ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium pour déplacer en ammoniac l'azote ammoniacal formé, entraînement à la vapeur (distillation) de l'ammoniac, dosage par titrimétrie.

L'azote ammoniacal seul est ensuite dosé selon le même principe, sans effectuer l'étape de minéralisation.

On peut alors déterminer par différence l'azote organique :  **$\text{N organique} = \text{NK} - \text{N-NH}_4^+$**

## ■ Matériel

*Matras Kjeldahl.*

*Unité de minéralisation avec système de récupération des fumées.*

*Unité d'entraînement à la vapeur (distillation).*

*Microburette de 5 mL ou burette de précision de 10 mL.*

## ■ Réactifs

*Acide sulfurique concentré (98 % – densité 1,84).*

*Acide borique  $H_3BO_3$  : solution à 10 g/L.*

*Acide sulfurique : solution titrée à 0,05 mol/L.*

*Hydroxyde de sodium : solution à environ 400 g/L.*

*Catalyseur de minéralisation.*

*Solution de rouge de méthyle et de vert de bromocrésol (Indicateur mixte)*

## Mode opératoire

Analyse de l'azote Kjeldahl

### MINÉRALISATION

*Introduire 100 mL d'échantillon dans un matras Kjeldahl.*

*Ajouter quelques billes de verre pour réguler l'ébullition.*

*Ajouter 1 g de catalyseur.*

*Ajouter 10 mL d'acide sulfurique concentré.*

Placer dans le bloc de minéralisation. Recouvrir par le système d'extraction des fumées et brancher le système d'extraction.

Porter lentement à ébullition et évaporer jusqu'à apparition de fumées blanches. Forcer ensuite le dosage pendant environ 2 heures. Le liquide résiduel doit être limpide ; dans le cas contraire, recommencer en diminuant le volume d'échantillon.

Laisser refroidir quelques minutes.

### DISTILLATION

*Placer le matras Kjeldahl sur le système d'entraînement à la vapeur.*

*Ajouter 50 mL d'hydroxyde de sodium à 400 g/L.*

*Pour recueillir le distillat, on placera à la sortie de l'appareillage un erlenmeyer de 250 mL contenant 10 mL d'acide borique à 10 g/L.*

*Admettre la vapeur pendant environ 20 minutes.*

### DOSAGE

Dans l'erlenmeyer qui a recueilli le distillat, ajouter 2 à 3 gouttes de l'indicateur mixte.

Titrer avec la solution titrée d'acide sulfurique à 0,05 mol/L.

### **Analyse de l'azote ammoniacal**

On procédera exactement de la même manière que pour l'azote Kjeldahl, mais en supprimant l'étape de minéralisation.

### **Résultats**

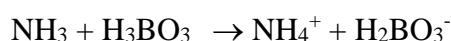
Examen des équations chimiques qui se produisent au cours des différentes étapes : Minéralisation :

Matière organique + Acide + catalyseur → NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + autres produits de réaction

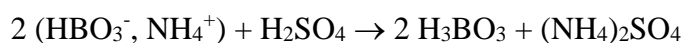
**Passage de la forme ionisée à la forme moléculaire (entraînable à la vapeur) :**



**Entraînement à la vapeur de NH<sub>3</sub> et piégeage dans l'acide borique :**



**Dosage par l'acide sulfurique en présence d'indicateur coloré :**



### **BILAN**

1 mole d'acide sulfurique permet de dosage de 2 moles de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

La concentration en azote Kjeldahl ou en azote ammoniacal, exprimée en mg/L d'azote (N) est donnée par la formule :

$$\frac{2(V_1 - V_0) c \cdot 1000 \cdot 14}{V}$$

Avec :

c = concentration (en mol/L) de la solution d'acide sulfurique utilisée pour le dosage.

V<sub>1</sub> = volume (en mL) d'acide sulfurique utilisé pour le dosage de l'échantillon.

V<sub>0</sub> = volume (en mL) d'acide sulfurique utilisé pour le dosage de l'essai à blanc.

V = volume (en mL) de la prise d'essai (échantillon).

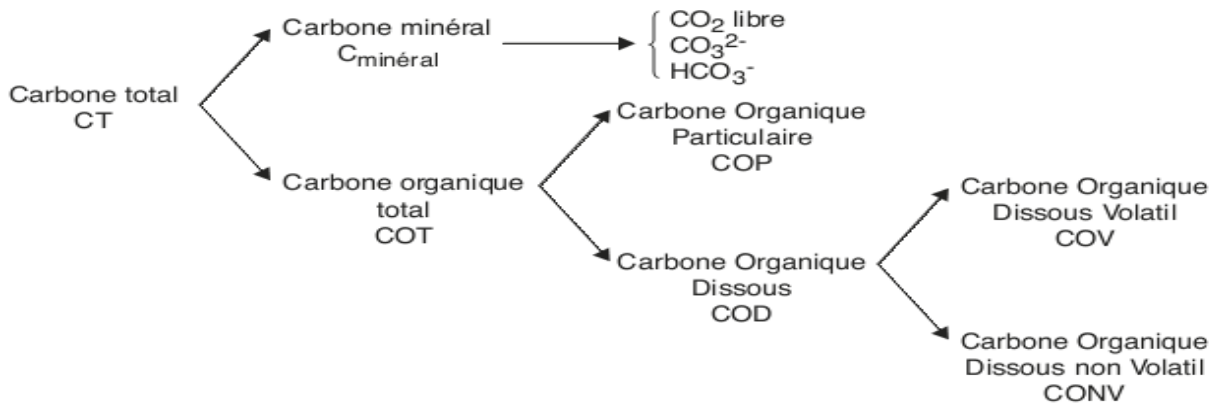
## **II5. Carbone Organique Total (COT)**

### **Préambule**

Dans les eaux naturelles, le carbone peut être présent sous différentes formes (voir schéma ci-dessous), le carbone organique ne représentant le plus souvent qu'une faible concentration par rapport aux teneurs en carbone inorganique.

**Carbone Total = Carbone Organique Total (COT) + Carbone Minéral**

Le carbone organique total (COT) est constitué d'une grande diversité de matières organiques dont certaines peuvent être présentes sous forme particulière (COP). Une filtration des échantillons (sur une membrane filtrante de 0,45 µm) permet d'éliminer cette fraction non dissoute et d'analyser spécifiquement le carbone organique dissous (COD).



Pour l'analyse du carbone organique, une étape préliminaire comportant une acidification suivie d'un dégazage permet d'éliminer toutes les formes minérales, mais l'étape de dégazage peut éventuellement éliminer également le carbone organique volatil (encore appelé carbone organique purgeable), s'il est présent. Dans les eaux naturelles et les eaux potables, cette teneur en composés organiques volatils est généralement négligeable et l'analyse permet donc d'accéder à la totalité du COD.

Compte tenu de la technique d'oxydation utilisée dans les analyseurs de carbone organique (combustion, oxydation chimique, oxydation catalytique, irradiation UV, ou couplage de ces méthodes), qui permet une oxydation quasi-totale des diverses structures organiques, la majeure fraction de la matière organique des eaux naturelles est prise en compte dans ce paramètre.

### **Principe de la détermination**

Les composés carbonés contenus dans les eaux subissent une oxydation qui les transforme en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), qui est ensuite dosé à l'aide d'un analyseur infrarouge. Le carbone d'origine inorganique étant éliminé préalablement par dégazage en milieu acide, la détermination conduit directement à la teneur en carbone organique de l'échantillon. Le carbone minéral peut également être déterminé avec le même appareillage. Il suffit de faire une deuxième détermination sans éliminer ce carbone minéral. On accède alors au carbone total et on obtient le carbone minéral par différence :

**Carbone Minéral = Carbone total – COT.**

### **■ Matériel**

*Appareillage pour la détermination du carbone organique comportant :*

- *une unité d'oxydation,*
- *un analyseur infrarouge,*
- *éventuellement un système d'élimination du carbone inorganique, s'il n'est pas inclus dans l'appareillage.*

*Verrerie courante de laboratoire soigneusement lavée et si possible passée au four à 500 °C pendant 3 heures pour éliminer toute trace de matière organique.*

- *Dispositif de filtration sur membrane (porosité 0,45 µm) pour séparer si nécessaire le carbone particulaire.*
- *Oxygène pur (exempt de dioxyde de carbone ou d'hydrocarbures).*

## ■ Réactifs

Utiliser de l'eau ultra-pure.

Solution mère étalon d'hydrogénophthalate de potassium contenant 1 g/L de carbone organique :

hydrogénophthalate de potassium 0,2128 g

eau ultra-pure q.s.p. 100 mL

1 mL de cette solution correspond à 1 mg de carbone.

## Mode opératoire

Se reporter à la notice d'utilisation du matériel utilisé.

■ **Étalonnage de l'appareil** : L'appareillage sera étalonné en suivant les indications du constructeur à l'aide des solutions filles d'hydrogénophthalate de potassium de concentrations adaptées. L'eau ultra-pure utilisée pour la préparation des solutions servira de blanc.

## ■ Détermination

Si l'échantillon est homogène et ne présente pas de particules en suspension, on pourra procéder à l'analyse du carbone organique total (COT). Une filtration préalable sur une membrane filtrante d'une porosité de 0,45 µm (adaptée à la détermination du carbone pour éviter le relargage de matières organiques) permet la détermination du carbone organique dissous (COD). L'analyse de l'échantillon est précédée d'une élimination du carbone inorganique, en suivant la notice du constructeur si l'appareil dispose d'une unité adaptée, ou en procédant comme suit :

- dans un tube à essai, introduire 10 à 20 mL d'échantillon,
- acidifier ( $\text{pH} < 2$ ) avec 2 à 3 gouttes d'acide concentré (acide phosphorique concentré, sauf indication contraire du constructeur),
- dégazer par barbotage pendant 10 à 15 minutes sous courant gazeux (azote ou oxygène exempt de dioxyde de carbone).
- L'échantillon ainsi traité est alors injecté dans l'appareillage pour analyse.

**Expression des résultats** : Les résultats sont exprimés en milligrammes de carbone par litre d'eau.

La majorité des appareils présents sur le marché possède un système de traitement et d'acquisition des données (calcul de la concentration à partir des valeurs d'étalonnage).

- **Teneur en matières pondérales**

**Matières en suspension (MES)**

La détermination des MES 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 inconvénients respectifs liés à un certain nombre de facteurs. Quelle que soit la méthode choisie, il est nécessaire pour obtenir une reproductibilité satisfaisante de respecter rigoureusement les conditions opératoires et d'utiliser le même type de matériel. D'une façon générale, les matières grossières en suspension doivent être préalablement éliminées par passage sur un tamis (module AFNOR 38) et les dépôts restant dans le flacon de prélèvement soigneusement repris. Il convient d'effectuer la détermination le plus rapidement possible après le prélèvement et de préférence sur la totalité de l'échantillon : rincer le flacon de prélèvement pour éviter les pertes.

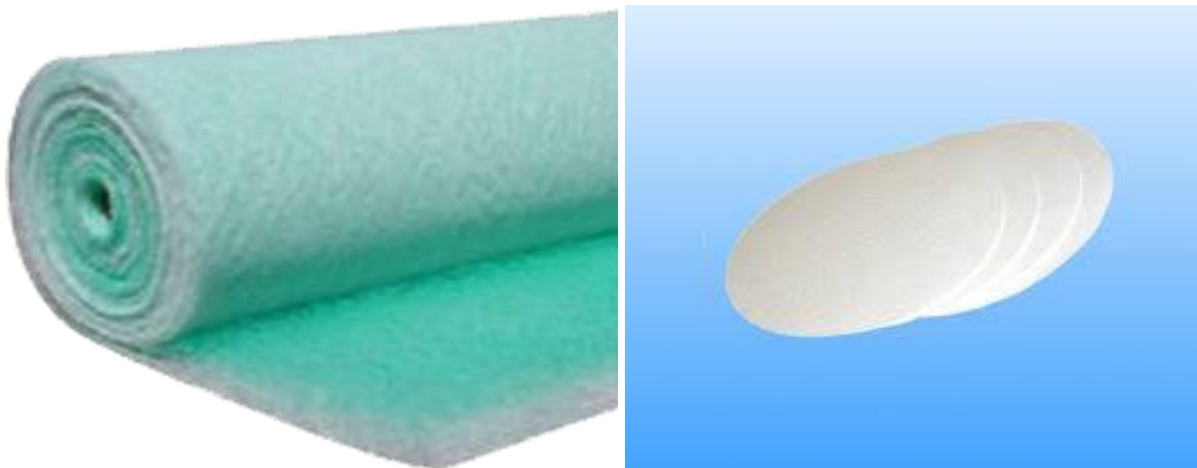
**Méthode par filtration sur fibre de verre**

■ **Principe**

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

**Matériel spécial**

- *Dispositif de filtration sous vide ou sous pression (100 000 à 200 000 Pa).*
- *Disques filtrants en fibres de verre (plusieurs types de disques commerciaux sont disponibles, la porosité la plus communément utilisée est 1,2  $\mu\text{m}$ ).*



**Figure** : Les filtres

**Mode opératoire**

Laver le disque de filtration à l'eau distillée, le sécher (105 °C) jusqu'à masse constante, puis le peser à 0,1 mg près après passage au dessiccateur. Le mettre en place sur l'équipement de filtration. Mettre en service le dispositif d'aspiration ou de pression. Verser l'échantillon (V) sur le filtre. Rincer la fiole ayant contenu l'eau à analyser avec 10 mL d'eau permutée. Faire passer sur le filtre cette eau de lavage.

Laisser essorer le filtre, sécher à 105 °C. Laisser refroidir au dessiccateur et peser à 0,1 mg près, jusqu'à masse constante.

**Expression des résultats** La teneur de l'eau en matières en suspension (mg / L) est donnée par l'expression

$$\frac{M_1 - M_0}{V} \times 1\,000$$

$M_0$  = masse du disque filtrant avant utilisation (mg).

$M_1$  = masse du disque filtrant après utilisation (mg).

$V$  = volume d'eau utilisé (mL).

### **Méthode par centrifugation**

Lorsque les particules sont trop petites pour décanter sous l'action de la pesanteur, on peut les centrifuger, en substituant l'accélération gravitaire (g) par l'accélération centrifuge ( $\omega^2.R$ ) définie encore par « K. g », avec :

$$K = \omega^2.R/g \text{ et } \omega = 2\pi. N/60$$

$R$  : rayon de centrifugation (m).

$N$  : nombre de tours par minute de la centrifugeuse.

$\omega$  : vitesse de rotation angulaire ( $\text{rad. s}^{-1}$ ).

### **Matières volatiles en suspension (MVS)**

**Principe :** L'eau est centrifugée à environ 3 000 g (soit 5 000 trs/min pour un rayon de centrifugation de 10 cm) pendant 20 minutes. Le culot est recueilli, séché à 105 °C et pesé. Il peut être ensuite calciné à 525 °C et pesé de nouveau.



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

### **Mode opératoire**

Centrifuger un volume d'eau de façon à recueillir au moins 30 mg de matières. Séparer le liquide surnageant par siphonnage sans perturbation du dépôt et jusqu'à une hauteur de 10 mm de liquide au-dessus du dépôt. Les culots de matières sont transvasés dans une capsule tarée. Rincer les tubes à centrifuger par 3 fois avec une petite quantité d'eau permutée (20 mL). Introduire les eaux de lavages avec les culots dans la capsule séchée à 105 °C. Évaporer

l'eau de la capsule au bain-marie. Sécher à l'étuve à 105 °C jusqu'à masse constante. Laisser refroidir au dessiccateur. Peser. Porter ensuite si nécessaire la capsule à 525 °C pendant 2 heures. Laisser refroidir au dessiccateur et peser, jusqu'à masse constante.

### **Expression des résultats**

Soit :

$M_1$  la masse de la capsule vide ;

$M_2$  la masse de la capsule pleine après dessiccation à 105 °C ;

$M_3$  la masse de la capsule pleine après minéralisation à 525 °C ;

$V$  le volume d'eau traitée en millilitres.

La teneur en milligrammes de matières totales en suspension par litre d'eau est donnée par l'expression :

**MES :**

$$(M_2 - M_1) \frac{1\ 000}{V}$$

La teneur en milligrammes de ce qui est considéré comme les matières minérales par litre d'eau est donnée par l'expression

**MMS**

$$(M_3 - M_1) \frac{1\ 000}{V}$$

La différence entre les matières totales et les matières minérales est considérée comme les matières organiques.

**MVS=MES-MMS**

### **\* Biodégradabilité des eaux usées**

#### **- Méthode utilisant les paramètres globaux DCO et DBO**

Évaluer l'aptitude d'une eau usée à se biodégrader présente un intérêt primordial pour le traitement des eaux résiduaires. C'est en effet cette plus ou moins grande aptitude à la biodégradation qui va conditionner le choix du procédé de traitement (traitement de type biologique ou physicochimique).

La combinaison des 2 paramètres globaux de pollution DCO et DBO5 permet une bonne approche de la biodégradabilité, la DCO représentant la matière organique dans sa globalité et la DBO la seule fraction biodégradable dans des conditions fixées. Ces 2 paramètres globaux de pollution étant, rappelons-le exprimés dans le même système d'unités, à savoir la

quantité d'oxygène consommé (mg/L d'oxygène).

La DBO5 représente la quantité de matières organiques présentes dans l'échantillon et qui se sont dégradées en 5 jours. Si l'on poursuit la biodégradation pendant une période plus longue

(une vingtaine de jours pour une eau résiduaire urbaine), on aboutit à un palier (cf. § D-2.8), qui correspond à la DBO ultime.

Si toutes les matières organiques de l'échantillon étaient biodégradables on devrait avoir :

DBO ultime = DCO.

C'est par exemple ce qui est constaté sur une molécule simple facilement biodégradable, le glucose, dont la DBO ultime équivaut à la valeur mesurée de la DCO.

De nombreuses molécules organiques présentes dans les eaux résiduaires ne sont cependant pas biodégradables ou le sont très lentement. Dans ce cas on observe :

DCO > DBO ultime

Sachant que la DBO mesurée au bout de 5 jours (DBO5) ne représente qu'une partie de la DBO totale (ou DBO ultime), l'utilisation du rapport

DCO/DBO ou plus exactement du rapport DCO/DBO5 (pour rester sur les paramètres mesurés) permet donc de se faire une idée réaliste de la biodégradabilité d'un effluent.

Dans le cas d'une eau résiduaire urbaine qui contient une majorité de composés organiques biodégradables, on considère que la DBO ultime représente environ 80 à 90 % de la DCO et le rapport DCO/DBO5 est généralement compris entre 1,5 et 2,5.

Pour les effluents industriels, qui peuvent contenir une fraction notable de composés non biodégradables, on pourra considérer selon le rapport DCO/DBO5 que l'aptitude à la biodégradation est plus ou moins favorable à un traitement biologique, les règles suivantes étant généralement retenues :

- $DCO/DBO5 < 2$  effluent facilement biodégradable
- $2 < DCO/DBO5 < 4$  effluent moyennement biodégradable
- $DCO/DBO5 > 4$  effluent difficilement biodégradable, voire non biodégradable

Cet indice de biodégradabilité (DCO/DBO5) s'avère également très utile pour le suivi de l'efficacité de traitements biologiques, le rapport augmentant d'autant plus que le traitement biologique est plus poussé