

Définition de la pollution des Eaux

Le terme de pollution désigne l'ensemble de composés toxiques libérés par l'homme dans l'écosystème.



Dans le milieu aquatique :

la pollution résulte de l'introduction dans un milieu de **substances** conduisant à son **altération.**

Les milieux aquatiques: nappes souterraines, cours d'eaux, lacs, rivières, mers,



■ Qu'est ce qu'un polluant?

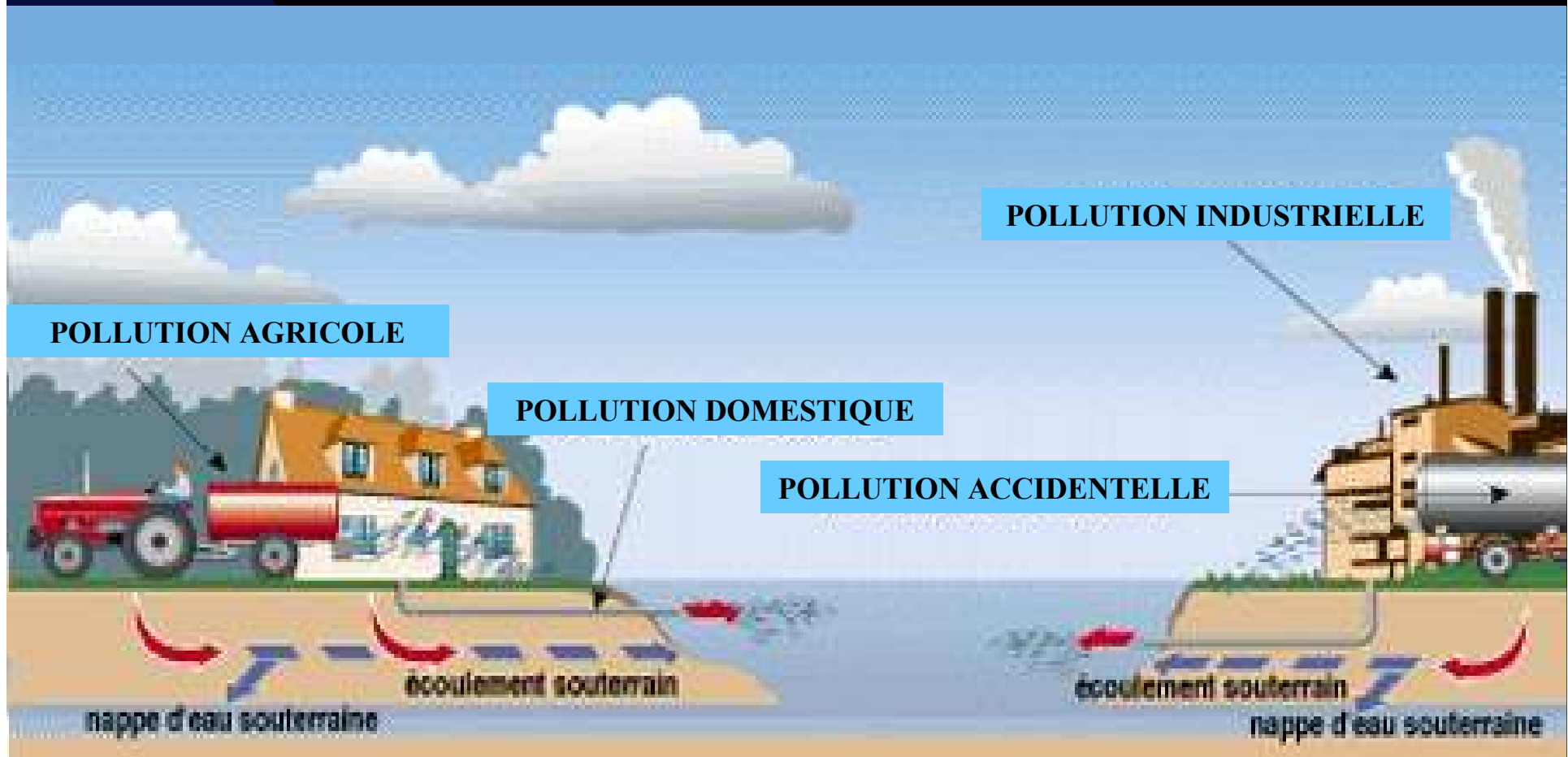
- Toute substance naturelle ou d'origine anthropique que l'homme introduit dans un écosystème donné dont elle était absente ou encore dont il modifie ou augmente la teneur (dans l'eau, l'air ou les sols selon le biotope) lorsqu'elle y est spontanément présente.

Caulerpa taxifolia: une espèce allochtone en Méditerranée



La pollution peut être classée suivant l'origine ou les conséquences

Origine de la pollution



1) La pollution domestique

provenant des habitations, elle se caractérise par:

- des germes fécaux
- de fortes teneurs en matières organiques
- de sels minéraux (N, P)
- des détergents

Cette pollution est généralement véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration

2) La pollution industrielle

Provenant des usines, elle est caractérisée par une grande diversité suivant l'utilisation de l'eau:

- Matières organiques et graisses (*agro-alimentaire,...*)
- Hydrocarbures (*raffineries*)
- Métaux (*traitement de surface, métallurgie*)
- Acides, bases et produits chimiques divers
(*industries chimiques, tanneries,...*)
- Eau chaude (*circuit de refroidissement des centrales thermiques*)
- Matières radioactives (*centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs, hôpitaux, ...*)

3) La pollution agricole

Provenant des fermes ou des cultures et caractérisée par:

- de fortes teneurs en sels minéraux N, P, K provenant:
 - ✓ des engrais,
 - ✓ des purins et lisiers (élevage intensif)
- la présence de produits chimiques de traitement
(pesticides, herbicides, ...)

4) Phénomènes naturels

Irruption volcanique, épanchement sous-marin d 'hydrocarbures, contact avec les filons géologiques (métaux).....

Conséquences de la pollution

Les conséquences d'une pollution peuvent être classées par catégories

1)- Conséquences sanitaires

Ayant trait à la santé de la population humaine

Elles peuvent être liées à:

- Ingestion de l'eau
- Contact avec le milieu aquatique
(cas de nombreux germes et parasites)

2)- Conséquences écologiques

Ayant trait à la dégradation du milieu naturel

Les conséquences écologiques se mesurent en comparant le milieu pollué par rapport à son état sans pollution

3)- Conséquences esthétiques

Perturbation de l'image du milieu *par la présence d'objet visible (papier, bouteilles, débris, déchets solide, ...)*

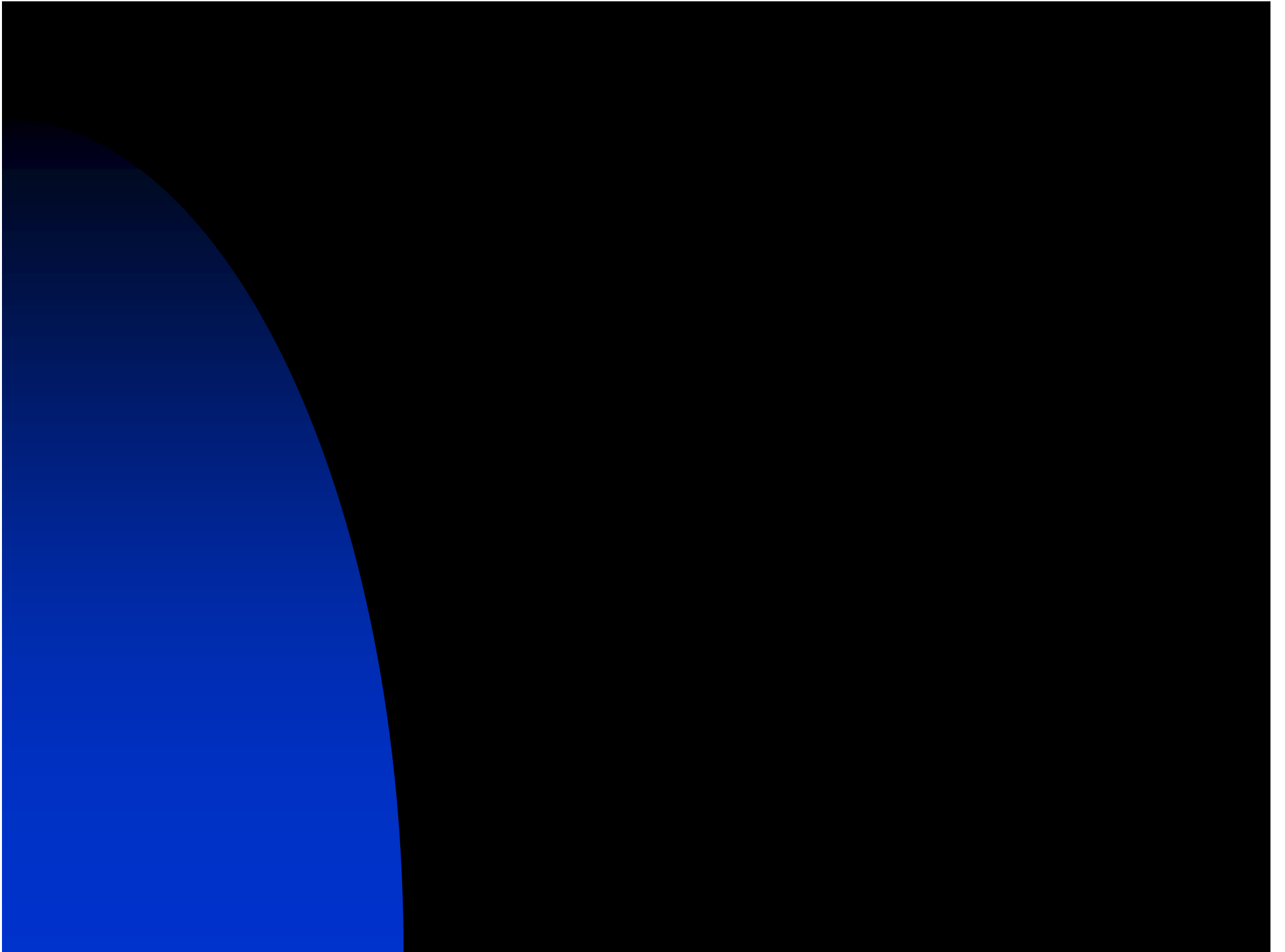
Les conséquences esthétiques sont les plus *perceptibles* par le grand public

4) Conséquences industrielles

Le développement industriel est lié à la qualité de l'eau.

5) Conséquences agricoles

L'eau est utilisée pour l'irrigation, souvent brute (sans traitement).
La nature du sol (chimique ou biologique) est très sensible à la qualité de l'eau



Caractéristiques et paramètres des eaux résiduaires

Les eaux résiduaires sont des mélanges complexes

Ils contiennent:

- des matières en suspension plus au moins décantables;
- des matières colloïdales
 - émulsionnés (*graisses et huiles solubles*)
 - associées sous forme de films (*hydrocarbures*)
 - mousses (*tensioactifs*)
- des matières solubles (en solution) organiques et minérales.

Certaines de ces matières peuvent être biodégradables et d'autres toxiques pour le milieu récepteur.

CONCENTRATIONS MOYENNES DES EAUX USEES DOMESTIQUES EN FRANCE

PARAMETRES	ECHELLE DE VARIATION	FRACTION DECANTABLE
pH	5,5 à 8,5	
MES (mg/l)	100 à 400	50 à 60 %
DBO ₅ (mg/l)	150 à 500	25 à 30 %
DCO (mg/l)	300 à 1000	30 %
NTK (mg/l)	30 à 100	< 10 %
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	20 à 80	0 %
N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	< 1	0 %
N-NO ₂ ⁻ (mg/l)	< 1	0 %
P total (mg/l)	10 à 25	10 %
Détergents (mg/l)	6 à 13	

Vu la complexité de la pollution des eaux résiduaires
il faut adapter un système analytique simple pour
traduire le niveau de la contamination.

Il peut comprendre *trois groupes* de déterminations:

- ✓ des paramètres globaux de pollution
- ✓ analyse spécifiques de certains polluants
- ✓ analyse microbiologiques ou les tests de toxicité
permettant de préciser les risques de rejet

Les paramètres globaux de pollution

Objectif = chiffrer la composition des eaux usées

- 1- les matières en suspension (MES)
- 2- les composés oxydables (DCO)
- 3- les composés biodégradables (DBO)

Les analyses spécifiques

Elles sont réservées à certains effluents industriels en raison de leurs caractéristiques propres.

Il s'agira de l'analyse d'un ou de plusieurs polluants nécessitant une étape particulière de traitement d'épuration

ex. Hydrocarbures, métaux lourds, toxiques spécifiques (CN⁻), micropolluants organiques (HPA, AOX, VOX,....)

Les tests de toxicité

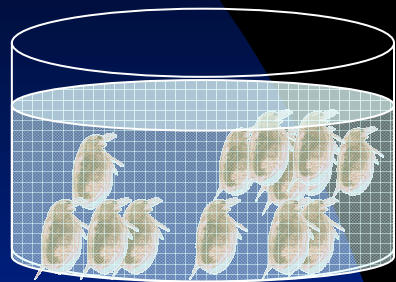
Objectif = Chiffrer la toxicité d'un effluent et déterminer les risques pour l'environnement

Toxicité selon le test Daphnies: l'équitox exprime la CI 50
(immobilisation par intoxication chimique en 24h)

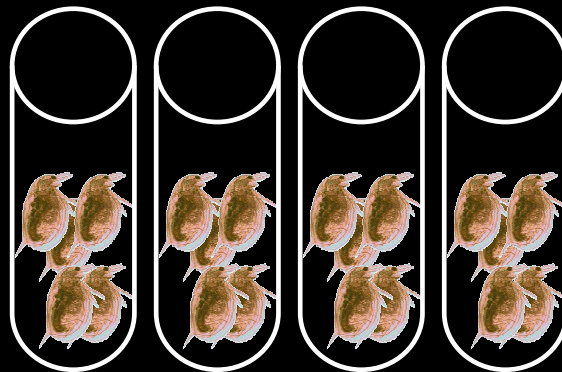
Le nombre d'équitox/m³ est le taux de dilution nécessaire pour obtenir une concentration de 1 équitox/m³.

Toxicité selon le test microtox: la toxicité est exprimée par la concentration de l'échantillon qui diminue de 50% la luminescence des bactéries après 5, 15, et 30 mn d'exposition à 15°C.

Test Daphnies

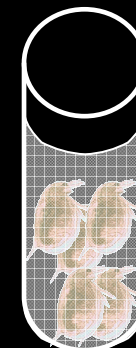


Elevage à 20 °C



5 daph./éch.

Après 24h incubation



Expression des résultats
Equitox/m³

Remarques:

Les bonnes conditions *de*:

- Prélèvement,
- Transport
- Conservation des échantillons,
(Analyse dans les meilleurs délais)

constituent les bases essentielles d'une analyse correcte.

Paramètres analytiques des eaux résiduaires

1) Les matières en suspension (MES et MVS)

Les matières en suspension dans les eaux résiduaires sont constituées de:

↳ matières *minérales*

↳ matières *organiques*

ou matières volatiles en suspension (MVS).

Les particules minérales sont généralement inertes du point de vue chimique et biochimique.

CONCENTRATIONS MOYENNES DES EAUX USEES DOMESTIQUES EN FRANCE

PARAMETRES	ECHELLE DE VARIATION	FRACTION DECANTABLE
pH	5,5 à 8,5	
MES (mg/l)	100 à 400	50 à 60 %
DBO ₅ (mg/l)	150 à 500	25 à 30 %
DCO (mg/l)	300 à 1000	30 %
NTK (mg/l)	30 à 100	< 10 %
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	20 à 80	0 %
N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	< 1	0 %
N-NO ₂ ⁻ (mg/l)	< 1	0 %
P total (mg/l)	10 à 25	10 %
Détergents (mg/l)	6 à 13	

La détermination des **MES** se fait par **gravimétrie**, après séparation par *filtration ou centrifugation*:

- la filtration est effectuée sur disque filtrant en fibres de verre ou sur couche d'amiante (Creuset de Gooch)
- la centrifugation se fait à 3000 g pendant 20 minutes.

Le filtre, le creuset ou le culot de centrifugation sont portés à 105 °C jusqu'à masse constante et pesés après refroidissement dans un dessiccateur.

Les matières minérales sont déterminées par pesée après calcination à 525 °C et les matières organiques (**MVS**) sont obtenues par différence.

2) Demande chimique en oxygène (DCO)

Correspond à la quantité d'oxygène que peut consommer un effluent au cours d'une réaction d'oxydation par $K_2Cr_2O_7$ à chaud (140 - 150 °C) en milieu acide (H_2SO_4) en présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4) et d'un complexant des ions chlorures par $HgSO_4$.

Représente la majeure partie des matières organiques et certains sels minéraux oxydables (sulfures, sulfites, ...)

La quantification de la DCO se fait par dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sel de Mohr $[\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}]$.

Cette méthode est normalisée par l'AFNOR
(NF T 90 101).

L'analyse est perturbée par la présence d'halogénures
($\text{Cl}^- > 3 \text{ g/l}$).

Le schéma réactionnel est le suivant:

-Oxydation des matières organiques:



- Dosage du bichromate en excès par le fer ferreux (sel de Mohr):



La fin du dosage est détectée par un indicateur la férroïne
(o-phénanthroline ferreuse),
changement de coloration **bleu-vert** → **rouge-brun**.

La DCO est exprimée en mg d'oxygène par litre d'eau
(la consommation de bichromate de potassium est convertie en
mg d'oxygène: 1 méq correspond à 8 mg O₂).

Remarque: l'oxydation de la MO par K₂Cr₂O₇ n'est
pas toujours complète.

Mesure automatique de la DCO

L'échantillon et les solutions sont véhiculés par des pompes volumétriques et la réaction se fait dans un réacteur adapté.

La mesure spectrophotométrique du Cr^{3+} formé dont la concentration est proportionnelle à la concentration en matières oxydées.

La DCO est une méthode très utilisée en épuration, dans les effluents urbains, le rapport DCO/DBO₅ est d'environ 2.

L'analyse de la DCO *conduit à des résidus chimiques toxiques*

Les limites de rejet en DCO

En rejets urbains

Directive européenne du 21 mai 1991-:

125 mg/l en moyenne de 24 heures ou 75 % de réduction

En rejets industriels: 125 mg/l ou 300 mg/l en dessous

d'un seuil de flux journalier - arrêté du 1er mars 1993.

3) Demande totale en oxygène (D.T.O.)

On oxyde les matières organiques dans un four à 800° en présence d'oxygène.

L'oxydation est plus complète que la DCO.

Possibilité de corrélation DCO et DTO pour les effluents industriels.

4) Évaluation de la MO par perte au feu

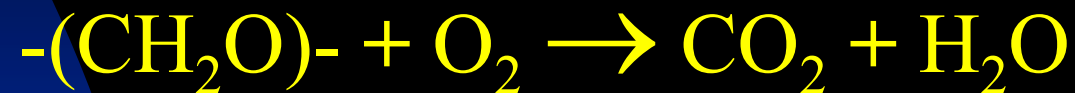
On peut évaluer les matières organiques particulaires par la différence de poids entre les résidus secs à 105 °C et calcinés à 525 °C.

Cas des matières volatiles en suspensions

MVS

5) La mesure de la Carbone Organique

La plupart des méthodes d'évaluation des MO sont basées sur le dosage de réactifs ou de produits d'oxydation par *voie thermique, chimique ou biologique*:



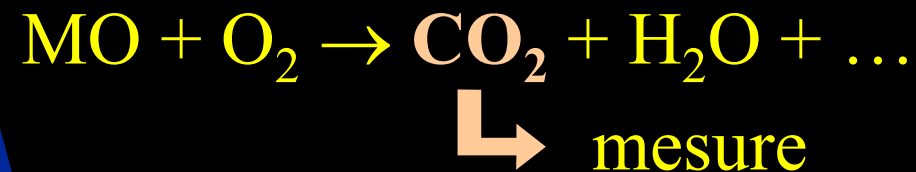
Impossibilité de réaliser une analyse quantitative de tous les composés organiques,

on se contente généralement de mesures globales comme la mesure du carbone organique total (COT = COD + COP).

La détermination du carbone organique passera par l'élimination du carbone minéral avant la mesure ou par sa soustraction du carbone total

Le principe de la mesure carbone organique

Minéralisation par oxydation des matières organiques (MO), suivie de la mesure du CO₂ libéré:



La conception des équipements disponibles varie avec:

- le système d'oxydation de la matière organique
- la méthode de détection et de dosage du CO₂
- la technique d'élimination du carbone minéral.

Les systèmes d'oxydation de MO comprennent:

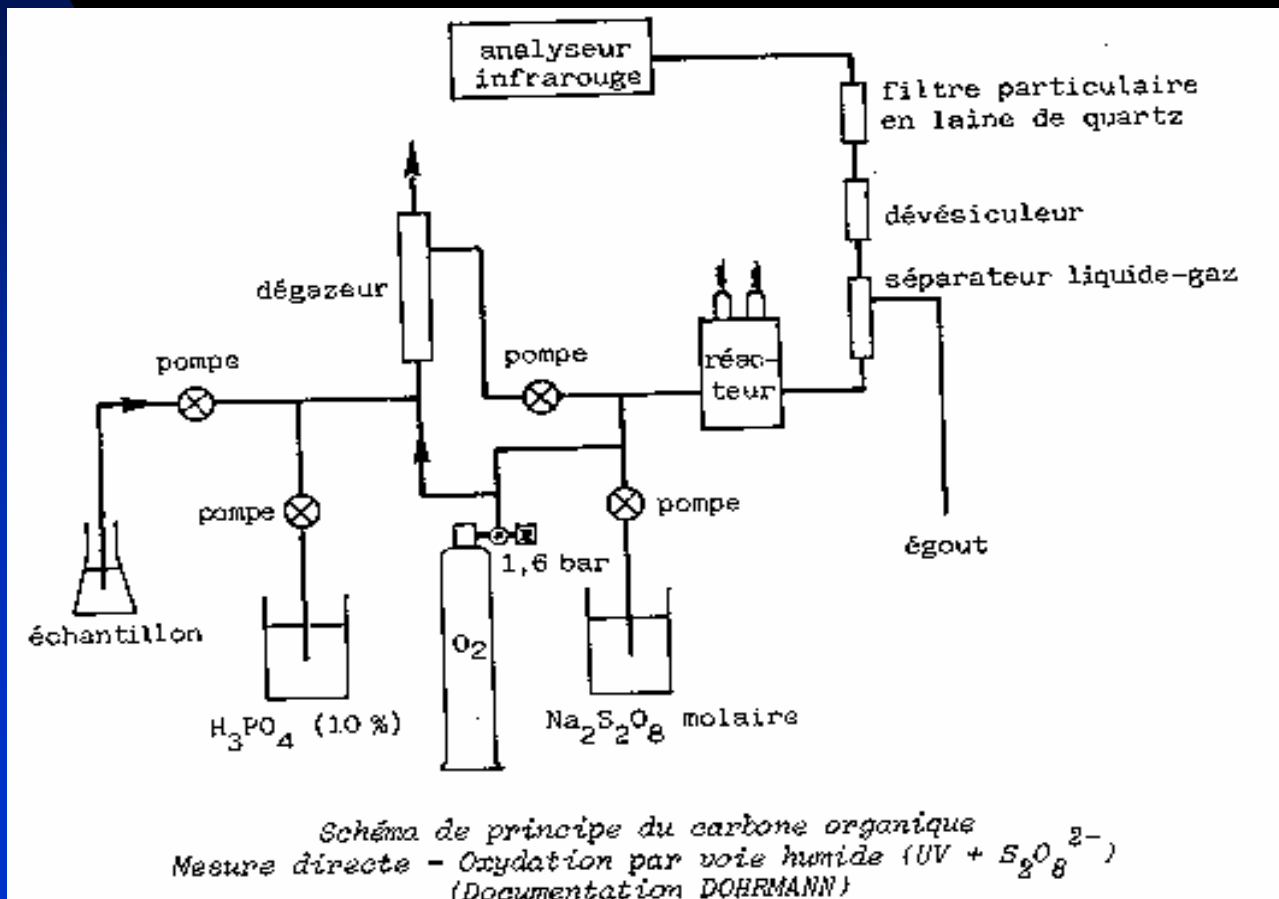
- les procédés d'oxydation par voie sèche: il s'agit d'une oxydation catalytique (Pt, Pd, Rd et l'oxyde de cobalt) à une température de 800 à 1000 °C en présence d'oxygène (gaz vecteur).
- les procédés d'oxydation par voie humide dans ce cas l'oxydation est réalisée en phase aqueuse par:
 - * des oxydants chimiques en milieu acide: $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$
 - * des radiations U.V.
 - * des combinaisons oxydants chimiques/U.V.: $O_2/U.V.$, $S_2O_8^{2-}/U.V.$

La détection et la mesure de CO₂

Les systèmes mis en oeuvres sont:

- le détecteur infrarouge (le plus utilisé): s'est un détecteur IR peu dispersif, calé sur la bande d'absorption du CO₂ (4,4 μm)
- le détecteur d'ionisation de flamme: il est mis en oeuvres après réduction du CO₂ en CH₄ sous courant d'hydrogène à 350 °C en présence de Ni.
- le détecteur conductimétrique: il est basé sur la variation de conductivité due à l'arrivée du CO₂

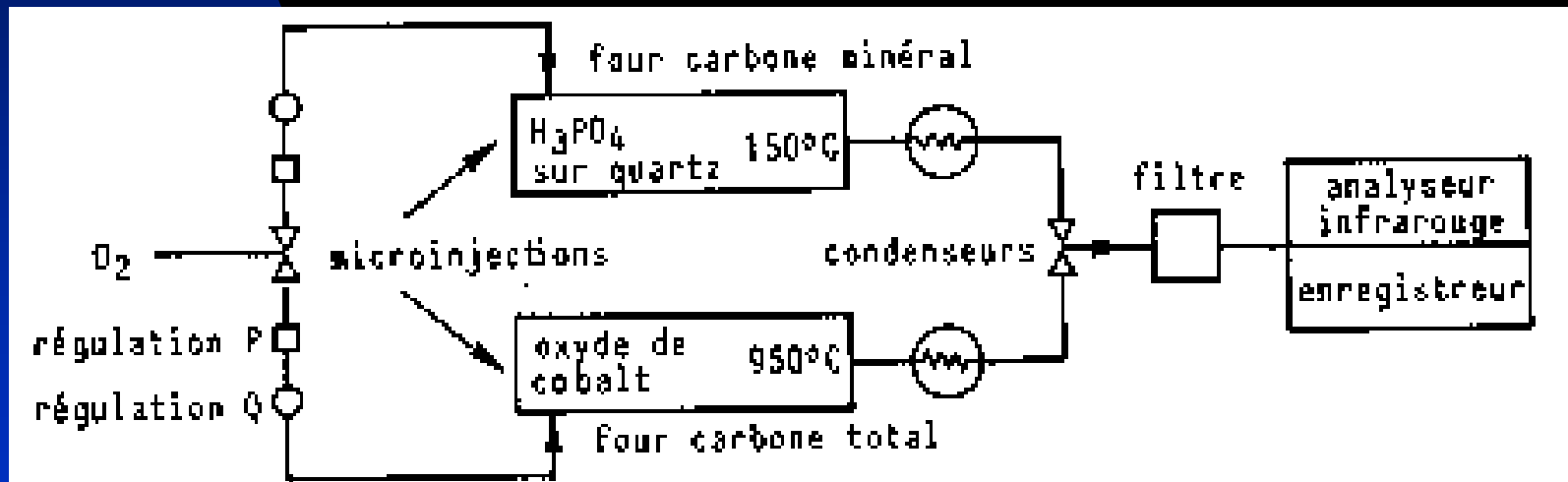
- Il existe deux grandes familles d'équipement basées sur:
- la mesure directe du carbone organique, après élimination du carbone minéral, réalisée avant la phase d'oxydation par acidification de l'échantillon puis dégazage par barbotage d'un gaz (air, N_2 , O_2 , H_2)



- La mesure indirecte du carbone organique

par différence entre le carbone total (carbone organique+carbone minéral)
et le carbone minéral mesuré après acidification de l'échantillon

$$COT = CT - Cmin.$$



*Schéma de principe du carbone organique
Mesure indirecte - Oxydation par voie sèche
(Documentation BECKMAN)*

Traitement de la DCO

- Voie biologique
- physico-chimique
- Techniques membranaires
- Adsorption
- Evapo-concentration
- Techniques d'oxydation

5) La demande biochimique en oxygène DBO

Elle évalue la quantité de matières biodégradables en mesurant l'oxygène consommé par les bactéries.

la dégradation du substrat peut être schématisée globalement:

MO + Micro-organismes + O₂ + El. de croissance

→ CO₂ + H₂O + ... + Energie + Biomasse +

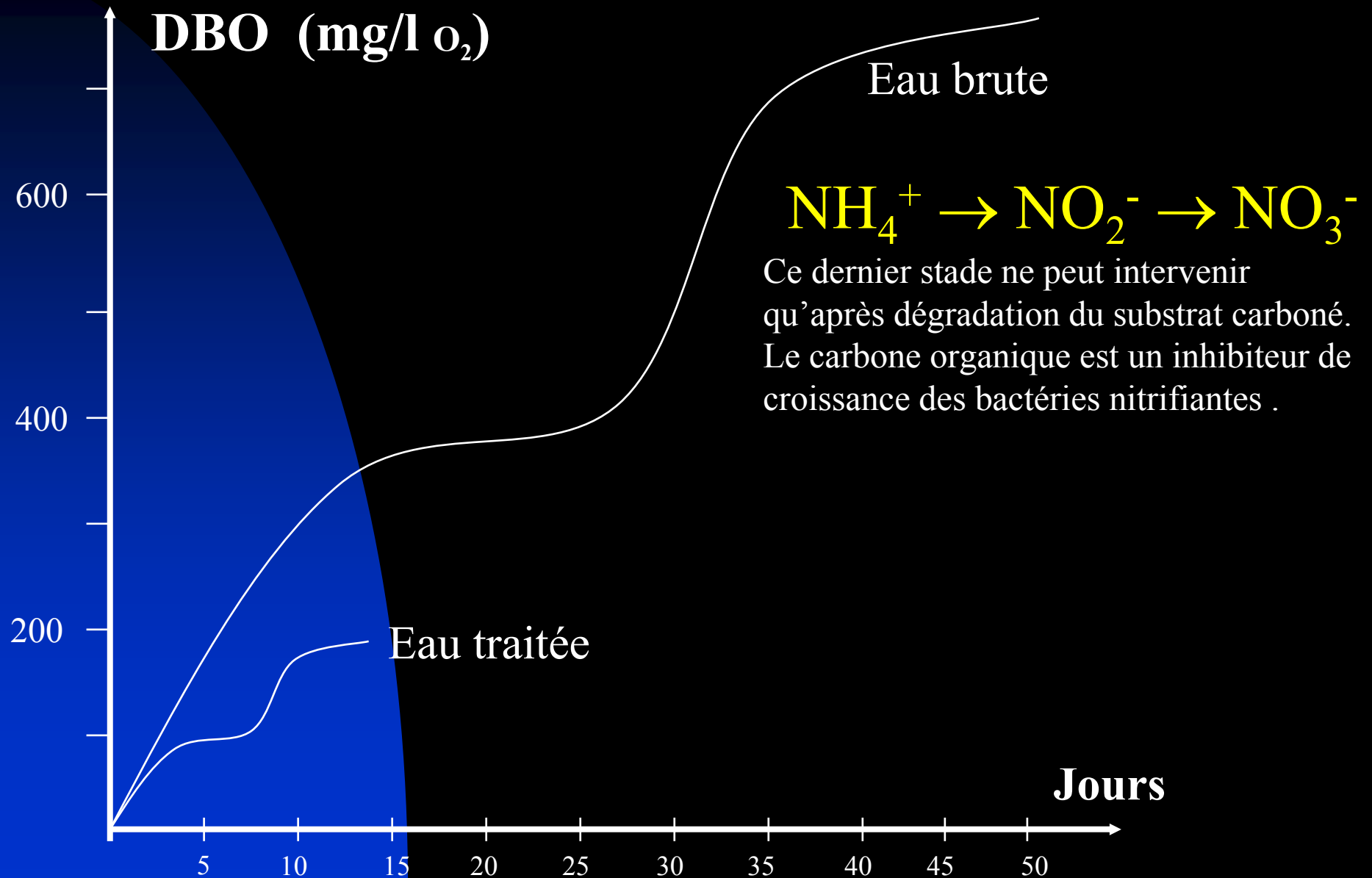
NH₄⁺ puis NO₂⁻ puis NO₃⁻

Les transformations biochimiques s'effectuent en deux stades:

- ✓ le premier se rapportant aux composés carbonés;
- ✓ le deuxième, relatif aux composés azotés et plus particulièrement à la nitrification de l'azote ammoniacal



Evolution de la DBO en fonction du temps



Sur le plan *cinétique*, le modèle représentatif du 1er stade de la DBO, est un modèle du premier ordre, de la forme:

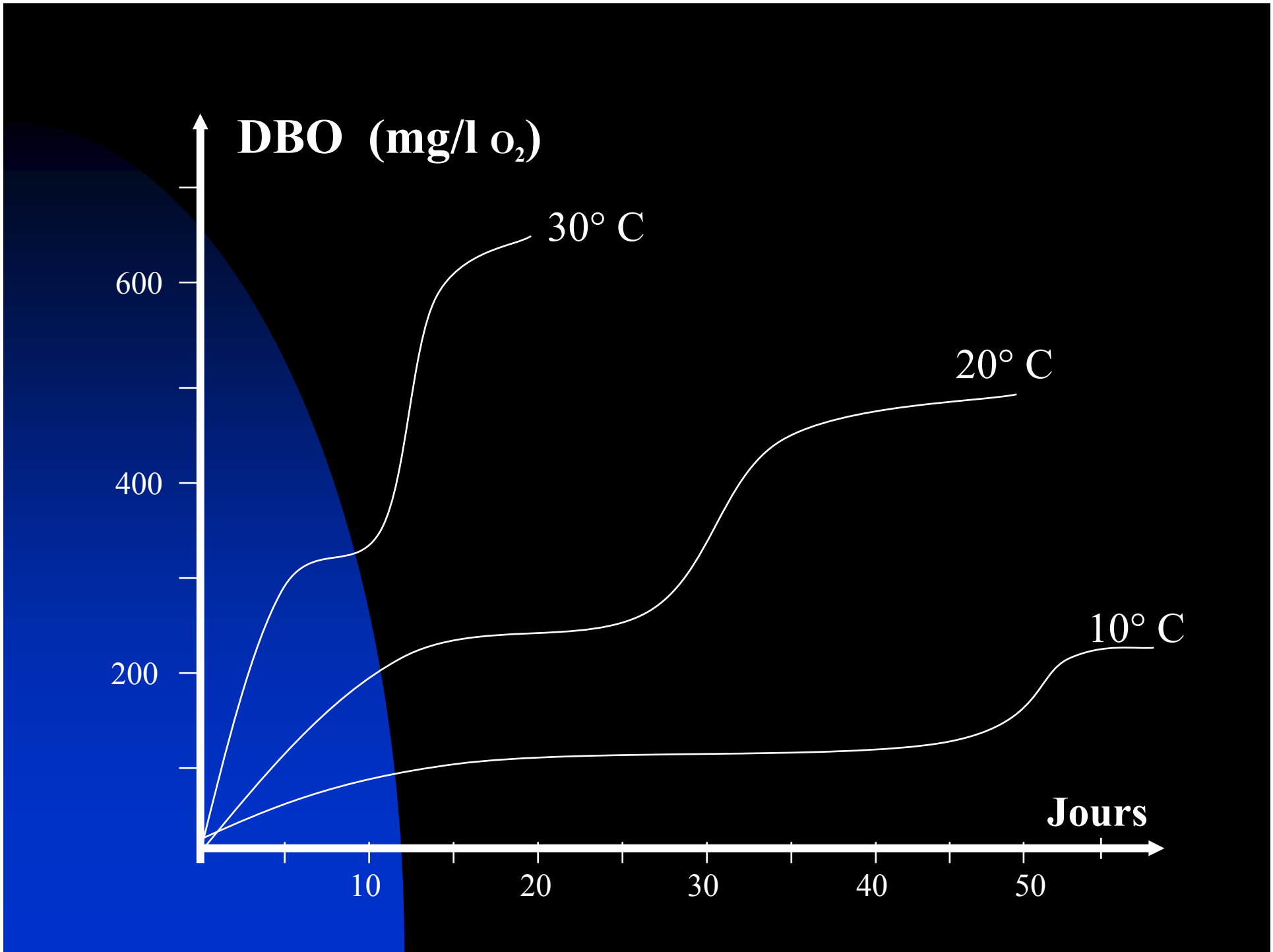
$$\text{DBO} = \text{DBO}_{\infty} (1 - e^{-kt})$$

Relation dans laquelle:

DBO_∞: représente la DBO totale correspondant à l'oxydation des matières carbonées

k est la constante de vitesse couramment appelée taux de consommation d'oxygène.

- le taux de croissance ou de consommation d'oxygène **k** dépend de la température et l'évolution de la DBO est fortement dépendante.



Les sources d'erreurs dans l'évolution de la DBO
dans les eaux résiduaires :

- ✓ Réactions successives et compétitives (mélange de produits)
= irrégularité de la courbe DBO en fonction du temps
- ✓ Présence de substances toxiques ou inhibitrices
induire une phase de latence (palier sur la courbe de la DBO)
- ✓ la production in situ d'oxygène en présence d'algue
- ✓ le pH doit être voisin de la neutralité
- ✓ Absence des éléments de croissance (oligo-éléments)
- ✓ Absence dans certains effluents industriels
de sels nutritifs et de bactéries avant l'incubation.

Mesure de la DBO

1)- la méthode des dilutions (norme NF T 90.103)

La détermination consiste à mesurer la quantité d'oxygène consommée en

5 jours, à 20°C et à l'obscurité.

La méthode par dilution est la plus utilisée.

L'eau de dilution doit apporter:

- ☞ l'oxygène nécessaire au métabolisme bactérien; sa concentration en oxygène est donc proche de la saturation à 20°C; (une eau non polluée)
- ☞ les éléments de croissance des bactéries et le pouvoir tampon;
- ☞ ensemencement bactérien généralement utile pour les eaux résiduaires industrielles.

Le taux de dilution

Il faut que la consommation d'oxygène pendant les 5 jours d'incubation soit comprise entre 40 et 60 % de la concentration initial, ce qui impose dans la pratique plusieurs taux de dilutions.

$$\text{DBO}_5 = \text{O}_2 \text{ consommé} \times \text{Fd} \quad (\text{exprimée en mg/l O}_2)$$

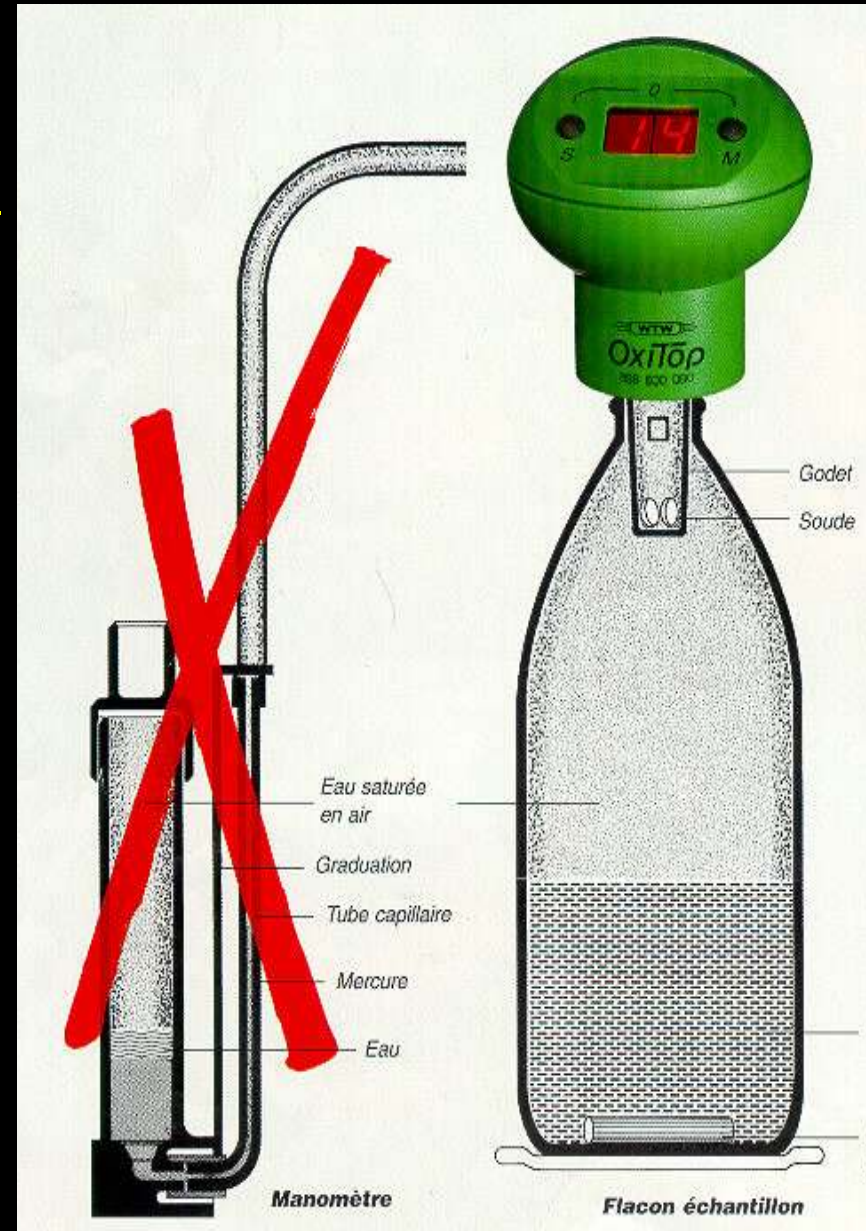
Fd = facteur de dilution

(ne pas oublier de faire des blancs analytiques)

2)- La méthode manométrique

Ces méthodes sont basées sur la technique respirométrique (suivi de l'évolution d'une culture en atmosphère close).

Le CO_2 dégagé est fixé par une cartouche contenant une base forte (NaOH, KOH)



Avantages des méthodes manométriques:

- elles sont plus proches des conditions de traitement biologique de l'effluent (pas de dilution)
- elles écartent les inconvénients propres aux dilutions
- elles permettent de tracer ou d'obtenir directement la courbe d'évolution de la DBO en fonction du temps.
- elles permettent de travailler sur des volumes plus importants et donc plus représentatifs

Précautions particulières d'utilisation.

- une bonne agitation du milieu permettant le transfert rapide des gaz (O_2 et CO_2) devant la vitesse de métabolisme.
- une grande efficacité du piège à CO_2 .

Les limites de rejet en DBO_5

En rejets urbains

- Directive européenne du 21 mai 1991-:

25 mg/l en moyenne de 24 heures

En rejets industriels:

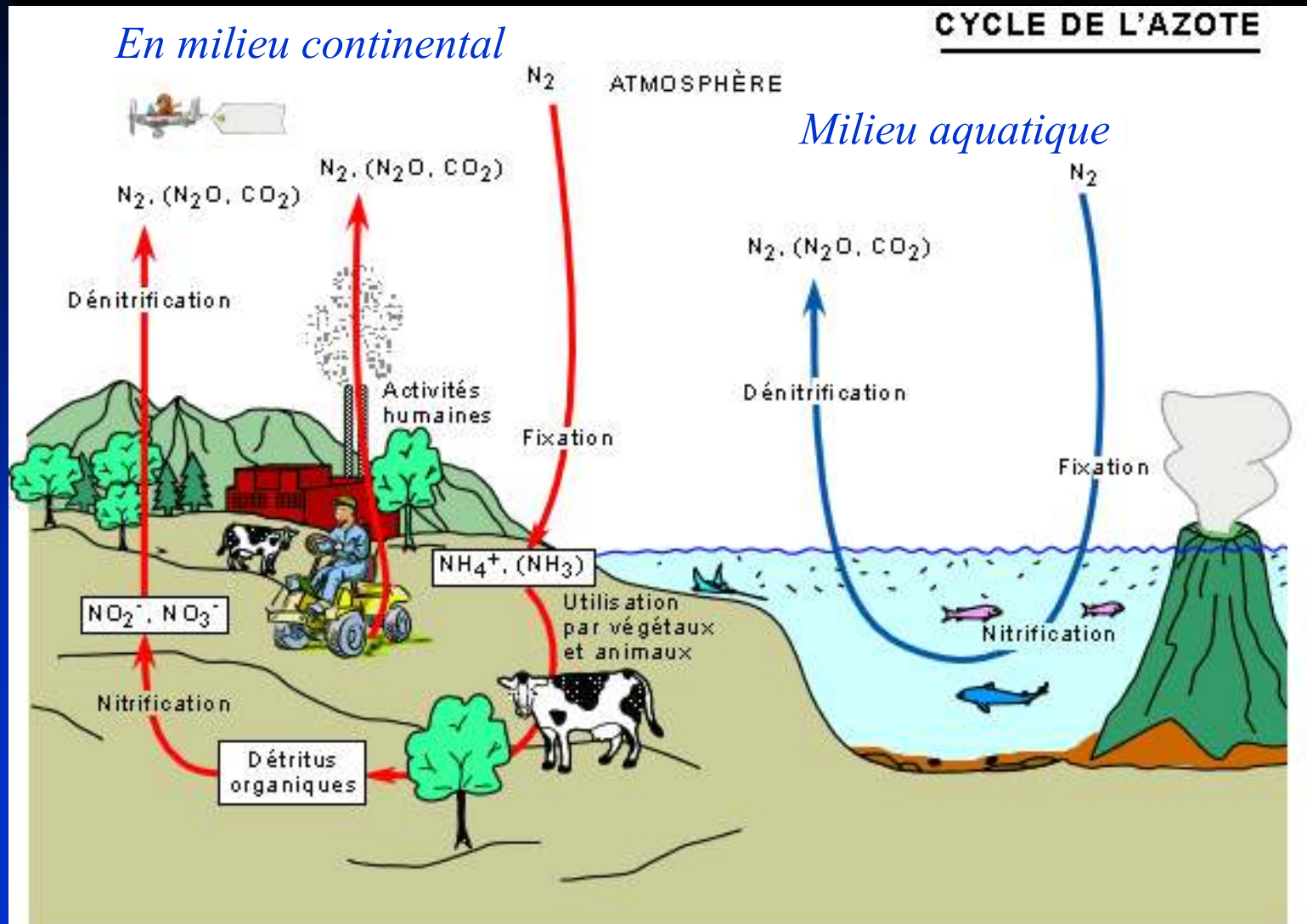
30 mg/l ou 100 mg/l en dessous d'un seuil de flux journalier - arrête du 1er mars 1993.

6) L'Azote

Les transformations de l'azote dans les systèmes aquatiques sont complexes.

Le cycle de l'azote dans l'eau est très difficile à cerner vu le nombre important de facteurs intervenants comme la température, Eh, pH et les divers micro-organismes impliqués dans le remaniement de l'azote.

Les produits azotés rejetés dans les eaux naturelles sont variés et peuvent être schématisés par:



a) Les nitrates (NO_3^-)

Origine dans l'eau:

- ↳ minéralisation de la matière organique azotée
- ↳ engrais (agriculture, pollution diffuse)
- ↳ résidus animaux, fumier, purin
- ↳ eaux usées domestiques (produits phytosanitaires, détergents) et station d'épuration (sans traitement de l'azote).

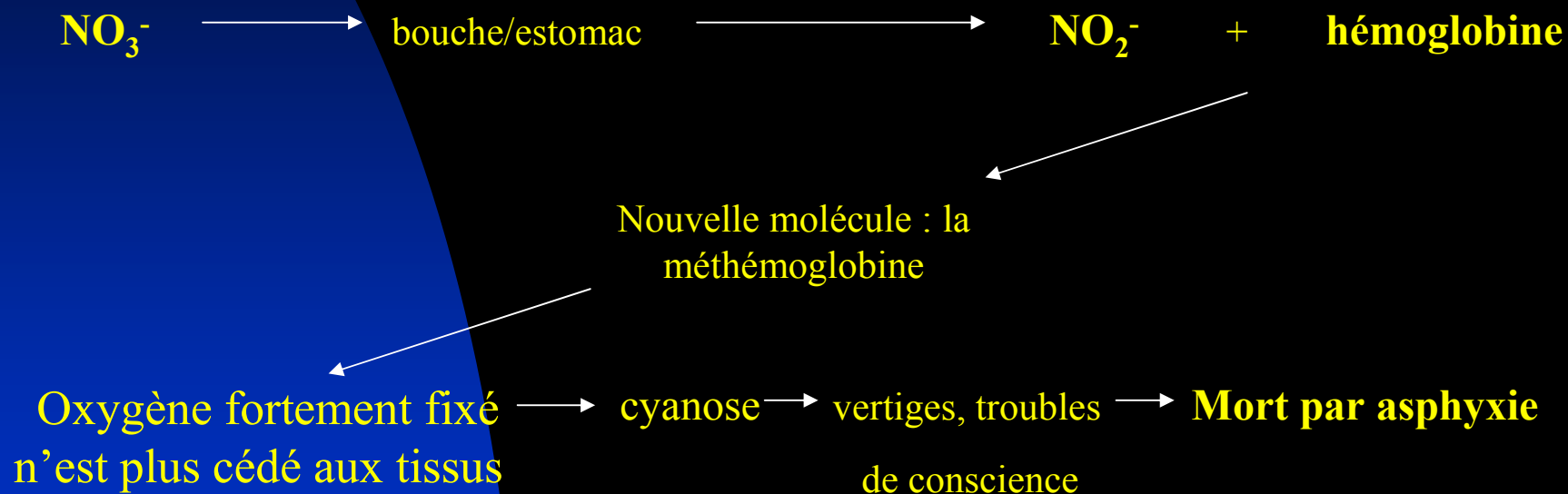


Conséquences des nitrates :

- ☞ une contribution au phénomène d'eutrophisation qui cause une dégradation de la ressource en eau..
- ☞ dépassement de la concentration limite, en terme de potabilité, dans certaines nappes (nappe mal protégée) situées dans les zones d'agriculture intensive.

LE DEVENIR DES NITRATES INGERES

Méthémoglobinémie : symptômes rencontrés chez les nourrissons (immaturité de l'appareil respiratoire).



Combinés avec les amines ou les amides d'un acide aminé, les nitrites auraient un effet cancérigène.

Le dosage des nitrates naturelles est fonction du niveau de concentration et des interférences possibles:

- 1- les méthodes basées sur la formation de composés colorés obtenus avec l'acide sulfosalicylique ou le phénol en milieu sulfurique (normalisé).
- 2- les méthodes basées sur la réduction des nitrates en nitrites; la réduction pouvant être obtenue:
 - * sur colonnes de Cd ou d'amalgame Cd-Hg ou Cd-Cu
 - * dans la phase aqueuse par agitation avec le Cd
- 3- les méthodes de chromatographie liquide, ionique avec détecteur conductimétrique

Limites en AEP à 50 mg/l NO₃⁻ - décret du 3 janvier 1989

b) Les nitrites (NO_2^-)

Les nitrites sont instables et disparaissent vite en milieu naturel.

Origine industrielle: traitement de surface, colorants,...

Méthode de dosage par combinaison avec le N(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane pour former un composé coloré dosable par colorimétrie à 540 nm (gamme de concentration entre 1 $\mu\text{g/l}$ et 1 mg/l).

Limites en distribution à **0,1 mg/l**

c) L'ammonium (NH_4^+)

Dans l'eau, l'azote réduit soluble se retrouve sous deux formes: Ammonium et/ou Organique

En milieu basique, l'ammoniaque est un gaz très peu soluble, qui se dégage facilement dans l'atmosphère.

Origine:

- dans les eaux souterraines (réduction des nitrates)
- décompositions des déchets azotés (urée, azote organique)
- industrie textile (blanchissement)
- engrais

d) L'azote Kjeldhal (NTK)

$$\text{NTK} = \text{Norganique} + \text{NH}_4^+$$

L'azote Kjeldhal est dosé sous forme d'ammoniaque après minéralisation de l'azote organique en milieu acide sulfurique et en présence de catalyseurs (sels mercuriques, composés de sélénium...) à ébullition pendant au moins 2 heures:



Les sels d'ammonium formés sont transformés en ammoniac par passage en milieu basique : $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

L'ammoniaque libéré est distillé ou entraîné par vapeur d'eau, l'ammoniaque est alors piégé dans une solution d'acide borique:



et dosé par titrage acidimétrique ou calorimétrique de NH_4^+

Limites de rejet des composés azotés:

en rejets urbains: Circulaire du 4 novembre 1980:

- *Azote Kjeldhal (NTK) = azote organique + azote ammoniacal*

*Niveau NK1 = 50 mg/l d'N sur 2h - 40 mg/l d'N sur 24 h.

*Niveau NK2 = 15 mg/l d'N sur 2h - 10 mg/l d'N sur 24 h.

*Niveau NK3 = 5 mg/l d'N sur 2h

- *Azote Global (NGL) = (NTK) + nitrites + nitrates*

*Niveau NGL1 = 25 mg/l d'N sur 2h - 20 mg/l d'N sur 24 h.

*Niveau NGL2 = 10 mg/l d'N sur 2h

Directive européenne du 21 mai 1991- 15 mg/l NGL

sur zones sensibles

En rejet industriels: **30 mg/l** - arrêté du 1 mars 1993.

7) Le Phosphore

Le phosphore est un élément essentiel des systèmes vivants. Il intervient dans la constituants cellulaires (phospholipides, acides nucléiques...) et joue un rôle dans l'accumulation et le transfert de l'énergie.

Origine:

- ✓ naturelle: phosphate de Ca, les apatites
(réservoir de la production d'engrais)
- ✓ contamination fécale
- ✓ détergents
- ✓ polyphosphates (utilisés contre l'entartrage)



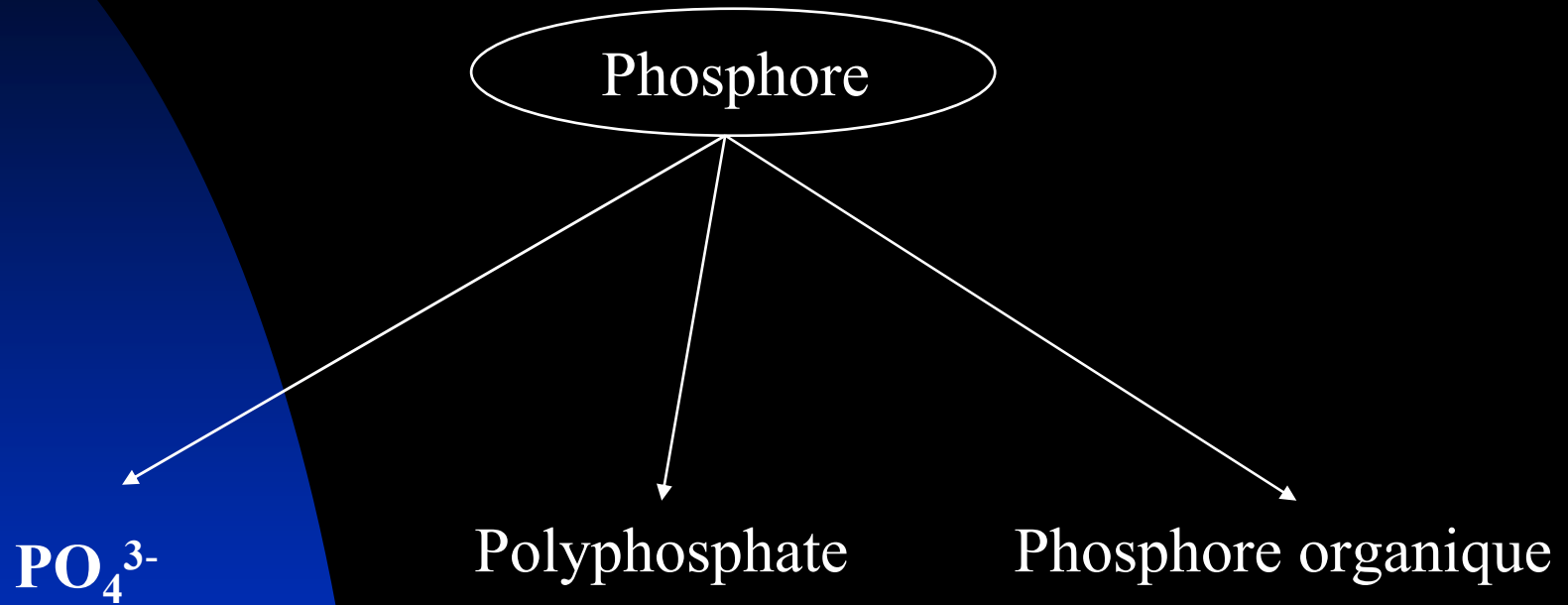
Effets écologiques:

- **Eutrophisation** dans les lacs ou les rivières.

Ils peuvent avoir un effet bénéfique comme sel nutritif,
(Eau de mer ou ils sont présents à faible dose, 50-100 $\mu\text{g/l}$).

En industrie: gênant dans les chaudières (entartrage)

Les différentes formes du phosphore dans l'eau peuvent être classées:



la plupart des transformations se font sans modification de l'état d'oxydation du phosphore.

Dosage: par colorimétrie avec une opération préalable:

- hydrolyse à l'ébullition en milieu acide

les polyphosphates \longrightarrow orthophosphates

- minéralisation en milieu acide concentré

P organique \longrightarrow orthophosphates

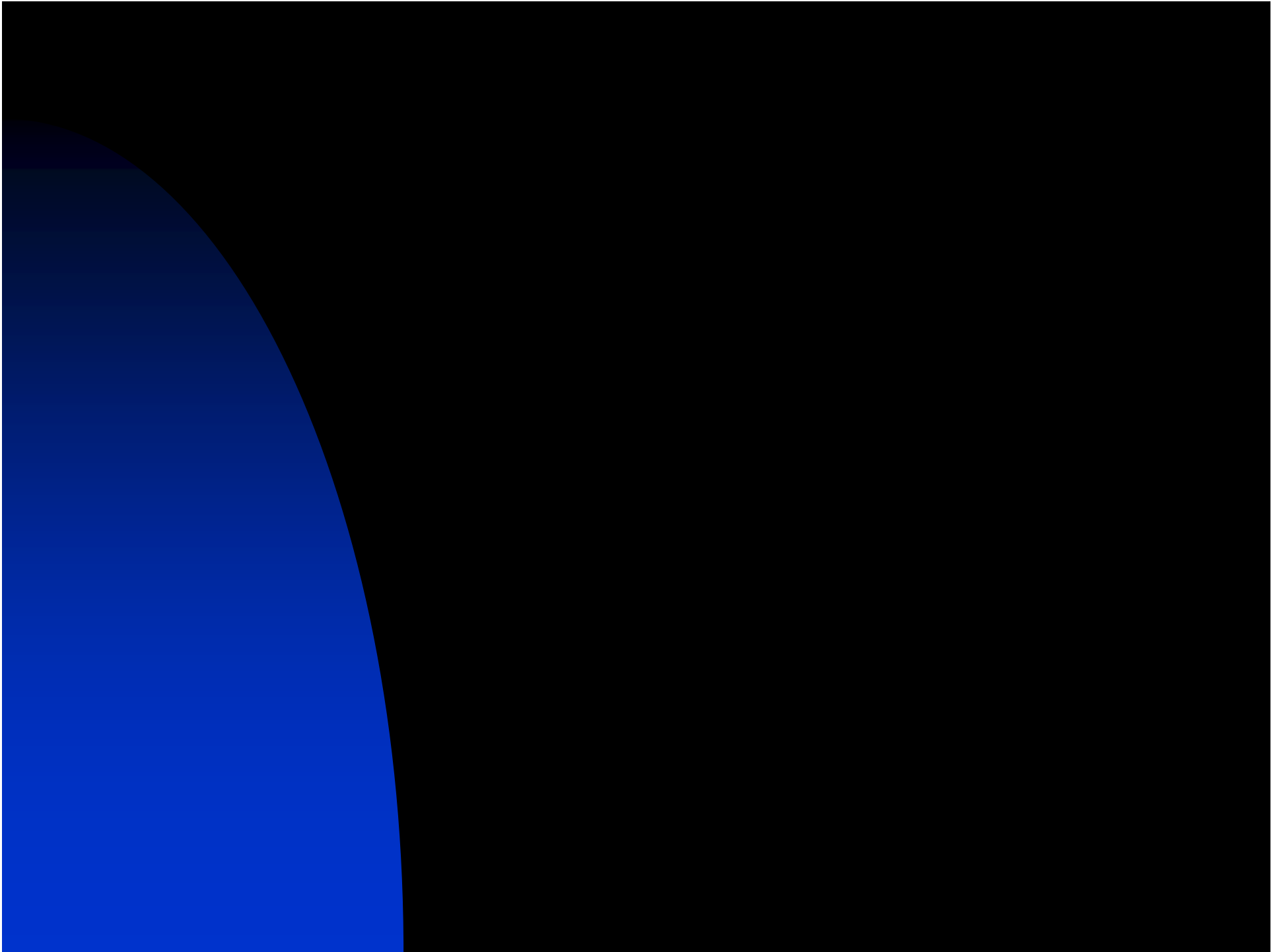
Limites pour AEP: 5 mg/l P_2O_5 en distribution.

Limites de rejet des substances phosphorées:

- Niveau PT1 = 80 % d'élimination ou 2 mg/l P

- Niveau PT2 = 1 mg/l sur 2 heures.

En rejet industriels: 10 mg/l P total - arrêté du 1 mars 1993.



Effets écologiques:

Les phosphates sont généralement responsables de l'accélération des phénomènes d'**eutrophisation** dans les lacs ou les rivières.

Ils peuvent avoir un effet bénéfique comme sel nutritif, notamment en mer où ils sont présents à faible dose (50 à 100 $\mu\text{g/l}$).

En industrie: gênant dans les chaudières (entartrage)

