

THÈSE

N° d'Ordre 273/98

Présentée à

**L'Unité de Formation et de la recherche
Sciences des Structures de la Matière et de Technologie
(UFR-SSMT)**

de

L'UNIVERSITE DE COCODY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

Spécialité : Chimie Physique

par

Donourou DIABATE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EAUX INDUSTRIELLES
D'ALIMENTATION ET DE REJET EN COTE-D'IVOIRE
Electrodes sélectives des halogénures
et Tampon sulfurique.**

Soutenue publiquement le 27 Mars 1998 devant la commission d'examen :

Président : Mr. Y. BOKRA, Professeur à l'Université de Cocody

Examineurs : MM. S. TOURE, Professeur à l'Université de Cocody

G. ADO, Maître de conférences à l'INP-HB Yamoussoukro

C. AHIBO, Maître de conférences à l'Université de Cocody

A. KONE, Maître de conférences à l'Université de Cocody

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Physique de l'UFR Sciences des structures de la matière et de Technologie de L'Université de Cocody, dirigé par le Professeur Y. BOKRA.

Mes sincères remerciements vont à l'endroit du Professeur Y. BOKRA pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant avec bienveillance dans son Laboratoire et pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant de présider le jury de cette thèse. Je ne saurais lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité de tous les instants et pour ses encouragements ainsi que pour les multiples séances de travail que nous avons eues pendant ces années de Thèse.

Je suis très sensible à la confiance que m'a accordée Monsieur S. TOURE, Professeur, Directeur du Laboratoire d'énergie solaire, en acceptant de participer à l'examen de ce travail. Je lui adresse mes sincères remerciements.

A Monsieur G. ADO, Maître de conférences, j'exprime mes sincères et cordiaux remerciements pour avoir bien voulu consacrer une partie de son temps pour juger cette Thèse.

Que Monsieur C. AHIBO, Maître de conférences, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ce mémoire. Je lui exprime également ma reconnaissance pour ses remarques et suggestions ainsi que pour les nombreuses séances de travail que nous avons eues.

Monsieur A. KONE, Maître de conférences, a inspiré mon travail et l'a toujours conduit avec sympathie et dextérité. J'ai bénéficié de sa grande rigueur scientifique, de ses remarquables qualités pédagogiques et humaines. Aussi, je voudrais lui exprimer mon indéfectible attachement, mon infinie reconnaissance pour tout et le prie d'accepter mes sincères remerciements.

A mon Maître
A. KONE, Maître de conférences

A la mémoire de ma grand-mère
KONE YOH
A la mémoire du grand-frère
D. BOUE

A mon père D. ZANON
A ma mère K. KOUINTIO
A mon oncle K. GBIGUE
A mes frères et Soeur

A Mademoiselle K. M. KATIENNE

Pour tout et que chacun trouve sa
part qui lui revient dans ce travail.

Le Professeur C. AZOKPOTA, par ses contacts a facilité la campagne de prélèvement que nous avons entreprise. Par ailleurs, grâce à lui nous avons pu bénéficier du concours de quelques laboratoires d'analyse de la place. Je voudrais lui exprimer ma reconnaissance en le priant d'accepter mes sincères remerciements.

Qu'il me soit permis de remercier tous les enseignants, chercheurs et le personnel du Laboratoire de Chimie Physique, notamment Messieurs A. YAPO et A. TROKOUREY qui ont constamment suivi ce travail. Leur dynamisme et leur disponibilité m'ont permis de mener à bien les différentes expériences. J'ai en outre pu avoir quelques données grâce à leur aide.

Je ne peux passer sous silence les collègues du Laboratoire spécialement A. AHOUSSOU, N. ZIAO et D. BOA qui ont contribué à établir une atmosphère de franche collaboration et pour l'esprit d'équipe qu'il ont su créer et maintenir au sein du Laboratoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Monsieur T. DOSSAHOUA pour l'aide et les conseils bienveillants qu'il m'a toujours prodigués tout le long de mon cursus universitaire. J'exprime également toute ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont assuré de leurs soutien et aide, en particulier Messieurs K. DOSSONGUI, K. YASSOUNGO K. KATIE, B. ZANA et K. A. PASCAL.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance à toutes les personnes, qui de près ou de loin m'ont apporté leur aide et leur soutien. Je pense en particulier à tous mes amis, aux frères de la maison PRINCE et à tous ceux que je n'ai pu citer nommément ici.

LISTE DES ABREVIATIONS

DCO	Demande chimique en oxygène
CIE	Compagnie ivoirienne d'électricité
COT	Carbone organique total
DBO	Demande Biochimique en oxygène
MES	Matières en suspension
NTK	Azote total kjeldhal
PVC	Polychlorovinyle
SADEM	Société africaine d'eau minérale
SAPH	Société africaine de plantation d'hévéa
SIR	Société ivoirienne de raffinerie
SODECI	Société de distribution d'eau de Côte-d'Ivoire
SODESUCRE	Société de développement du sucre
SOLIBRA	Société de limonaderie et brasserie
TA	Titre alcalimétrique
TAC	Titre alcalimétrique total
TAFIC	Tampon d'ajustement de force ionique et de concentration
TH	Titre hydrotimétrique

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. GENERALITES SUR LA POLLUTION INDUSTRIELLE	3
I.2. RAPPELS DE QUELQUES ETUDES SUR LA LAGUNE EBRIE	7
I.2.1. Les sulfates	8
I.2.2. Les phosphates	8
I.2.3. Les chlorures	8
I.2.4. Les bromures	8
I.2.5. Les fluorures	10
I.2.6. les nitrates	11
I.2.7. Les nitrites	12
I.2.8. L'oxygène dissous	12
I.2.9. La demande chimique en oxygène	12
I.2.10. Dosage de quelques métaux	12
CHAPITRE II : ANALYSE DES EAUX PAR ELECTRODES SPECIFIQUES EN MILIEU SULFURIQUE	16
II.1. GENERALITES SUR LES ELECTRODES SPECIFIQUES.	17
II.1.1. Définition d'une électrode spécifique à membrane.	17
II.1.2. Principe de fonctionnement.	17
II.1.3. Electrode à halogénure.	18
II.1.4. Principe de mesure.	21
II.1.5. Facteur de perturbation.	23
II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	25
II.2.1. Description des électrodes.	25
a) Rappels sur les mesures de pH.	25
b) Description des électrodes ioniques.	26
c) Electrode de référence extérieure.	26

II.2.2. Appareillage utilisé.	27
II.2.3. Préparation des solutions.	29
II.3. ANALYSE DES DIAGRAMMES TENSION -pH.	29
II.3.1. Diagramme tension - pH de l'iode.	30
II.3.2. Diagramme tension - pH du brome.	30
II.3.3. Diagramme tension - pH du chlore.	32
II.3.4. Diagramme tension - pH du fluor.	33
II.4. ETABLISSEMENT DES COURBES D'ETALONNAGE.	34
II.4.1. Variation du potentiel d'électrode en fonction du temps.	34
II.4.2. Variation du potentiel d'électrode en fonction de la force ionique des solutions tamponnée et tracé des courbes détalonnage.	41
II.4.3. Application de la méthode à d'analyse de l'eau SODECI des différentes localités.	44
II.4.4. Détermination des constantes de sélectivité K_{BrI} et K_{ClI} des électrodes spécifiques des ions bromures et chlorures en présence d'ions iodures.	50
II.4.5. Conclusion.	52

CHAPITRE III : ANALYSES DES EAUX INDUSTRIELLES DE COTE-D'IVOIRE 53

III.1. RAPPEL SUR LE TRAITEMENT DES EAUX AVANT UTILISATION.	53
III.2. DCO, DBO, ET MES : PRINCIPE DE MESURE.	56
III.2.1. La demande chimique en oxygène (DCO).	56
III.2.2. La demande biochimique en oxygène (DBO).	57
III.2.3. Les matières en suspension (MES).	58
III.3. APPAREILLAGE.	59
III.3.1. Présentation du spectrophotomètre.	59
III.3.2. Utilisation du spectrophotomètre.	59
III.4. RESULTATS ET DISCUSSION.	64
III.4.1. Analyses des sources d'approvisionnement.	64
a) Eaux souterraines.	65
α) Analyse des eaux souterraines des régions de Man et de la Marahoué.	65
β) Eaux souterraines des villages SAPH Toupah et Ousrou.	66
b) Eaux de surface.	67
c) Eaux courantes.	73
α) Halogénures.	73
β) Autres anions.	73
γ) Cations.	74
III.4.2. Analyse des eaux de rejet.	77
a) Considérations générales.	77
b) Résultats et observations.	79
α) Industries de raffinage.	79

β) Industries textiles.	79
γ) Industries alimentaires.	81
δ) Industries d'élevage.	83
ε) Industries cosmétiques.	83
ζ) Industries de traitement de latex.	84
c) Conclusion.	85
CONCLUSION	88
BIBLIOGRAPHIE	90
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
ANNEXES	

INTRODUCTION

La potentiométrie est une méthode d'analyse électrochimique dont on fait largement usage au cours des recherches scientifiques et pour le contrôle de diverses opérations technologiques. Elle est basée sur la relation entre potentiel d'électrode et la composition de la solution. On mesure une caractéristique spécifique de la solution, l'activité d'une espèce ionique donnée. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que l'activité des ions considérés n'est pas déterminée uniquement par la concentration mais qu'elle dépend également de la force ionique de la solution c'est-à-dire de la composition de cette dernière dans son ensemble.

La potentiométrie est une méthode électrochimique largement répandue en chimie analytique. Son mérite est d'être très simple et de nécessiter un appareillage peu coûteux. Pour son emploi, il est absolument nécessaire que les tensions s'établissent rapidement ; la potentiométrie à courant nul est donc une méthode non indiquée pour les systèmes électrochimiques lents. Ainsi, bien que pour les systèmes rapides, au point équivalent, la tension d'équilibre soit mal définie, la cinétique de réaction est suffisamment rapide en dehors du point équivalent pour que ce dernier puisse être déterminé avec une bonne précision.

La potentiométrie n'entraîne aucune contamination du milieu à tester et offre la possibilité de faire des mesures « in situ » et en continu. Par ailleurs, la relation existant entre la grandeur mesurée c'est-à-dire la force électromotrice et la concentration de l'espèce dosée est directe.

Dans le titrage potentiométrique, les électrodes ne doivent pas répondre à des exigences aussi sévères. Dans ce cas, les électrodes doivent seulement assurer une variation du potentiel, soumise à une certaine règle, avec la concentration soit des ions à doser soit des ions introduits.

Nous proposons une approche de l'analyse directe par électrode spécifique, nécessitant très peu d'équipement et facilement accessible. Cette approche est connue dans son principe et exploite essentiellement le fait que cette méthode de mesure est conditionnée par ce que la mesure n'est jamais absolue d'une part et d'autre part, par le fait que l'électrode fournit une réponse fonction de l'activité de l'ion à doser. Dans la mesure où l'on cherche généralement à connaître la concentration, cette méthode d'investigation nécessite un certain nombre de précautions pour arriver à des résultats fiables ; en effet, des problèmes de force ionique et par conséquent de coefficient d'activité se posent. La force ionique du milieu expérimental doit être constante. Nous proposons de la fixer avec l'acide sulfurique, utilisé comme électrolyte support.

L'accroissement rapide des populations et de l'activité agricole et industrielle en Côte-d'Ivoire a pour conséquence la pollution des eaux en général et des eaux de lagune en particulier. Ainsi, l'état de la lagune Ebrié, située au cœur d'Abidjan, recevant beaucoup d'eaux usées d'origine domestique, agricole et industrielle, est fortement endommagé.

La pollution permanente est liée aux rejets industriels, aux eaux usées d'origine urbaine, à l'emploi dans l'agriculture des pesticides et des engrais ; il s'y ajoute la pollution exceptionnelle liée aux déversements intempestifs ou aux accidents de transport. Il est donc nécessaire de procéder à des contrôles fréquents et étendus de la qualité de l'eau.

La connaissance des paramètres physico-chimiques, microbiologiques et biologiques fait partie de l'ensemble des informations dont doivent disposer tous ceux qui sont amenés à évaluer la qualité de l'eau dans de nombreux domaines. On peut citer notamment, les domaines de la santé pour la surveillance de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine et de l'environnement pour la prévention des pollutions.

Une partie de ce mémoire étudie une nouvelle technique d'analyse des eaux par électrodes spécifiques pour doser les halogénures dans les eaux de consommation. Une seconde partie est consacrée à l'analyse des eaux industrielles en amont et en aval des usines.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITES SUR LA POLLUTION INDUSTRIELLE.

Pour éviter toute confusion, il convient de faire la différence entre les notions de déchets industriels, déchets toxiques et déchets nuisibles [1-2]. Tout ce qui est rejeté par l'industrie constitue les déchets industriels qui peuvent être toxiques ou non toxiques, nuisibles ou non nuisibles. Le caractère nuisible d'un déchet traduit son effet négatif sur les êtres vivants ou les objets, tandis que la toxicité du déchet exprime l'aspect nuisible sur les êtres. Le tableau I donne quelques exemples d'effets de certaines substances sur les êtres vivants.

Tableau I: Principaux polluants et leurs effets néfastes.

Substances	Utilisation	Effets
Métaux lourds en général	-	Dérangement des enzymes (inactivation), cancérogènes, mutagènes.
Cas particulier du Cadmium	Pigment de peinture, galvanisation, stabilisateur PVC, piles, alliages.	Accumulation dans les tissus adipeux, lésion des reins, décalcification des os, cirrhose.
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	-	Mutagènes
Phtalates	Adoucisseurs pour PVC (polychlorovinyle = hydrocarbures chlorés), Isolation électrique.	Accumulation dans les tissus, mutagènes, tératogènes, cancérogènes.
Pentachlorophénol	Insecticide, conservation du bois, défoliant/décapsulant.	Réaction dermique, nausées, paralysie pulmonaire et cardiaque, œdème.

Pour la région Ouest africaine, il n'y a pas suffisamment de données statistiques fiables. Néanmoins l'ordre de grandeur de la production et les émissions de gaz carbonique (CO₂) d'origine industrielle (Tableau II) contribuant à l'effet de serre permettent de se faire une idée de la pollution industrielle.

Tableau II: Production industrielle et émission de CO₂ d'origine industrielle (en Afrique de l'Ouest) en milliers de tonnes [4].

Pays	PIB (mio\$) 1992	Production industrielle (mio\$) 1992	Emission de CO ₂ (milliers de tonnes)	Emission de CO ₂ par habitant (milliers de tonnes)
Bénin	2181	284	667	0,15
Burkina-Faso	2790	558	520	0,07
Cap Vert	-	-	77	0,22
Côte-d'Ivoire	8726	2007	7595	0,66
Gambie	-	-	183	0,22
Ghana	6884	1101	3541	0,26
Guinée	3233	1035	1000	0,18
Guinée-Bissau	220	18	147	0,15
Liberia	-	-	773	0,29
Mali	2827	368	429	0,04
Mauritanie	-	-	3008	1,54
Niger	2345	399	590	0,15
Nigeria	-	-	78996	0,77
Sénégal	6277	1193	3155	0,44
Sierra Leone	634	101	671	0,18
Togo	1611	338	626	0,18

Dans les entreprises de manière générale, les matières premières entrent dans la production et il en sort un produit et des déchets (annexe I) [3]. La réutilisation ou la revalorisation des déchets n'est pratiquement pas prise en considération. Le recyclage ou la réutilisation des déchets est souvent le fait de l'artisanat par sa propre initiative (fabrication de savon artisanal à l'aval des usines de Palmindustrie).

Concernant particulièrement les déchets industriels sous forme de solution ou ayant des effets sur les eaux de surface, on peut classer les substances selon leur toxicité. Le tableau III donne en résumé quelques substances entrant couramment dans le processus de production industrielle et leur effet sur les eaux de surface.

En fonction de la nature de l'eau résiduelle industrielle, différents processus physico-chimiques d'épuration peuvent être utilisés (Tableau IV).

Tableau III: Appréciation qualitative des effets de quelques substances sur les eaux de surface (X: Effet prononcé ; 0: Effet nul) [3].

Substances	Charge organique (COT)	Consommation de O ₂ (DBO)	Effet toxique	Effet eutrophisant	Accumulation	Charge minérale	Envasement
Métaux lourds	0	0	X	-	X	-	-
Cyanures	-	-	X	0	-	-	-
Acides	0	0		0	0	0	0
Bases inorganiques	0	0	X	-	-	X	-
Fertilisants	-	-	0	X	-	-	-
Solvants organiques	X	-	-	0	-	0	-
Huiles minérales	X	0	-	0	-	0	-
Phénols et autres aromates	X	0	X	0	0	0	-
Pesticides	X	-	X	0	0	0	-
Tensides	X	-	-	0	-	0	0
Substances organiques biodégradables	X	X	0	0	0	0	-
Substances organiques non biodégradables	X	-	-	0	-	0	-

Il faut signaler concernant l'eau usée la relation entre salinité et oxygène dissous. En effet la solubilité de l'oxygène diminue avec la salinité de l'eau. Ainsi lorsque la teneur en chlorure augmente, celle de l'oxygène dissous diminue. Le tableau V montre une évaluation de la pollution organique à Abidjan à travers ce que l'on peut considérer comme l'indice principal c'est-à-dire la DCO.

En Côte-d'Ivoire, la pollution par les établissements classés est souvent une pollution organique compte tenu de la place qu'occupe l'agro-alimentaire. On estime pour le milieu lagunaire et dans la région d'Abidjan, à 25% la part industrielle de la pollution totale.

Particulièrement, la baie de Biétri se distingue par le fait qu'elle reçoit plus d'effluents industriels (400 litres par seconde) que d'eaux domestiques (56 litres par seconde). D'une manière générale, les baies constituent les sites les plus sensibles aux différentes charges polluantes. En effet le confinement de ces sites à faible circulation où s'accumulent de grandes quantités de matières terrigènes, organiques et de rejets industriels, constitue le plus important problème de pollution de la zone urbaine. L'incorporation rapide de certains polluants dans les sédiments

du fond constitue une des formes de pollution les plus pernicieuses. Les eaux lagunaires d'Abidjan et ses environs reçoivent beaucoup de rejets, notamment les eaux résiduelles provenant des industries. Leur état est forcément en rapport avec la qualité des eaux rejetées. Dès lors on comprend pourquoi diverses études ont été entreprises sur la lagune Ebrié (Annexe II). Elles montrent que la lagune Ebrié est fortement polluée.

Tableau IV: Processus physico-chimiques de l'épuration des eaux résiduelles.

Méthodes	Exemples d'application
Précipitation	Métaux lourds → hydroxydes et oxydes hydriques déshydratation → oxydes peu solubles de Fe, Al, Ca → phosphates
Oxydation	H ₂ S, CN ⁻ : avec du chlore/chlorite ou permanganate
Réduction	Oxydes de chrome IV ; avec NaHSO ₃ .
Neutralisation	Acides : par addition de bases et vice-versa, sels inertes ou insolubles.
Evaporation - Réfraction	Mélanges de liquides hydrophobes (solvants, etc...).
Osmose inverse	Sels toxiques
Flottaison	Séparation de graisses et huiles, colles végétales, eaux résiduelles de papeteries.
Adsorption	Hydrocarbures aromatiques polycycliques, colorants : par du carbone actif.
Adsorption par échange d'ion	Séparation d'ions de métaux non ferreux
Centrifugation	Mélanges de graisses et huiles/eau, hydrocarbures des eaux usées.
Extraction	Benzol, phénol.
Electrolyse	Conditionnement de résidus de la galvanisation et du décapage, laboratoires de photographies (récupération d'Ag).

Tableau V : Pollution oxydable à Abidjan (rejet par usine > 500 Kg/jour) [3].

Etablissement à pollution organique	DCO (tonnes/jour)	Equivalent.habitant . 10 ³ (ég.hab. = 60 g/j)
Huilerie de palme	150	2500
Complexes sucriers	30	500
Usines textiles	12	200
conserveries de poissons	12	176
Fabrication de café soluble	7	117
Brasseries	6	100
Raffinage d'huile savonnerie	5	83
Traitement de latex	4	67
Abattoirs	2	33
Raffinerie	1	17

I.2. RAPPELS DE QUELQUES ETUDES SUR LA LAGUNE EBRIE

La lagune Ebrié est un milieu saumâtre d'une superficie de 566 Km² et de profondeur moyenne inférieure à 5 m (sans tenir compte de la profondeur dans le port) [5] [6]. Elle s'étend sur 150 Km parallèlement à la côte atlantique au sud de la Côte-d'Ivoire. Son système lagunaire, composé d'un bassin principal orienté Est - Ouest, est constamment renouvelé à la fois dans le temps et dans l'espace par les eaux océaniques, continentales, urbaines, industrielles et pluviales.

Depuis 1950, elle communique avec l'océan par le canal de Vridi, long de 3 Km environ avec une largeur de 300 m et une profondeur de 20 m. Le régime de la lagune Ebrié [7] a été profondément modifié par l'ouverture du canal. A travers celui-ci, la lagune reçoit un volume d'eau océanique estimé à 38 Km³/an, transporté par un courant dépassant 1 m/s dans la région d'Abidjan. Ce courant accompagne les marées auxquelles est soumis le bassin lagunaire.

Le nombre relativement élevé et la diversité des travaux effectués depuis plus d'une dizaine d'années sur la lagune, attestent d'une prise de conscience réelle du rôle important que joue le système lagunaire dans l'équilibre à la fois écologique et socio-économique du pays. Ces études couvrent plusieurs aspects. Nous pouvons citer entre autre les travaux réalisés sur la structure géologique [8], l'hydrologie [9], le climat [10], la biomasse [11], la faune lagunaire [12-15], et notamment sur la pollution [16-17].

La pollution d'eau peut être définie comme étant la modification de ses caractéristiques (composition ou état) pouvant aller jusqu'à la rendre inutilisable par le riverain. Cette modification résulte de l'introduction ou la présence dans le milieu déterminé d'un polluant, à la suite de phénomènes naturels ou artificiels.

Elle peut être produite au large des côtes par des activités de transport (navigation), des exploitations des fonds aquatiques (forages) ou des cycles naturels (précipitation et apports éoliens) : dans ces cas, la pollution est dite pélagique. Quand elle est produite directement à partir du continent par des rejets domestiques, des apports en provenance d'autres sources d'eaux naturelles (rivières, fleuves, ...), d'eaux de ruissellement et d'eaux résiduares industrielles qui drainent des quantités considérables de sels minéraux vers la lagune, la pollution est alors dite tellurique.

Depuis la conférence sur l'environnement tenue à Stockholm en 1972, les organismes nationaux spécialisés confrontent leurs efforts sur l'étude de la pollution en Côte-d'Ivoire [18]. Des travaux ont été réalisés dans ce domaine essentiellement sur le système lagunaire ivoirien, en

vue de mieux appréhender le problème et de proposer éventuellement des solutions de lutte contre ce fléau [19-21].

La figure 1 représente la carte lagunaire [22]. Différents points de rejets d'eaux résiduaires retiennent notre attention. Il s'agit des points I, II, III, et IV respectivement situés à la Riviéra Golf, dans la baie de Cocody, sous le pont Général De Gaule et dans la baie de Biétri. Ces points ont fait l'objet d'études diverses :

I.2.1. Les sulfates

Pour les différentes stations de prélèvement, les valeurs moyennes [23] enregistrées pour la période Mars - Avril 1983 sont représentées sur la figure 2. Les teneurs en sulfates comprises entre 1,69 et 1,72 g/l laissent supposer une répartition uniforme en espèces SO_4^{2-} sur les différentes zones.

I.2.2. Les phosphates

Pour les différents points de prélèvement les teneurs moyennes en phosphates [23] sont représentées sur la figure 3. Les concentrations varient entre 0,43 et 0,48 g/l. Selon l'auteur ces ions proviennent pour l'essentiel des eaux usées domestiques par la biodégradation des détergents utilisés par les ménages.

I.2.3. Les chlorures

Les valeurs moyennes des concentrations en chlorures [23] aux différents points de prélèvement pour la période Mars - Avril 1983 sont représentées sur la figure 4. Elles sont comprises entre 17 et 20 g/l. La comparaison des points I, II, et III montre qu'au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la mer, la teneur en chlorures diminue. Ceci signifie probablement que l'essentiel de ces ions est apporté par les eaux marines.

Les concentrations moyennes obtenues [24] à différentes profondeurs (10,23 g/l à 4 m et 11,17 g/l à 8 m) suggèrent une stratification verticale de celles-ci.

I.2.4. Les bromures

Les concentrations en bromures [24] varient de 30 à 50 mg/l et sont aussi inférieures à celles de l'eau de mer (65 mg/l).

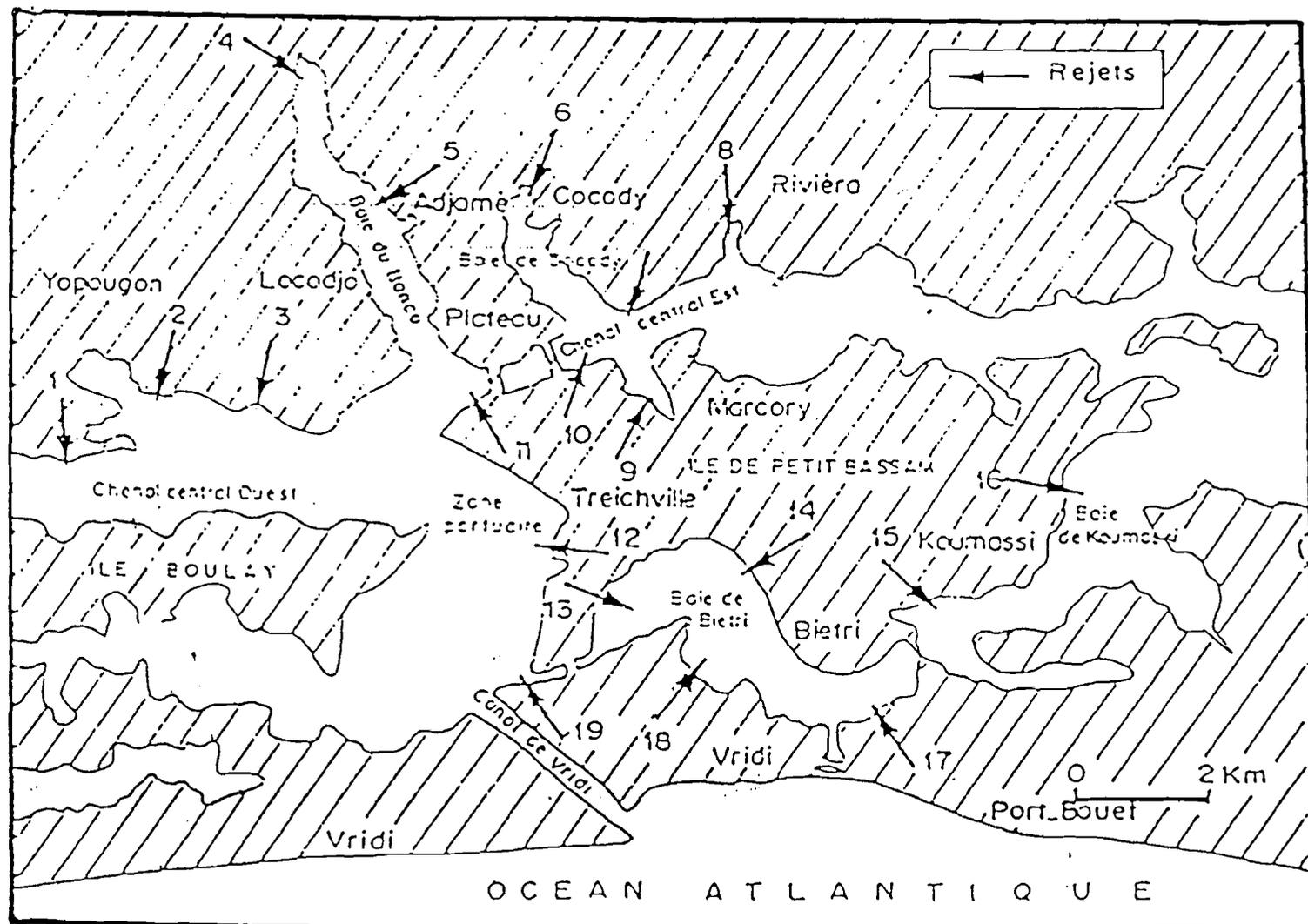


Figure 1 : Zone de rejets en région urbaine d'Abidjan [18].

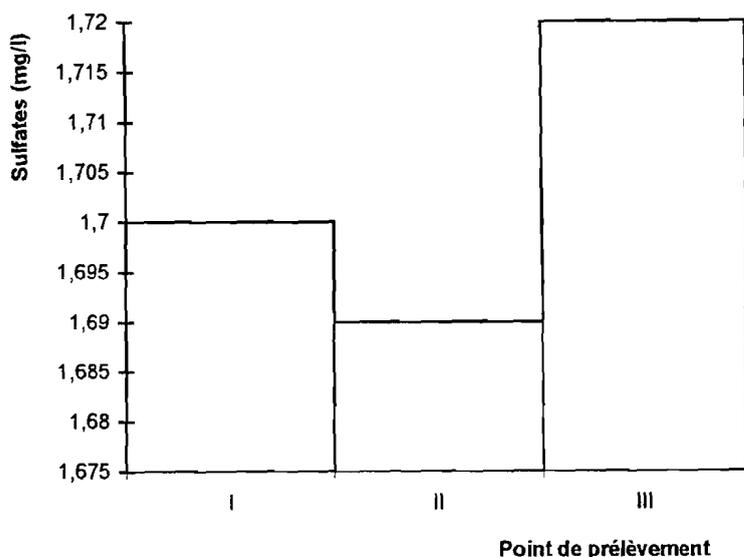


Figure 2 : Histogrammes des concentrations moyennes de sulfate.

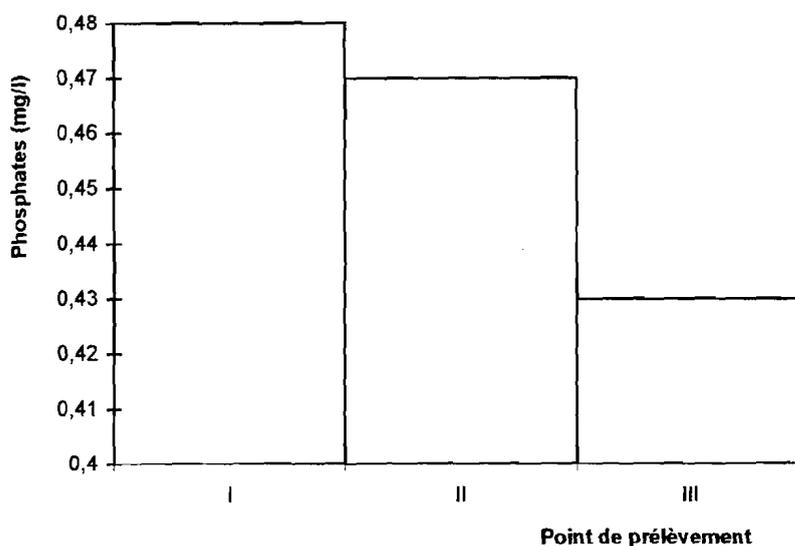


Figure 3 : Histogrammes des concentrations moyennes de phosphate.

I.2.5. Les fluorures

Les teneurs en fluorures [24] déterminées sont comprises entre 0,5 et 0,8 mg/l. Elles sont inférieures à celles de l'eau de mer qui varient de 1,3 à 1,4 mg/l.

Globalement les teneurs faibles des halogénures traduisent le fait que les éléments apportés par les fonds marins s'y diffusent.

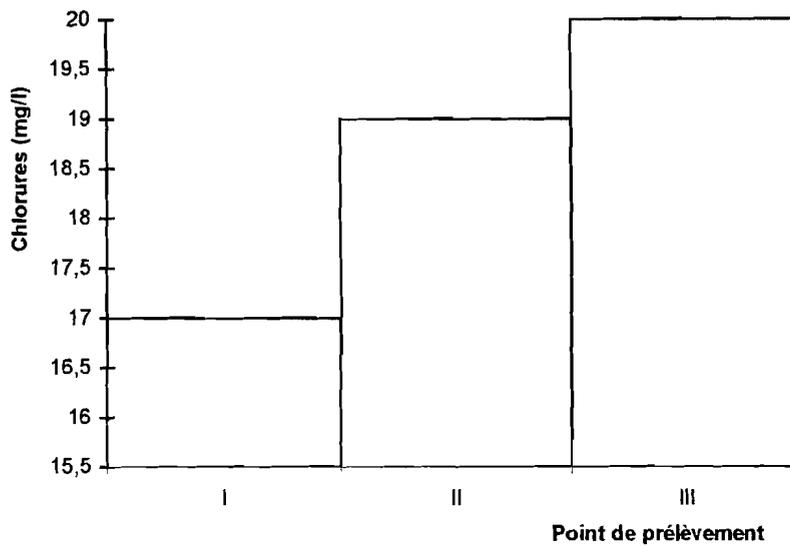


Figure 4 : Histogrammes des concentrations moyennes de chlorure.

1.2.6. les nitrates

L'analyse des valeurs moyennes [23] représentées sur la figure 5 montre une uniforme répartition aux points I, II, III. Les teneurs moyennes en nitrates sont comprises entre 0,25 et 0,30 mg/l. Les valeurs relativement élevées aux points I et II sont liées selon les auteurs à l'apport des eaux résiduaires domestiques contenant des matières organiques dont la biodégradation enrichit l'eau en azote organique. Celui-ci est ensuite oxydé en azote nitrique.

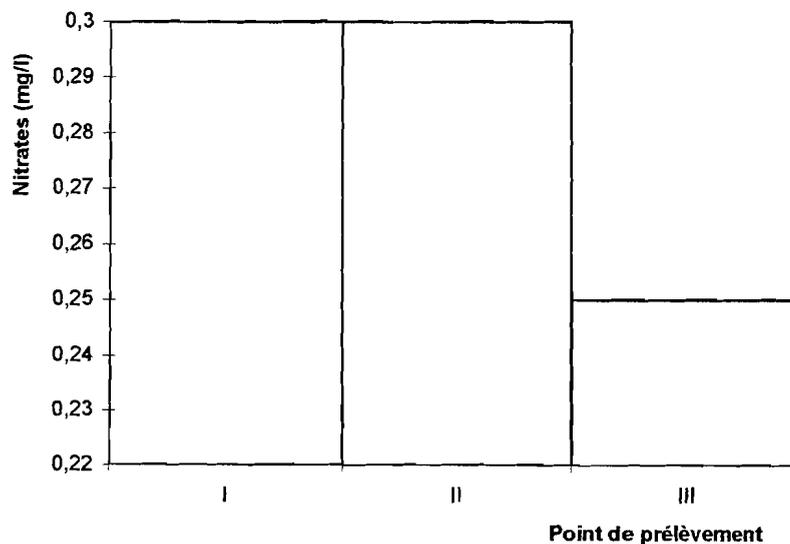


Figure 5 : Histogrammes des concentrations moyennes de nitrate.

I.2.7. Les nitrites

Les concentrations moyennes en nitrites [23] sont représentées sur la figure 6 pour les différentes stations. Elles sont comprises entre 0,04 et 0,05 g/l. Ces valeurs sont par conséquent très inférieures à celles des espèces citées précédemment. Ces teneurs montrent également une répartition quasi uniforme sur les points I, II, et III. Les auteurs constatent par ailleurs que les concentrations doublent lorsqu'on passe de Mars - Avril à Mai et sont multipliées par 10 de Mai à Juin. Ceci serait dû à l'apport des eaux de ruissellement pendant la saison des pluies.

I.2.8. L'oxygène dissous

Les quantités moyennes en oxygène dissous [25] sont représentés sur la figure 7. Elles sont comprises entre 3 et 4 mg/l.

I.2.9. La demande chimique en oxygène

Les valeurs moyennes [25] représentées sur la figure 8 varient entre 84 et 1860 mg/l. On constate une demande élevée dans la baie de Biétri qui est une zone recevant beaucoup d'eaux résiduares du fait de la proximité des usines.

I.2.10. Dosage de quelques métaux

Une étude portant sur le dosage de quelques micropolluants métalliques (cuivre, zinc, manganèse, fer, chrome, et plomb) a été réalisée par A. A. MOUSSIBAHOU [26]. Les concentrations moyennes obtenues sont regroupées dans le tableau VI et représentées respectivement sur les figures 9, 10, 11, 12, 13, 14.

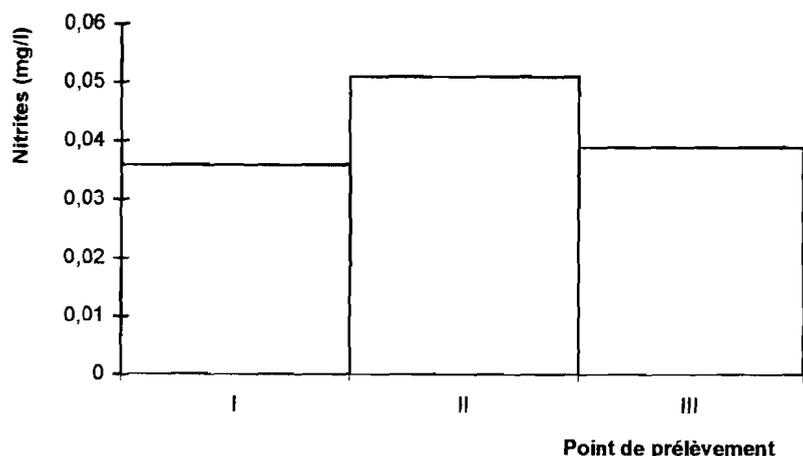


Figure 6 : Histogrammes des concentrations moyennes de nitrite.

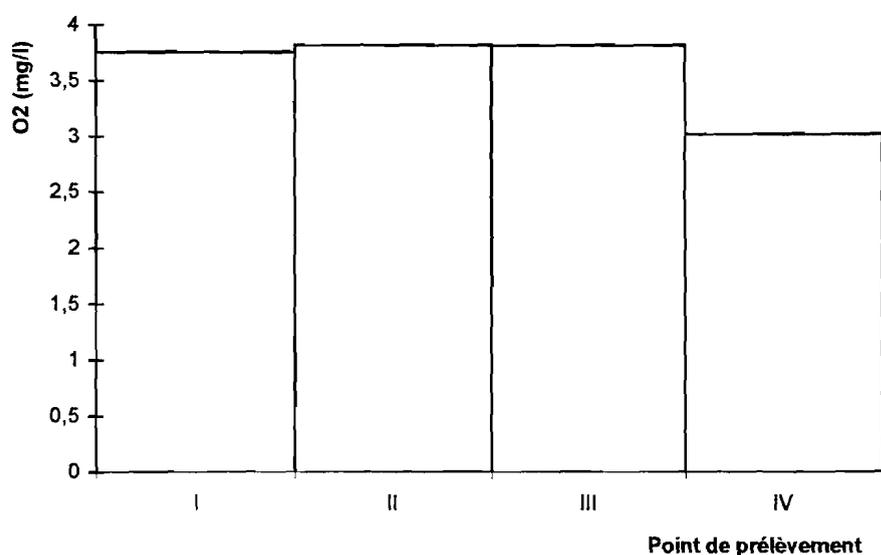


Figure 7 : Histogrammes des concentrations moyennes en oxygène dissous.

Tableau VI: Teneurs en quelques micropolluants métalliques de la lagune Ebrié [26].

Métal	Point II	Point III	Point IV	Eau de consommation
Cuivre mg/l	0,08	0,14	0,2	0,1-3
Zinc mg/l	0,24	3,16	0,23	0,1-5
Manganèse mg/l	0,28	0,23	2,22	0,02-0,05
Fer mg/l	0,02	0,02	0,35	0,05-0,2
Chrome mg/l	2,94	0,33	0,02	<50
Plomb mg/l	0,09	0,22	0,32	<50

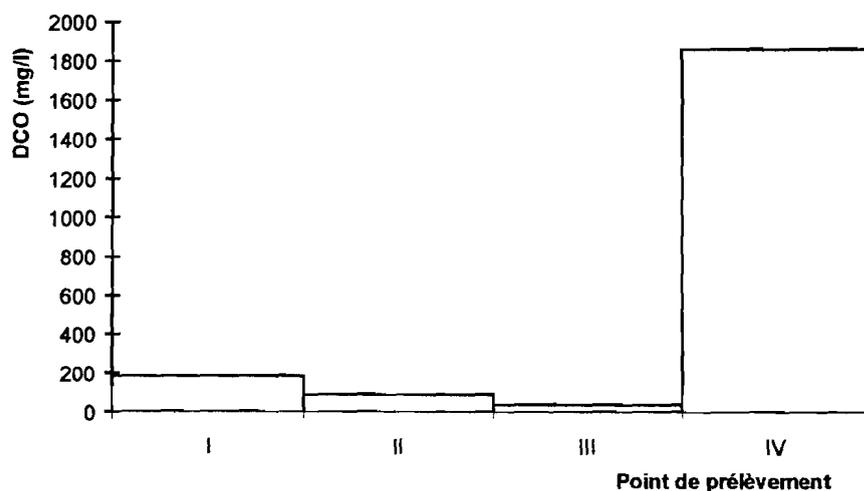


Figure 8 : Histogrammes des valeurs moyennes de la DCO.

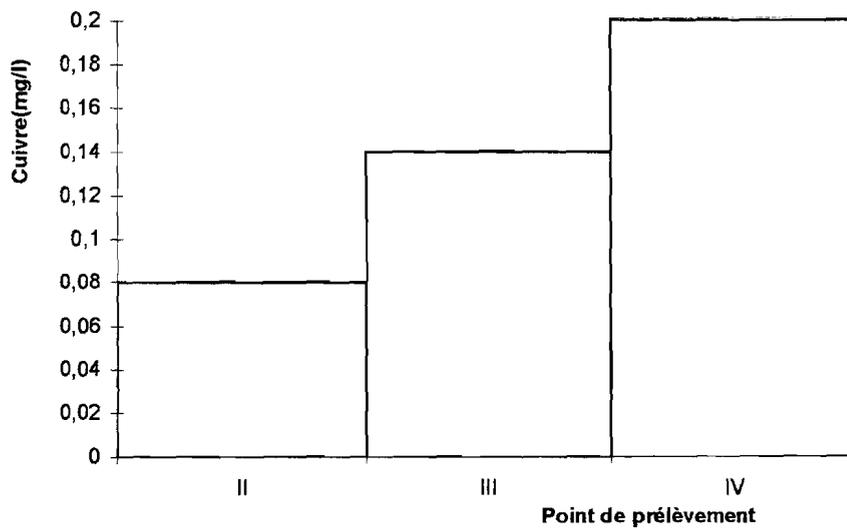


Figure 9 : Histogrammes des concentrations moyennes en cuivre.

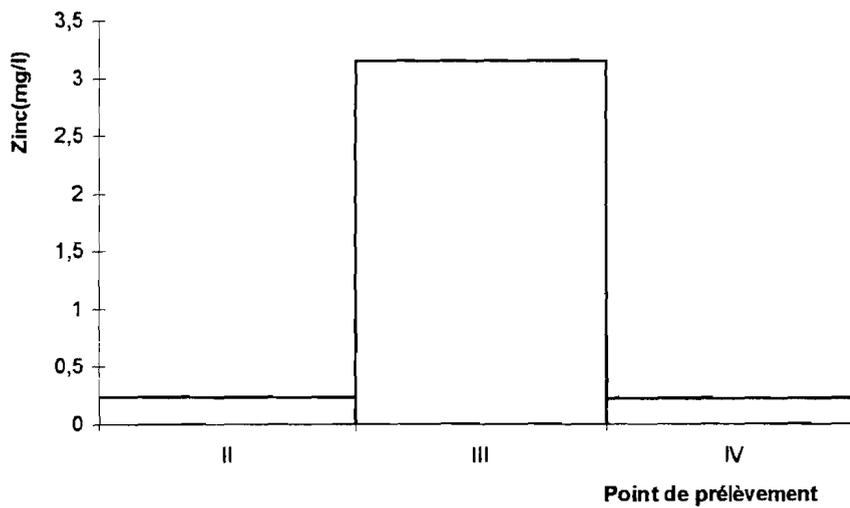


Figure 10 : Histogrammes des concentrations moyennes en zinc.

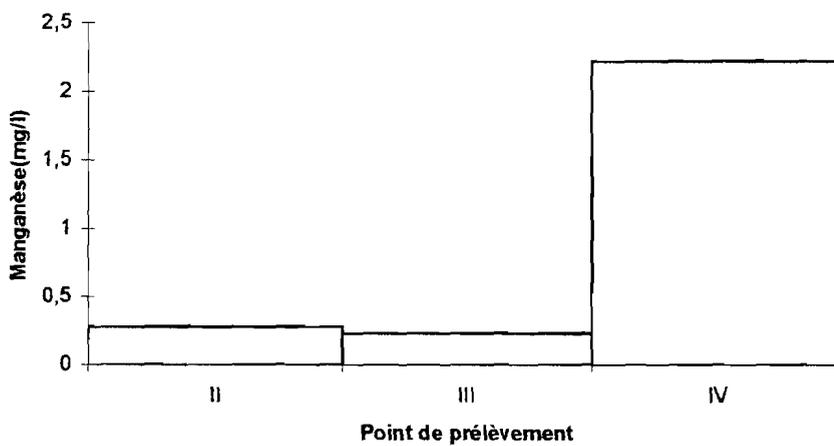


Figure 11 : Histogrammes des concentrations moyennes en manganèse.

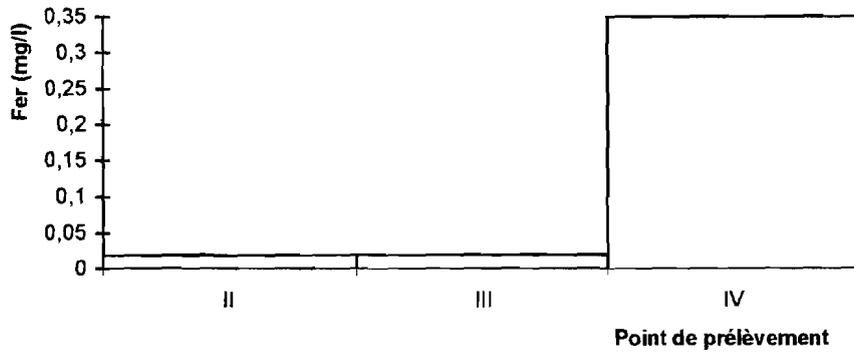


Figure 12 : Histogrammes des concentration moyenne en fer.

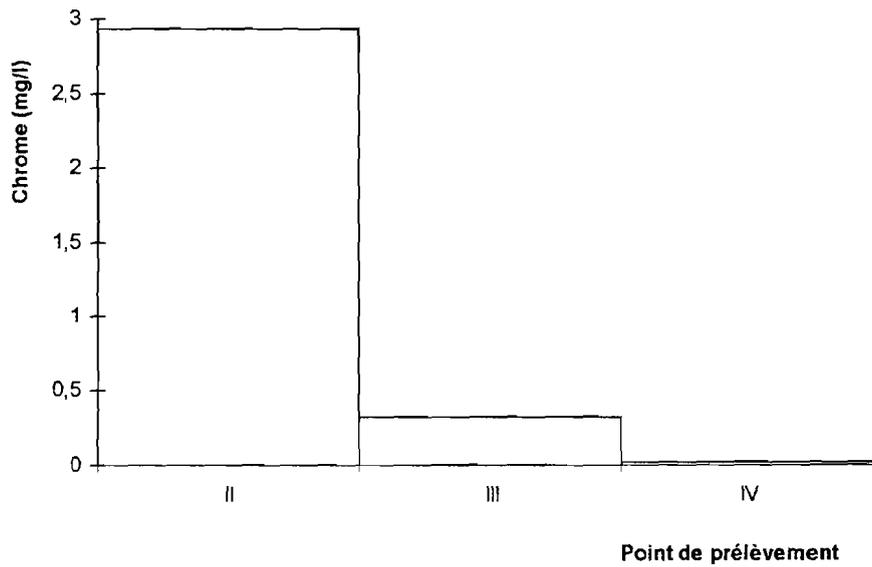


Figure 13 : Histogrammes des concentrations moyennes en chrome.

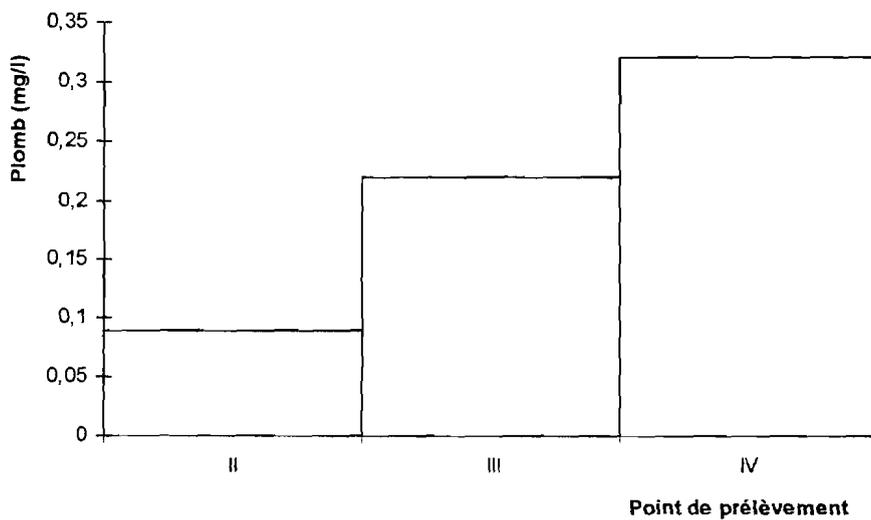


Figure 14 : Histogrammes des concentrations moyennes en plomb.

CHAPITRE II

ANALYSE DES EAUX PAR ELECTRODES SPECIFIQUES EN MILIEU SULFURIQUE

Les méthodes non électrochimiques de dosage (volumétrie, complexométrie, photométrie,...) présentent des difficultés expérimentales diverses [27].

L'utilisation des électrodes spécifiques est de nos jours répandu du fait de leur sélectivité remarquable et de leurs réponses presque instantanées [27]. Elles sont utilisées dans le domaine de l'analyse chimique quantitative [28-30], dans le contrôle de l'environnement notamment dans l'analyse des eaux de diverses origines [31-32], des sols, des roches [33] et des denrées alimentaires [34]. Cependant, l'obtention de meilleurs résultats impose des conditions particulières d'utilisation préconisées par le fabricant : il faut surtout utiliser ces électrodes en présence d'électrolytes supports. Nous donnons dans le tableau VII, les électrodes spécifiques des halogénures que nous avons étudiés ainsi que les électrolytes supports recommandés.

Tableau VII : Références des électrodes Tacussel [35].

Electrodes	Ions	Modèles	Electrolyte support recommandé
Halogénures	F ⁻	XS 270 (518607)	- KCl 10 ⁻¹ M - TAFIC (Tampon d'ajustement de force ionique et de concentration) : NaCl M + CH ₃ COOH 0,25 M + CH ₃ COONa 0,75 M + CDTA (acide cyclohexane - diaminotétracétique).
	Cl ⁻	XS 210 (461993)	KNO ₃ ou K ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ M à 2 M
	Br ⁻	XS 220 (436146)	KNO ₃ ou K ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ M à 2 M
	I ⁻	XS 230 (517214)	KNO ₃ ou K ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ M à 2 M

~~Il ressort de l'analyse de ce tableau~~ et notamment pour les fluorures que l'acquisition du support n'est pas toujours aisée. Nous proposons de contourner cette difficulté en remplaçant les différents supports par un unique support, l'acide sulfurique, beaucoup plus accessible. Cette partie du mémoire est donc une étude de faisabilité sur les électrodes spécifiques en milieu sulfurique.

II.1. GENERALITES SUR LES ELECTRODES SPECIFIQUES.

II.1.1. Définition d'une électrode spécifique à membrane.

On désigne par électrode spécifique à membrane, une électrode permettant de mesurer préférentiellement l'activité d'une ou de plusieurs espèces données dissoutes en solution ; la tension de l'électrode (mesurée par rapport à une électrode de référence externe) étant liée aux activités des espèces par la loi de Nernst, sur un large domaine de concentrations [36-39].

Les électrodes spécifiques sont aussi dénommées capteurs électrochimiques. Une électrode spécifique sera dite sélective si elle ne permet de mesurer que l'activité d'une seule espèce en solution ; la tension n'étant pas affectée par la présence simultanée d'autres espèces en solution, dites ions interférents [40-41].

Les électrodes ioniques sélectives des halogénures que nous avons utilisées font partie des électrodes à membrane solide qui sont les plus utilisées par rapport aux électrodes à membrane liquide ou à diffusion gazeuse [42].

II.1.2. Principe de fonctionnement.

La membrane est constituée par un sel ou composé de l'ion Y à doser, composé très peu soluble et conducteur ionique par les ions Y (Y est l'ion mobile). Elle forme une barrière entre la solution à analyser dont l'activité des ions Y est inconnue, et une solution interne permanente pouvant par exemple contenir Y également.

Quand l'électrode est immergée dans la solution, un échange s'établit à chaque interface entre les ions mobiles Y de la surface et les ions Y de la solution. Du fait des différences d'activité de ces ions dans leurs phases respectives, l'équilibre atteint, fonction de ces activités se traduit par l'apparition d'une tension de chaque côté de la membrane (figure 15).

La mesure de la grandeur désirée (activité de l'espèce Y) est assurée par la mise en œuvre de la chaîne classique (une référence "interne" et une référence "externe"). Notons que pour qu'une membrane

fonctionne comme "capteur sensible" d'un ion donné selon le processus ci-dessus, elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

- sélectivité des réactions d'échanges en surface ;
- conductivité interne assurée dans la membrane [44-45].

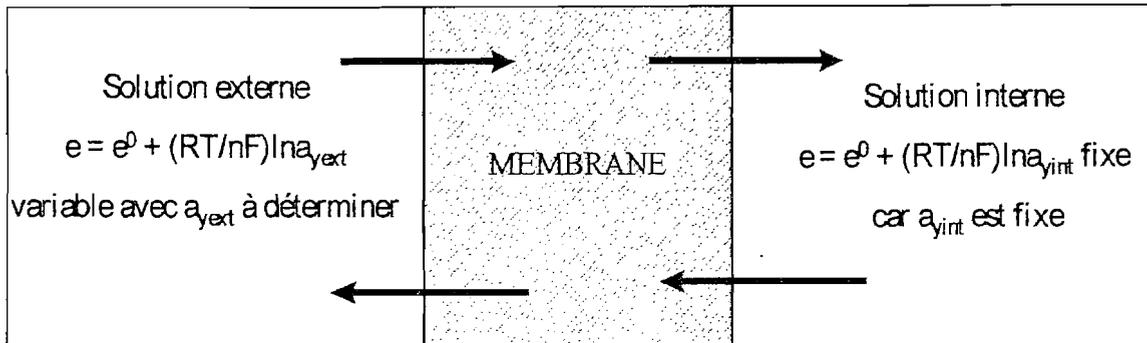


Figure 15 : Echange à chaque interface de la membrane entre les ions mobiles Y de la surface et les ions Y de la solution [43].

Dans le cas théorique précédent, où l'ion Y à doser est également l'ion mobile, le fonctionnement de la membrane directement par Y sans interaction intermédiaire est dit du "premier ordre". Ce type de réponse n'est assuré que par quelques rares matériaux (fluorures des terres rares sélectifs de F^- , sulfures ou halogénures d'argent sélectifs de Ag^+) [46-47]. Si tel n'est pas le cas (ion mobile n'étant pas l'ion à doser et existence de réactions intermédiaires) la réponse est dite du "second ordre" voire du "troisième ordre".

Les principales membranes utilisées ainsi que la nature des ions détectés sont indiquées dans le tableau VIII.

II.1.3. Electrode à halogénure.

En première approximation, elle est constituée par un cristal d'halogénure d'argent (AgX) conducteur par les ions Ag^+ . Elle peut tout d'abord fonctionner selon le processus précédent par échange entre les ions Ag^+ de surface et ceux éventuellement présents en solution avec apparition à l'interface externe d'une tension (e) donnée par la relation de Nernst :

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+} \quad (1)$$

où e^0 est la tension standard.

Cependant elle peut être également sensible à un halogénure. Dans le cas d'un tel dosage, Ag^+ est normalement absent de la solution externe mais du fait de la solubilité non nulle, quoique très faible de la membrane, une certaine activité en Ag^+ existe à l'interface (notons que les traces de produit solubilisé ne diffusent pratiquement pas du fait des forces électrostatiques).

Tableau VIII : Principales membranes utilisées pour la réalisation d'électrodes spécifiques [46].

Ions détectés	Nature de la membrane
H^+	Verres à base d'alumino-silicates de sodium - Verre de composition : 72% SiO_2 22 % Na_2O -6 % CaO (standard Tacussel)
F^-	LaF_3
Cl^-	AgCl , $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$; Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{HgS}$
Br^-	AgBr , $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$, Hg_2Br_2 , $\text{Hg}_2\text{Br}_2/\text{HgS}$
I^- , CN^- , Hg^{2+}	AgI , $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$
SCN^-	AgSCN , $\text{AgSCN}/\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2(\text{SCN})_2/\text{HgS}$
S^{2-}	Ag_2S
Ag^+	Ag_2S
Pb^{2+}	$\text{PbS}/\text{Ag}_2\text{S}$
Cu^{2+}	CuS , $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}$
Cd^{2+}	$\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$
Ca^{2+}	$(\text{AlkyIO})_2\text{PO}_2^-$

Cette activité en Ag^+ (a_{Ag^+}) est liée au produit de solubilité du sel AgX . a_{Ag^+} est donc fonction de l'activité a_{X^-} de l'halogénure en solution. Nous donnons dans le tableau IX les produits de solubilité (K_s) des membranes des électrodes d'halogénures utilisées.

Tableau IX : Produit de solubilité des membranes des électrodes d'halogénures utilisées.

Sel	Produit de solubilité à 298K [48-50].
AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$4,95 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,32 \cdot 10^{-17}$
LaF_3	10^{-29}

La relation (1) devient :

$$e = e^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-} \quad (2)$$

avec

$$e^0 = e^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s$$

L'électrode est donc sensible à l'activité des ions X^- . La réponse implique ici un équilibre chimique intermédiaire. Elle est dite du second ordre vis-à-vis de l'halogénure.

Diverses difficultés d'utilisation (résistivité excessive des cristaux d'halogénure d'argent, perturbation par effet photochimique, mobilité ionique insuffisante) conduisent, en pratique, à modifier la conception des électrodes telles que décrite ci-dessus. Par exemple si on disperse un halogénure d'argent dans une membrane "support" en sulfure d'argent (stable, bon conducteur, insensible aux effets photochimiques), on constate que l'électrode est "sélective" de l'halogénure introduit. En effet la membrane en Ag_2S dans laquelle la conduction ionique est assurée par les ions Ag^+ (réponse du premier ordre vis-à-vis de Ag^+) est également sensible à l'activité des ions S^{2-} en solution par un mécanisme identique à celui de l'électrode précédente.

Pour une dissolution d'une infime quantité de Ag_2S et apparition d'une activité,

$$a_{Ag^+} = \left(\frac{K_{S_{Ag_2S}}}{a_{S^{2-}}} \right)^{1/2}$$

on a alors

$$e = e^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = e^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{S^{2-}} \quad (3)$$

$$\text{avec } e^0 = e^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{S_{Ag_2S}}$$

Cependant, les ions S^{2-} (qui jouent ici le même rôle que les ions X^- de l'exemple précédent) ne sont pas les seuls à provoquer une variation de a_{Ag^+} . C'est le cas de tous les ions capables de donner avec Ag^+ un composé insoluble dont le produit de solubilité est du même ordre de grandeur ou supérieur à celui de Ag_2S .

Par exemple, dans le cas où la membrane Ag_2S est "dopée" par un halogénure d'argent (ex : AgBr), comme on a $K_{\text{S}_{\text{Ag}_2\text{S}}} = 1,09 \cdot 10^{-49}$ [48] et $K_{\text{S}_{\text{AgBr}}} = 4,95 \cdot 10^{-13}$ [49], c'est évidemment l'halogénure qui se dissout préférentiellement et a_{Ag^+} est alors régie par a_{Br^-} en solution du fait de l'équilibre déjà rencontré ($a_{\text{Ag}^+} = K_{\text{S}_{\text{AgBr}}} / a_{\text{Br}^-}$). L'électrode devient donc sensible à a_{Br^-} (figure 16).

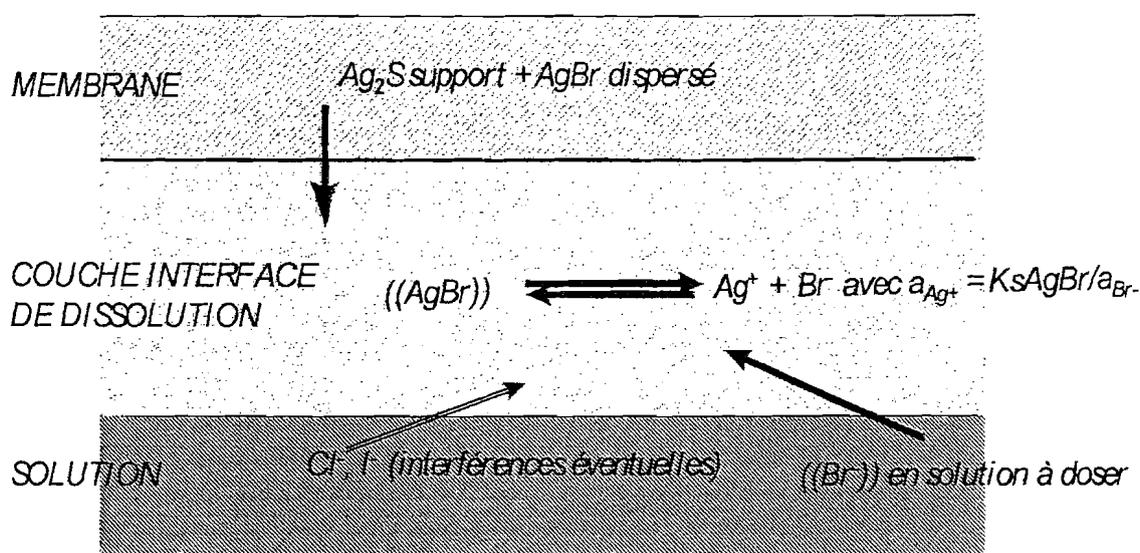


Figure 16 : Echange ionique à l'interface membrane/solution à doser.

La courbe de réponse type est représentée sur la figure 17.

II.1.4. Principe de mesure.

Les électrodes à élément sensible cristallin sont destinées à mesurer l'activité des ions libres en solution.

Si l'on plonge une électrode spécifique dans une solution contenant des ions "i" auxquels l'électrode est "sensible", il s'établit à sa surface active un potentiel proportionnel au logarithme de l'activité des ions libres a_i . L'activité des ions et le potentiel sont reliés par la loi de Nernst :

$$e = e'_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log a_i \quad (4)$$

Où e et e'_0 représentent respectivement le potentiel mesuré à l'électrode et le potentiel dit "de standardisation" comprenant les potentiels "constants" de la chaîne de mesure : potentiel standard e'_0 de l'électrode spécifique utilisée, potentiel de contact électrique interne, potentiel de l'électrode de référence externe, potentiel de jonction liquide, d'asymétrie de l'élément sensible.

- $2,3 \frac{RT}{nF}$ le facteur de Nernst est égal à 59,16 mV à 25°C pour un ion monovalent.

- T , R , et F représentent respectivement la température absolue, la constante universelle des gaz parfaits, la constante de Faraday.

- n est le nombre de charge de l'ion étudié, exprimé en valeur algébrique.

L'activité a_i et la concentration $[i]$ sont reliées par l'équation suivante:

$$a_i = \gamma_i [i] \quad (5)$$

Avec γ_i égal au coefficient d'activité dépendant de la force ionique de la solution, qui elle même dépend de l'électrovalence et de la concentration de tous les ions présents. Il tient compte des forces d'interaction entre les différents ions présents dans un solvant donné. La loi de Nernst peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$e = e_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \gamma_i [i] \quad (6)$$

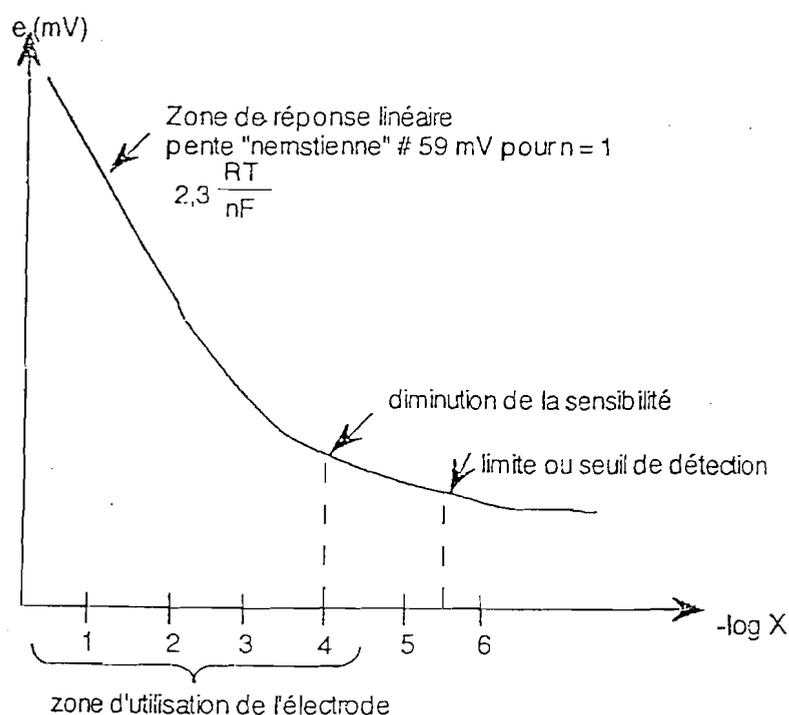


Figure 17 : Courbe de réponse type d'une électrode sélective des ions halogénures.

Dans ces conditions, le tracé des courbes d'étalonnage $e = f(\log [i])$ donnera une droite, sous réserve que le coefficient d'activité γ demeure inchangé pour toutes les concentrations considérées [51-52]. Ce résultat sera obtenu en ajustant la force ionique du milieu à une valeur constante, par addition d'un électrolyte - support en quantité suffisante.

II.1.5. Autres facteurs de perturbation.

Par définition, les électrodes ioniques de tous les types fournissent une réponse fonction de l'activité de l'ion en solution et non de sa concentration. Pour les mesures de pH ceci n'a aucune conséquence puisque, précisément, on désire connaître $pH = -\log a_{H^+}$. Mais dans le cas de dosages à l'aide d'autres électrodes ioniques l'exploitation des mesures en vue de la connaissance des concentrations pose quelques problèmes. Nous ne rappellerons pas ici les principes généraux gouvernant les écarts entre activité et concentration en fonction de la force ionique des solutions. Nous n'en donnerons seulement que les formules et conclusions principales :

1°) $a_i = \gamma_i C_i$ avec γ_i correspondant au coefficient d'activité ;

2°) Force ionique d'une solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \text{ avec } C_i \text{ égale concentration molaire de l'ion } i \text{ et } z_i$$

est son nombre de charge

3°) Coefficient d'activité d'un ion selon la deuxième approximation de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_i = -\frac{0,5z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33d\sqrt{I}} \quad (7)$$

où d est la moyenne des diamètres des ions en solution. La formule simplifiée selon la première approximation de Debye-Hückel s'écrit :

$$\log \gamma_i = -0,5z_i^2 \sqrt{I} \quad (7')$$

Notons qu'un terme correctif doit être adjoint à la formule (7) aux concentrations élevées. Ceci conduit aux courbes coefficient d'activité - force ionique représentées à la figure 18.

On doit donc s'attendre, comme conséquence à ce que la courbe de réponse d'une électrode ionique exprimant le potentiel d'électrode en fonction de la concentration, pratiquement confondue avec celle

exprimant le potentiel d'électrode en fonction de l'activité aux basses concentrations ($\gamma \neq 1$) s'en écarte ensuite, d'autant plus que la concentration augmente et que la force ionique est plus grande comme présenté sur les figures 19.

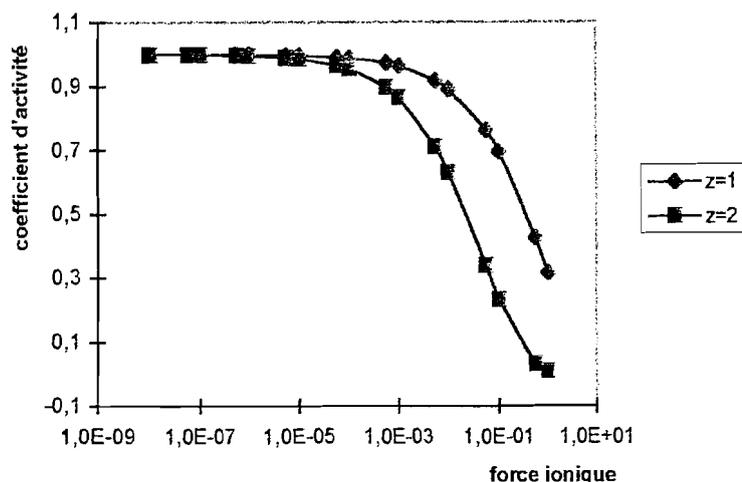


Figure 18 : Allure de la variation du coefficient d'activité avec la force ionique ($d = 10^{-8}$ cm).

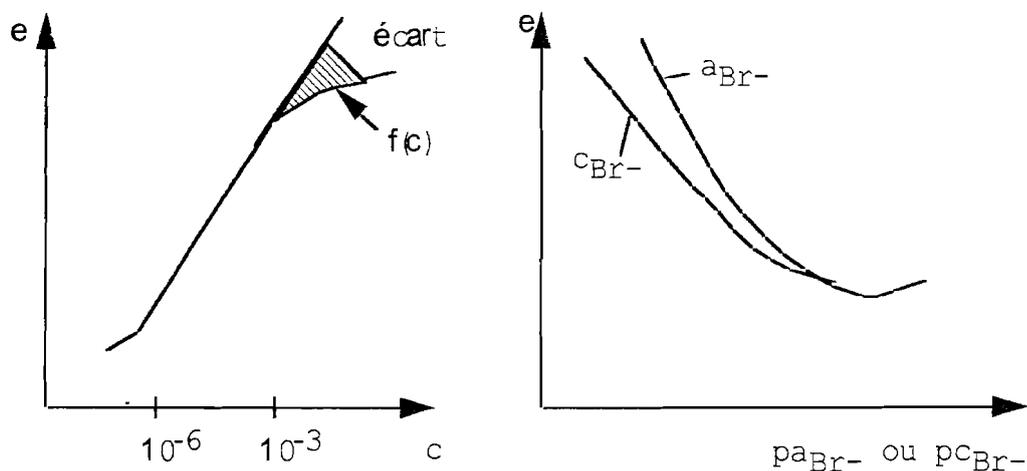


Figure 19 : Variation du potentiel d'électrode en fonction de la concentration et de l'activité de l'halogénure.

Par ailleurs, un autre facteur perturbateur doit être envisagé. En effet, en présence de complexant, une fraction plus ou moins grande de l'ion à doser peut se trouver "séquestrée" et n'intervient pas dans la réponse de l'électrode ionique, celle-ci ne "répondant" qu'à a_i , c'est-à-dire à la fraction dite "libre" de l'ion. Pour ces diverses raisons, l'obtention de concentrations à partir d'électrodes ioniques impose diverses adaptations par rapport à la réponse directe $e = f(a_i)$ si on ignore les valeurs des coefficients d'activité. Ce sont :

- l'utilisation de solutions étalons de concentrations connues ayant des coefficients d'activité aussi proches que possible de ceux de la solution à doser ;

- l'utilisation d'un tampon de force ionique, suffisamment élevée pour que, une fois ajoutée aux solutions à doser les variations de forces ioniques dues à ces dernières soient négligeables.

La composition de ces tampons peut être adaptée pour remédier également aux effets d'interférences et de complexation de l'ion à doser. Ces solutions portent généralement le nom de TISAB (Total Ionic Strength Adjustor Buffer).

II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

II.2.1. Description des électrodes.

Quel que soit le type d'électrode (pH ou ionique) le principe de la mesure est le même ; il met en jeu la chaîne suivante :

Réf. Int./Sol. Interne/Membrane/Sol. Externe/Réf. Ext.

a) Rappels sur les mesures de pH.

Le type d'électrode le plus classique est celui d'électrode de verre. La tension entre les solutions de part et d'autre de la membrane de verre est fonction de la différence $pH_{int} - pH_{ext}$. Elle devrait être nulle quand $pH_{int} = pH_{ext}$ or dans ce cas, on note tout de même une tension dite d'asymétrie due au comportement physico-chimique différent des deux parois de la membrane. Cette tension d'asymétrie diffère d'une électrode à l'autre et varie également avec le vieillissement. La formule classique selon la loi de Nernst reliant la tension totale mesurée aux bornes de la chaîne à l'activité des ions H^+ , dite également formule fondamentale de la pH-métrie permet l'expression du pH selon :

$$pH = \frac{(e^0 - e)F}{2,3RT} \quad (8)$$

Nous avons utilisé une électrode de verre de marque Tacussel appartenant à un des modèles standard.

Le verre utilisé correspond à l'eutectique du système 72% SiO_2 - 22% Na_2O - 6% CaO . L'électrode a une résistance élevée (1 à 50 M Ω), variant avec la température selon la loi :

$$R = R_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (9)$$

où R_0 et Q représentent respectivement le terme préexponentiel et l'énergie d'activation.

Aux températures de travail (10 - 30°C) la résistance double ou triple quand la température baisse de 10°C, d'où l'importance de l'égalité de température entre essais successifs.

b) Description des électrodes ioniques.

L'élément sensible est constitué par un cristal ou obtenu par agglomération - frittage. Il doit être soigneusement entretenu. Ces électrodes sont disponibles en présentation monobloc (figure 20). L'électrode se compose :

- d'une tête en ryton sur laquelle vient se fixer le câble de raccordement ;
- d'un corps cylindrique en résine thermodurcissable ;
- d'un élément sensible inclus dans le corps de l'électrode, à l'extrémité opposée à la tête et ;
- d'un cordon de liaison, équipé à une extrémité, d'une fiche FX venant s'adapter sur la tête de l'électrode et à l'autre extrémité d'une fiche PL 259 correspondant à l'entrée "potentiel" des pH-mètres, millivoltmètres ou ionomètres Tacussel (Référence Tacussel du cordon de liaison : CI 119).

La limite de détection en l'absence d'agent complexant est de 10^{-6} mol/l avec un domaine de linéarité compris entre 1 et 10^{-5} mol/l [35]. La limite de détection d'une électrode spécifique est généralement imposée soit par la solubilité des constituants de la membrane dans la solution à étudier, soit par la présence d'ions interférents devenant "dominants" aux faibles concentrations de l'ion à mesurer.

Le domaine de pH recommandé s'étend de 2 à 12 [35].

c) Electrode de référence extérieure.

Le choix de l'électrode de référence extérieure est essentiel pour l'exécution de mesures ionométriques de qualité ; son potentiel doit rester rigoureusement constant, sa jonction électrolytique doit présenter un potentiel de diffusion également constant et aussi faible que possible. Enfin, le transfert d'ions au niveau de cette jonction ne doit entraîner de

~~pollution interférente ni en direction des solutions de mesure, ni en direction de l'élément de référence.~~

Nous avons utilisé comme électrodes de référence, l'électrode au calomel saturé (ECS) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl sat}$ (référence Tacussel TR 100) et l'électrode d'argent - chlorure d'argent de marque Orion (Modèle 91-57BN).

II.2.2. Appareillage utilisé

Les résultats ont été enregistrés à l'aide d'un multimètre pour les mesures de potentiel et d'un pH-mètre pour les mesures de pH.

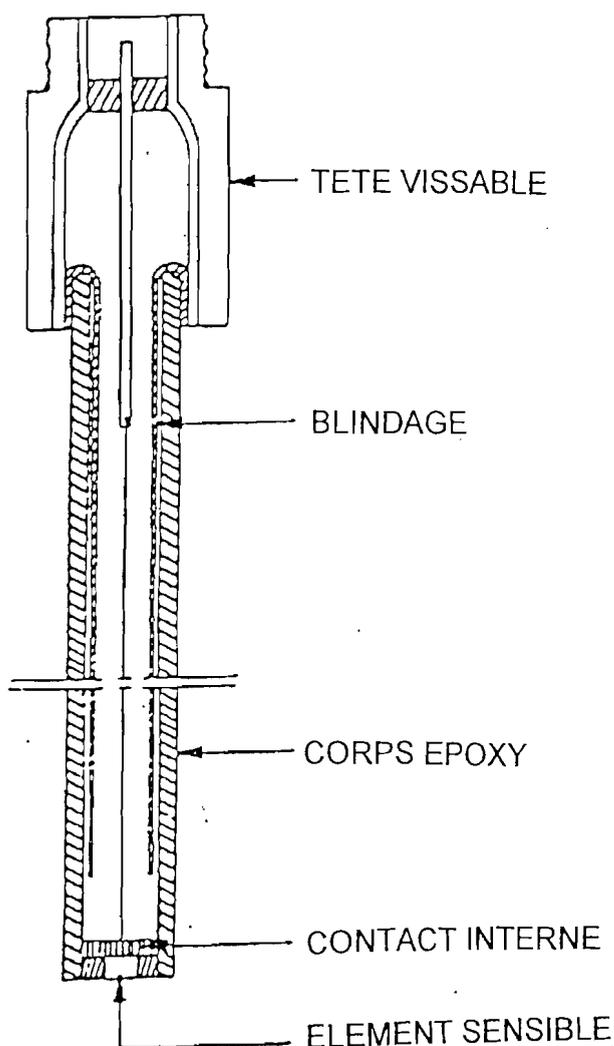


Figure 20 : Electrode spécifique « monobloc » [35].

Le multimètre utilisé est un multimètre numérique de marque Tacussel, modèle MVN 83. Il est à indication automatique de la polarité et du rang de la virgule. Il possède quatre gammes de mesure de tensions continues. Nous avons travaillé sur celle de $0 \pm 2,000 \text{ V}$ avec une résolution de 1 mV.

Concernant l'appareil de mesure des pH, notons qu'une amplification s'impose compte tenu de la forte résistance de l'électrode de verre (1 à 50 MΩ). En effet, à une variation de pH d'une unité par exemple ($\Delta e \approx 60mV$), il correspond une variation de courant de mesure infime de l'ordre de 10^{-9} A. Le pH-mètre n'est donc pas autre chose qu'un voltmètre électronique à forte impédance d'entrée (Z_a). Cette forte impédance est nécessaire pour ne pas perdre le signal d'entrée. Par ailleurs, cette forte impédance d'entrée permet la mesure à courant nul, évitant tout effet de polarisation (figure 21).

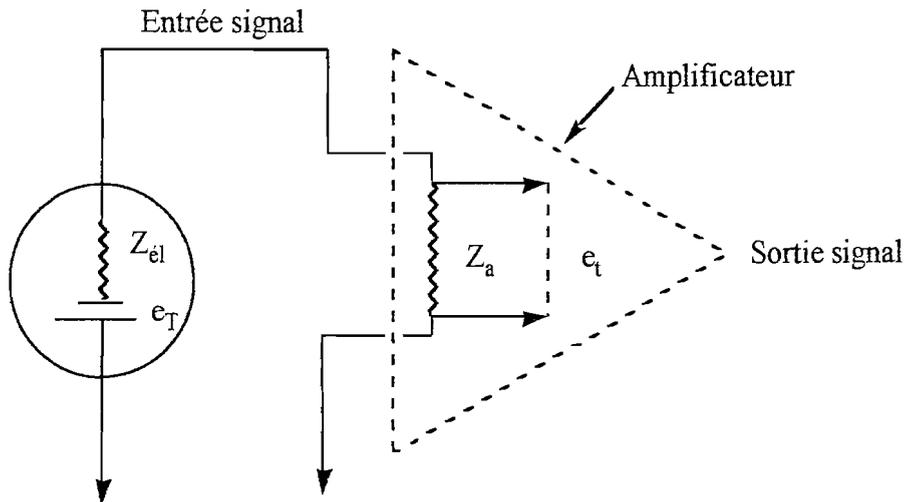


Figure 21 : Schéma équivalent du pH-mètre

e_T = Tension de la chaîne à amplifier ;

e_t = Tension effectivement "traitée" par l'amplificateur.

L'ensemble impédance capteur ($Z_{él}$) - impédance entrée de l'amplificateur (Z_a) fonctionne en diviseur de tension avec :

$$e_t = \frac{e_T Z_a}{Z_{él} + Z_a} \quad (10)$$

Pour avoir $e_t = e_T$, il faut : $Z_a \gg Z_{él}$

Nous avons utilisé un pH-mètre de marque Tacussel, type U8N. Il permet de mesurer des pH compris entre 0 et 14 avec une précision de 3%. Un pH-mètre de marque Orion, modèle 420A a également été utilisé. Il est à affichage numérique avec des résolutions de 0,001/0,01/0,1 pH et une relative précision de $\pm 0,005$. Nous y disposons d'une plage de pH allant de -2,000 à + 19,99.

II.2.3.Préparation de solution.

Au cours de cette étude, les produits donnés dans le tableau X ont été utilisés. Tous ces produits sont de marque Merck et de pureté garantie pour analyse. Chacune des solutions a été préparée avec de l'eau distillée. Nous préparons la solution de concentration la plus élevée par double pesée et les autres sont obtenues par dilution successive.

En vue de réduire les incohérences de mesure de pH dues aux fluctuations, il est nécessaire de standardiser le pH-mètre à l'aide d'une solution tampon. Pour ce faire, des tampons de phtalate (solution 0,05 mol/l de phtalate de potassium) de pH 4,01 ; de phosphate (solution 0,025 mol/l de KH_2PO_4 + 0,025 mol/l de Na_2HPO_4) de pH 6,86 et un mélange équimolaire de CH_3COOH + CH_3COONa de pH 4,75 ont été utilisés.

Tableau X : Principaux produits utilisés.

Produits	Formules	Pureté	Densité
Fluorure de Sodium	NaF	98,5%	-
Chlorure de Sodium	NaCl	99,5%	-
Bromure de Potassium	KBr	99,5%	-
Iodure de Potassium	KI	99-100%	-
Nitrate de Potassium	KNO_3	99%	-
Chlorure de Potassium	KCl	99,5%	-
Chlorure de Calcium	CaCl_2	96%	-
Acide sulfurique	H_2SO_4	95-97%	1,84
Acide acétique	CH_3COOH	100%	1,05
Acétate de Sodium	CH_3COONa	99%	-

II.3. ANALYSE DES DIAGRAMMES DE POURBAIX DES HALOGENURES.

La finalité de notre étude étant l'utilisation de l'acide sulfurique en tant qu'électrolyte support, il importe de rappeler à l'aide des diagrammes tension - pH les formes prédominantes sous lesquelles existent les ions analysés dans la plage de pH explorée.

Ces diagrammes d'équilibres électrochimiques sont à considérer principalement comme des schémas qui indiquent, pour différentes conditions de tension d'électrode et de pH de solution, les réactions qui sont théoriquement possibles et celles qui ne le sont pas. Les diagrammes d'équilibres électrochimiques doivent donc être utilisés avec pleine conscience de leur signification et de leurs conditions de validité. Ceux-ci expriment essentiellement ce qui est énergétiquement possible ou énergétiquement impossible.

II.3.1 : Diagramme tension - pH de l'iode.

Le diagramme de l'iode (figure 22) [53] permet de dire que le domaine de prédominance de l'ion iodure s'étend sur toute l'échelle de pH et recouvre une très grande partie du domaine de stabilité de l'eau ; les iodures sont stables en présence de solutions aqueuses exemptées d'oxydants (oxygène, ozone, acide nitrique, antimonates, vanadates, chromates, permanganates, chlore, brome et ions ferriques). L'oxydation des iodures aux tensions supérieures conduit à la formation d'iodates IO_3^- avec en milieu acide formation d'iode et éventuellement de triiodure I_3^- .

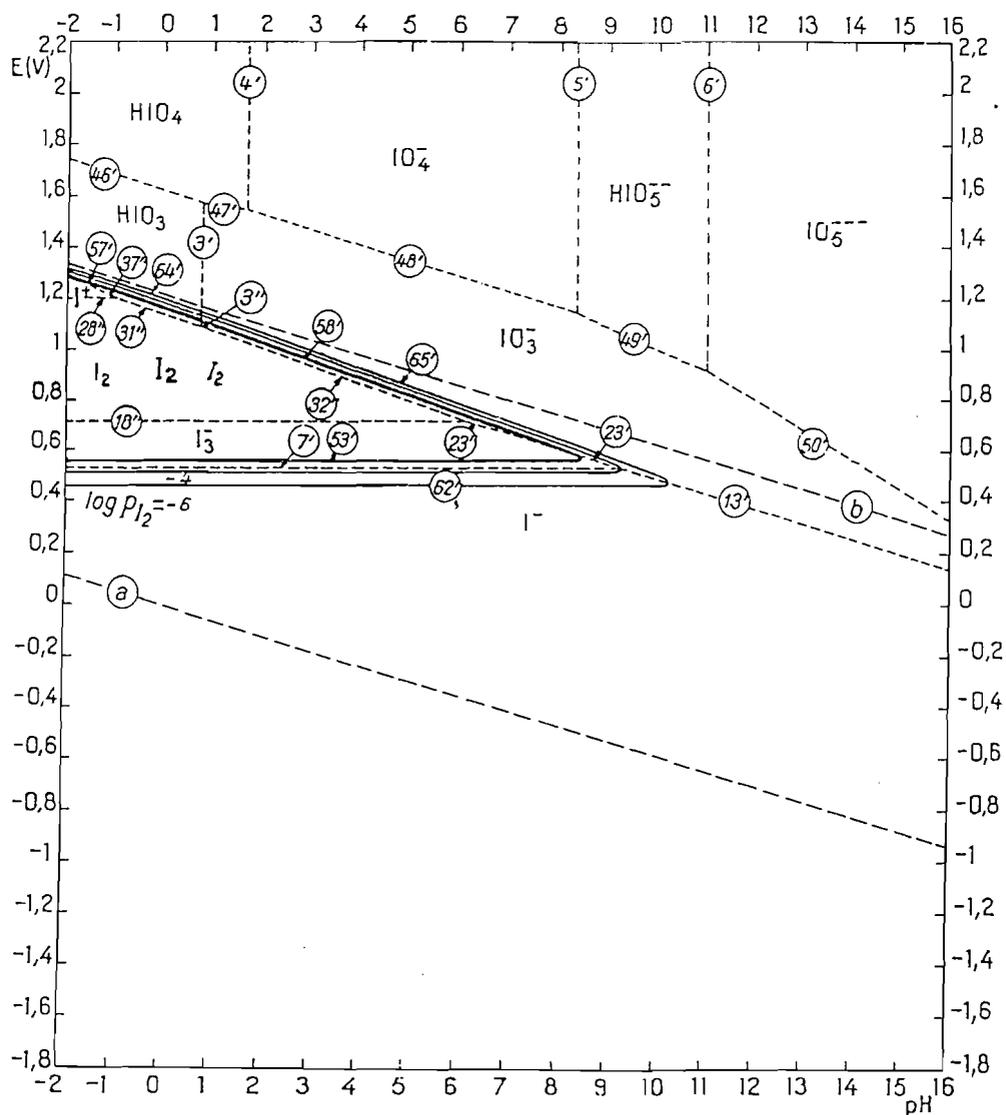


Figure 22 : Diagramme d'équilibres tension - pH du système iode eau, 25°C. Les solutions renferment un atome-gramme d'iode par litre [53].

I.3.2 : Diagramme tension - pH du brome.

Le diagramme du brome (figure 23) [53] permet de dire que le brome peut être obtenu par une légère oxydation de la solution acide de bromure. Dans le cas particulier d'une oxydation électrochimique d'une

solution de bromure, sans diaphragme de séparation entre l'anode et la cathode, le brome formé à l'anode donne de l'hypobromite par réaction avec la base formée à la cathode. Toutefois l'hypobromite est instable ; il se transforme chimiquement en bromate avec dégagement d'oxygène.

Le domaine de prédominance des bromures qui nous intéresse recouvre entièrement le domaine de stabilité de l'eau, notamment dans des milieux non oxydants à faiblement oxydants. L'acide bromhydrique est un acide fort ; il est donc totalement dissocié en solution aqueuse suivant la réaction :

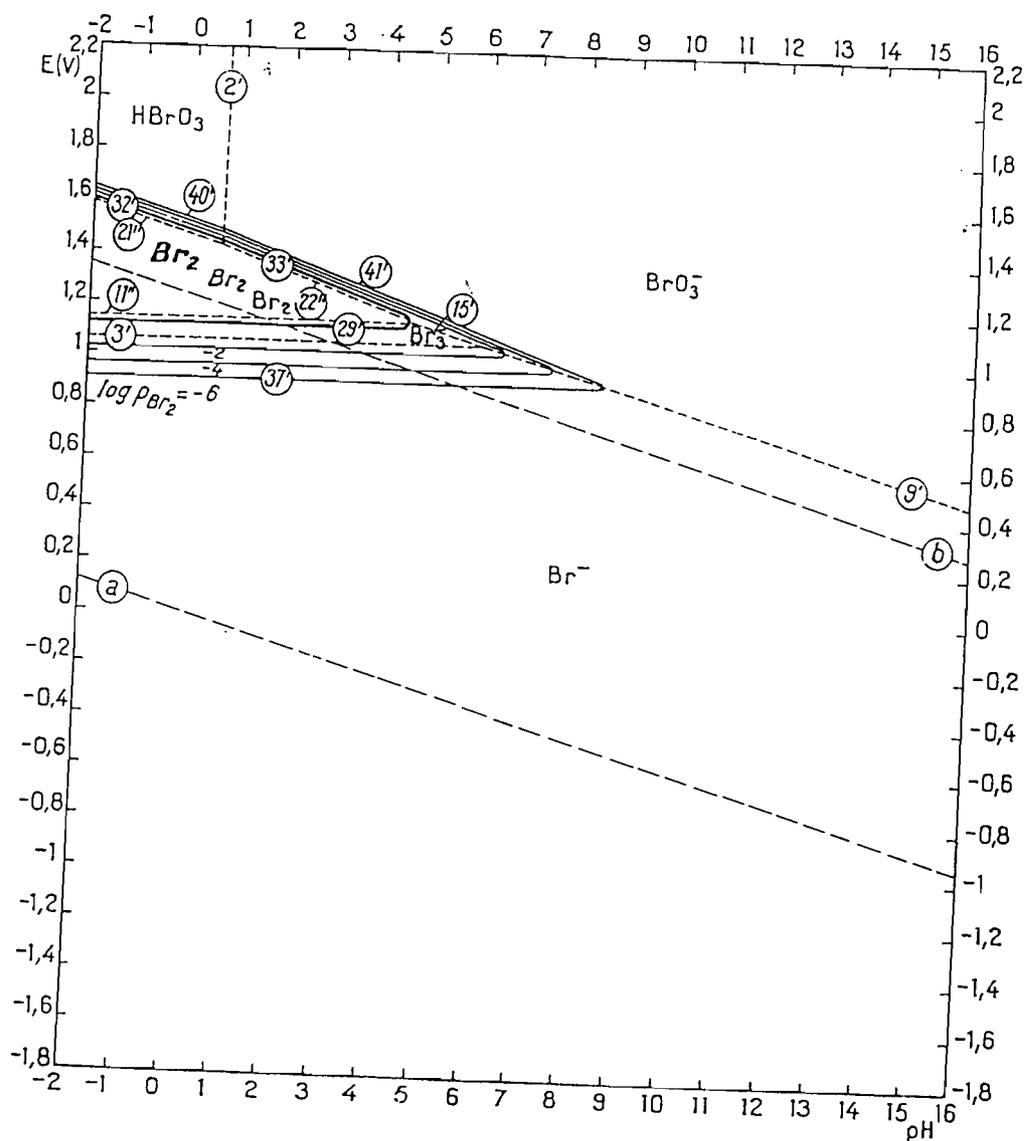
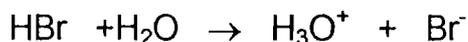


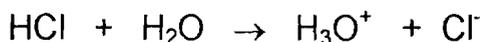
Figure 23 : Diagramme d'équilibres tension - pH du système brome-eau, 25°C. Les solutions renferment un atome-gramme de brome par litre [53].

Par conséquent, les solutions de bromure et d'acide bromhydrique ne présentent qu'une très faible pression partielle en acide bromhydrique

gazeux ; ce qui n'est pas le cas de l'acide fluorhydrique et de l'acide chlorhydrique dont les solutions aqueuses sont plus volatiles.

II.3.3 : Diagramme tension - pH du chlore.

Le domaine de prédominance de l'ion Cl^- s'étend sur toute l'échelle de pH et recouvre entièrement le domaine de stabilité de l'eau (figure 24) [53]. L'acide chlorhydrique qui est un acide fort et très faiblement volatil, est totalement dissocié selon l'équation :



L'oxydation ménagée des chlorures en solution suffisamment acide conduit à la formation de dérivés oxygénés de chlore, parmi lesquels les hypochlorites, les chlorites, les chlorates et les perchlorates.

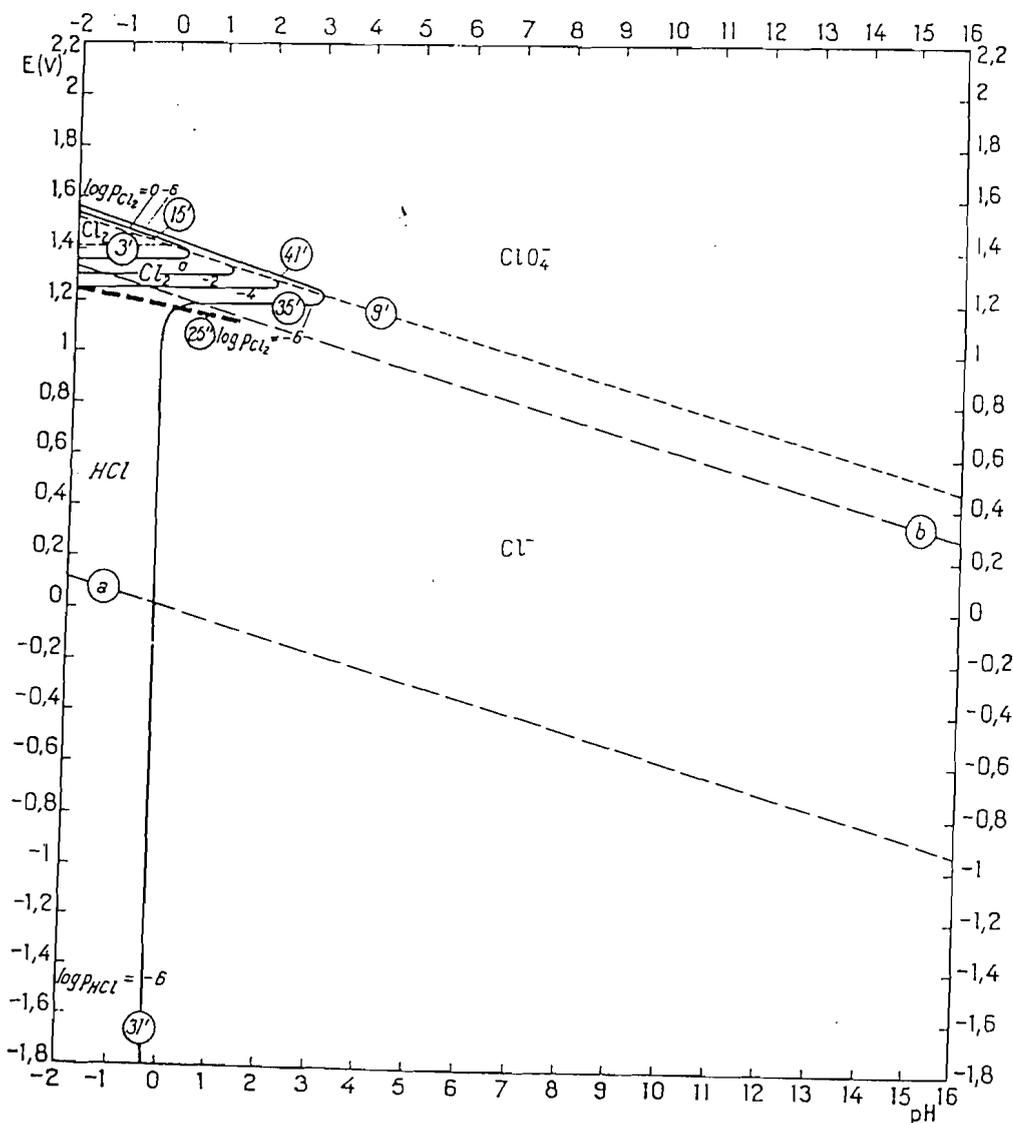


Figure 24 : Diagramme d'équilibres tension - pH du système chlore-eau, 25°C. Les solutions renferment un atome-gramme de chlore par litre [53].

II.3.4 : Diagramme tension - pH du fluor.

Le diagramme du fluor représenté sur la figure 25 [53] montre que les fluorures sont stables en présence d'eau. Contrairement aux autres hydracides halogénés, l'acide fluorhydrique est un acide faible, il n'est que partiellement ionisé en fluorure F^- ; ses solutions aqueuses peuvent renfermer des quantités sensibles de fluor sous forme d'acide fluorhydrique HF non ionisé et sous forme de bifluorure HF_2^- partiellement ionisé. Le diagramme tension - pH n'est valable qu'en absence de corps pouvant former avec le fluor des composés insolubles. La plupart des fluorures sont peu ou pas solubles. Comme fluorures solubles, il n'existe que les fluorures de métaux alcalins, d'argent, de thalium, de mercure et mercure II.

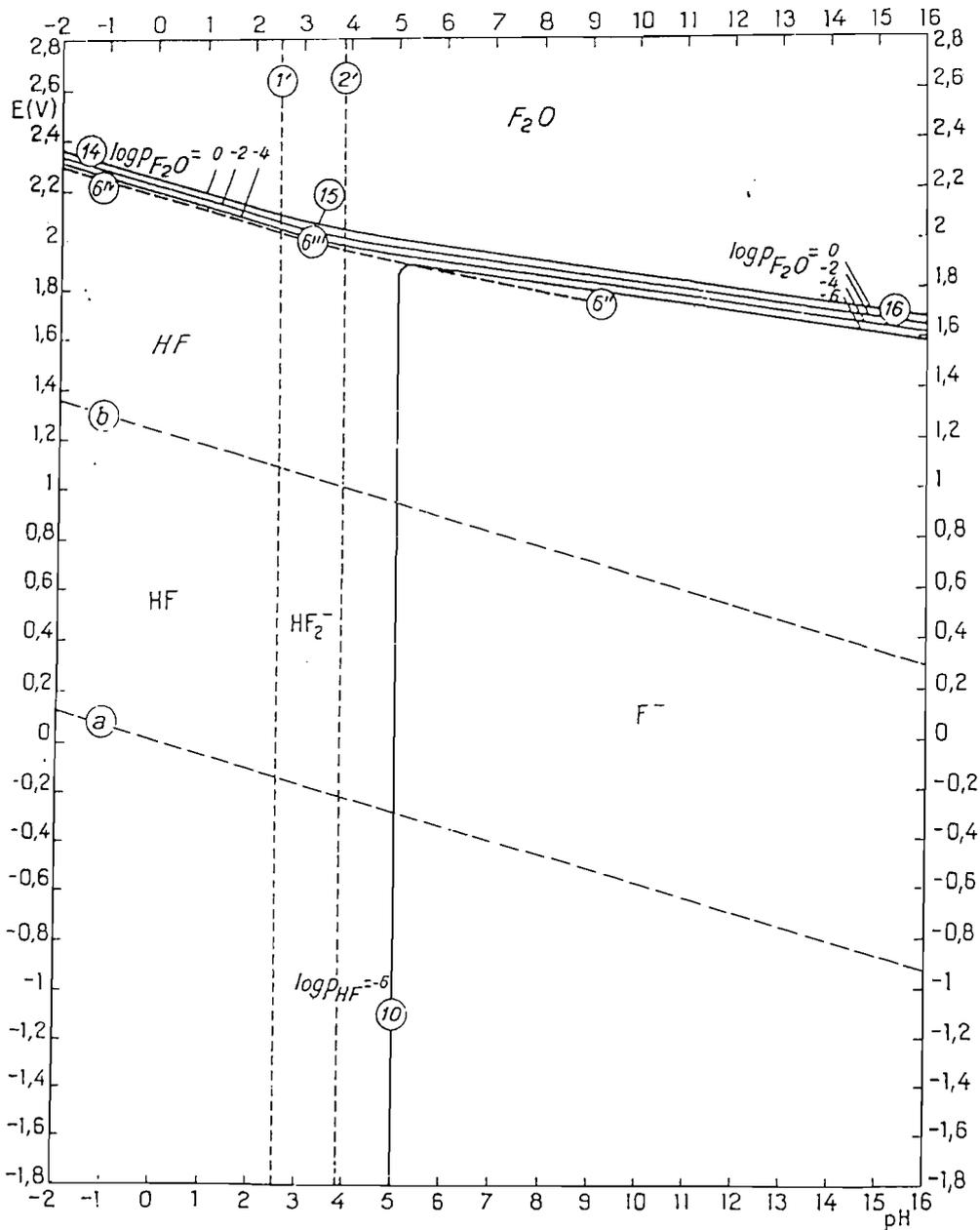


Figure 25 : Diagramme d'équilibres tension - pH du système fluor-eau, 25°C. Les solutions renferment un atome-gramme de fluor par litre [53].

L'observation générale de ces diagrammes montre que les domaines de stabilité dans l'eau des halogénures étudiés, diminuent quand on passe des iodures aux fluorures.

II.4. ETABLISSEMENT DES COURBES D'ETALONNAGE.

L'objectif étant de vérifier la possibilité d'utiliser l'acide sulfurique comme solution support, la méthode directe nous paraît la mieux indiquée. Elle consiste à mesurer les tensions (e) de l'électrode spécifique de l'ion étudié, dans une série de solutions de concentrations (c) différentes, afin de tracer une courbe d'étalonnage $e = f(c)$. La concentration de l'ion dans la solution inconnue est alors déterminée par interpolation. Mais cette détermination n'est justifiée que dans la mesure où la force ionique des solutions est du même ordre de grandeur ou maintenue constante par l'addition d'un tampon.

Le dispositif expérimental utilisé est composé d'un millivoltmètre, des électrodes spécifiques et d'une électrode de référence externe. Compte tenu de la présence des ions chlorures de cette dernière, nous avons utilisé un pont de jonction. Le pont ionique réalise entre les deux solutions, la continuité de la conduction, tout en les empêchant de se mélanger trop rapidement. Il contient une solution concentrée de nitrate de potassium (KNO_3) "immobilisée" par deux tampons poreux placés aux extrémités d'un tube en "U" renversé. Le montage ainsi réalisé est schématisé sur la figure 26.

I.4.1. Variation du potentiel d'électrode en fonction du temps.

On mesure le potentiel de l'électrode pour différentes concentrations en ions bromures ou iodures. Pour chaque solution, nous avons à différents pH, enregistré le potentiel d'électrode en fonction du temps, à $26^\circ C$ (figures 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36). Le tracé des caractéristiques potentiel - temps permet de déterminer de façon précise le potentiel correspondant à l'activité des ions X^- en solution. La valeur stationnaire du potentiel est obtenue après un temps d'attente compris entre 2 et 4 minutes (Tableau XI). Il augmente quand on passe de l'iodure au fluorure.

Tableau XI : Récapitulatif des temps d'attente pour les différentes électrodes utilisées.

Espèces à doser	Temps d'attente (mn)
I^-	2
Br^-	3
Cl^-	3
F^-	4

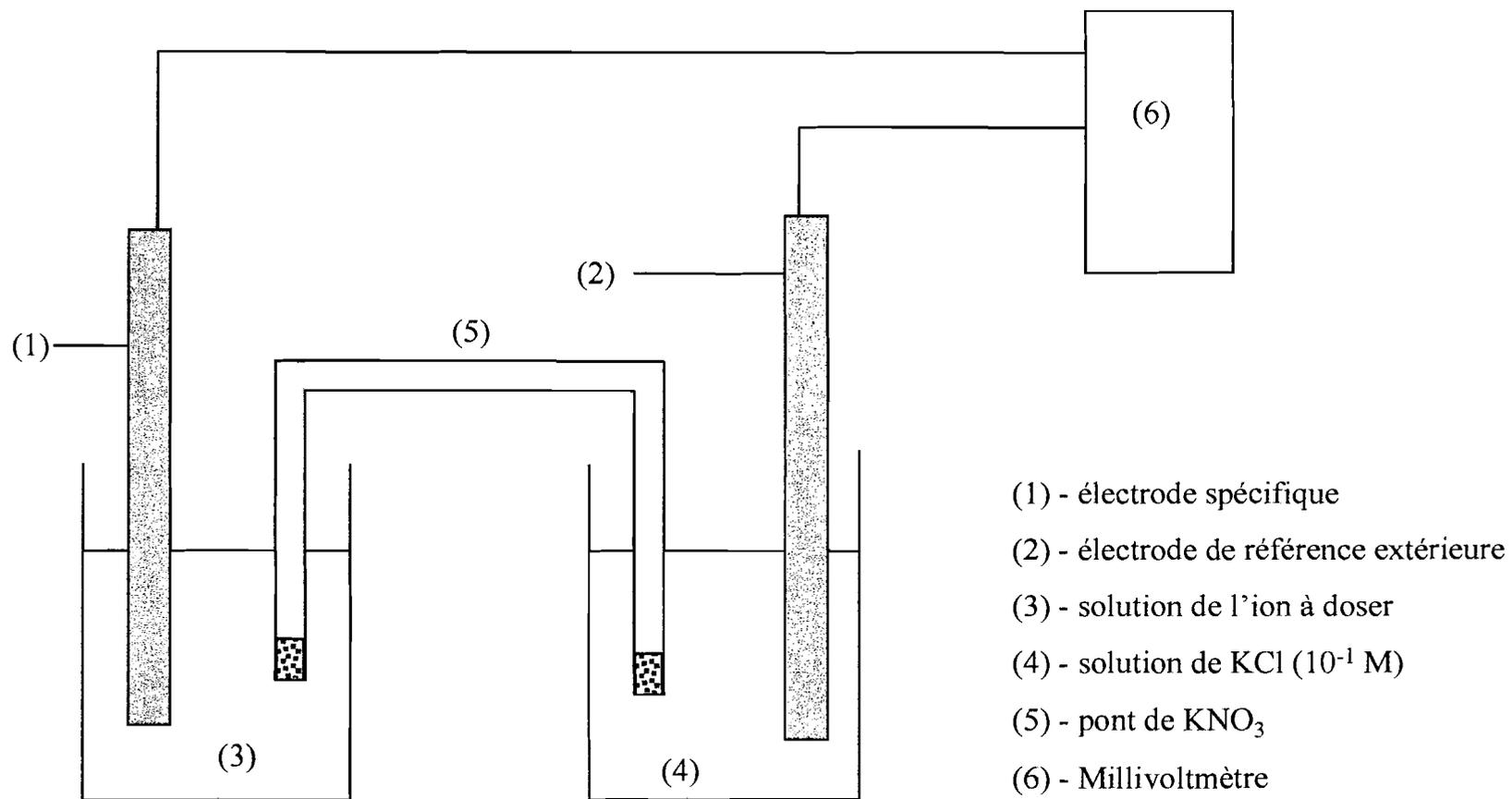


Figure 26 : Schéma du montage expérimental utilisé.

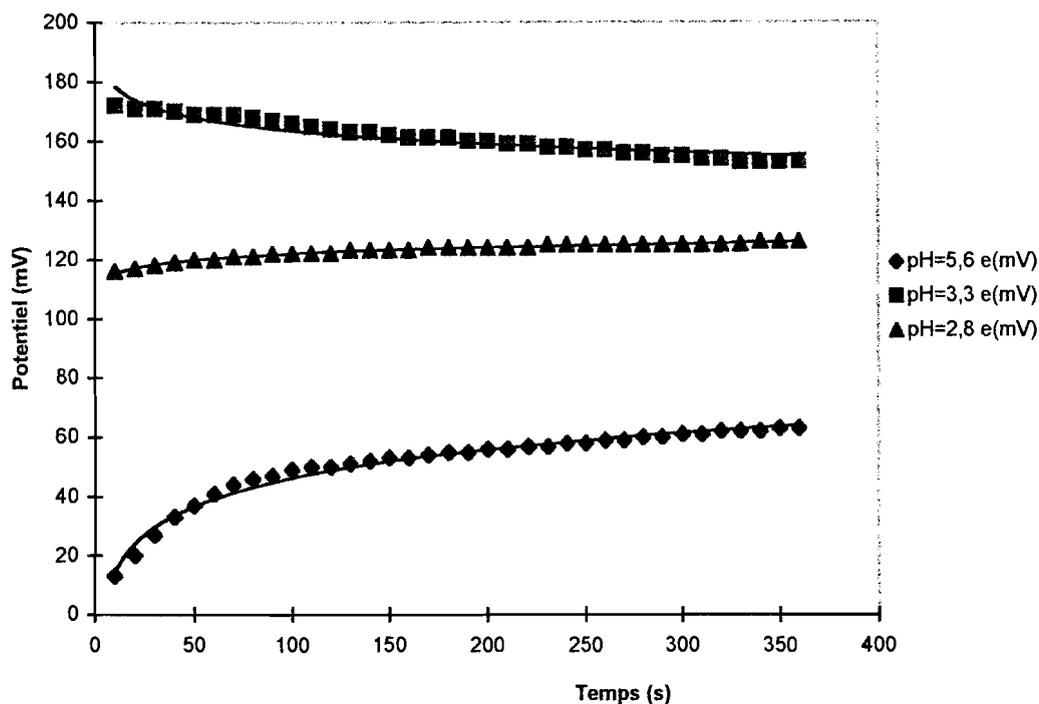


Figure 27 : Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 0,80 mg/l en ions bromures.

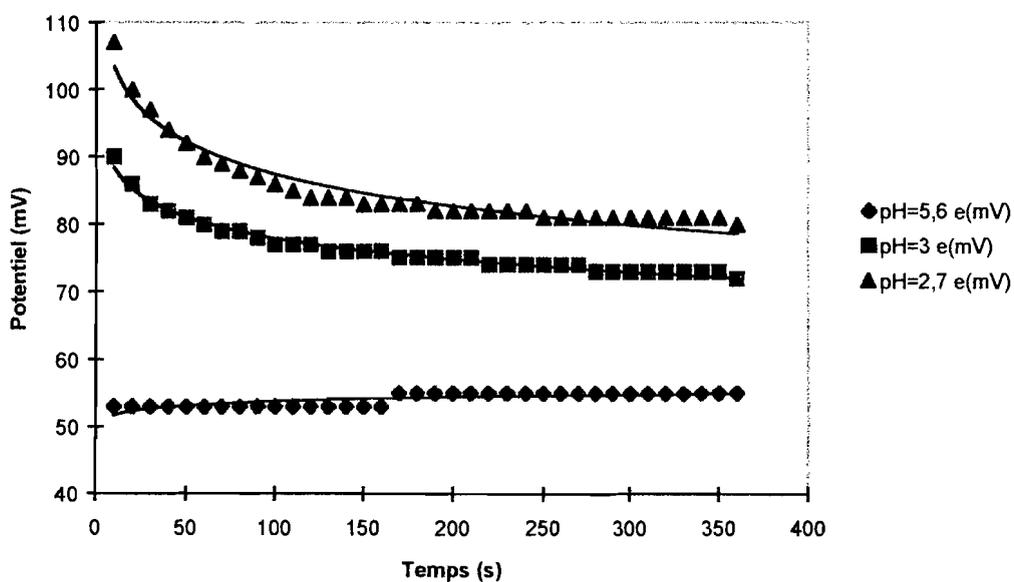


Figure 28 : Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 8,0 mg/l en ions bromures.

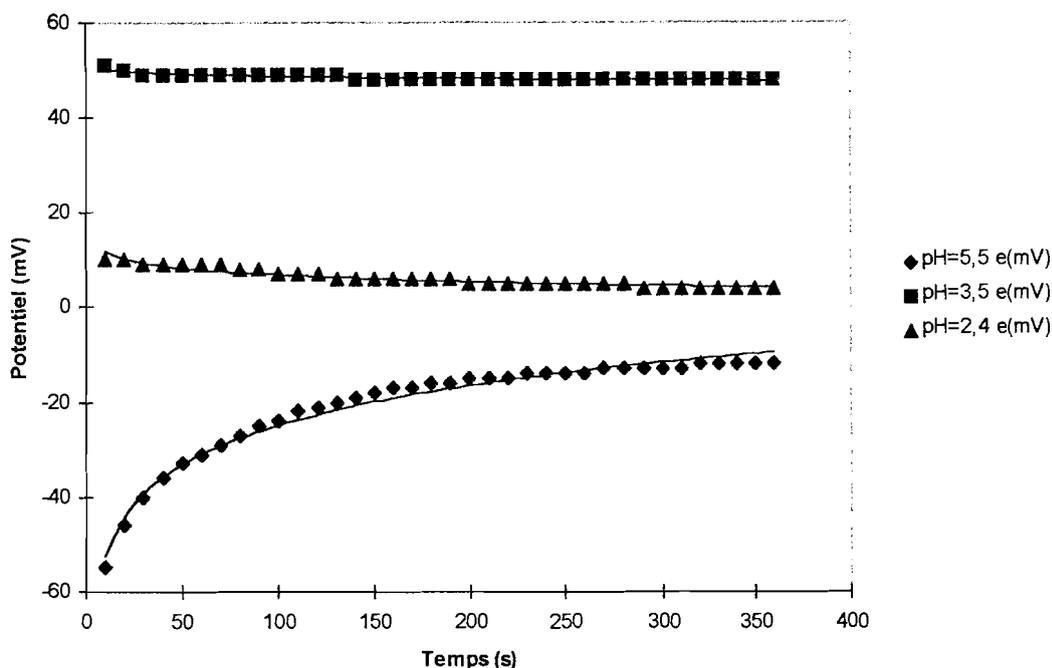


Figure 29 : Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 79,9 mg/l en ions bromures.

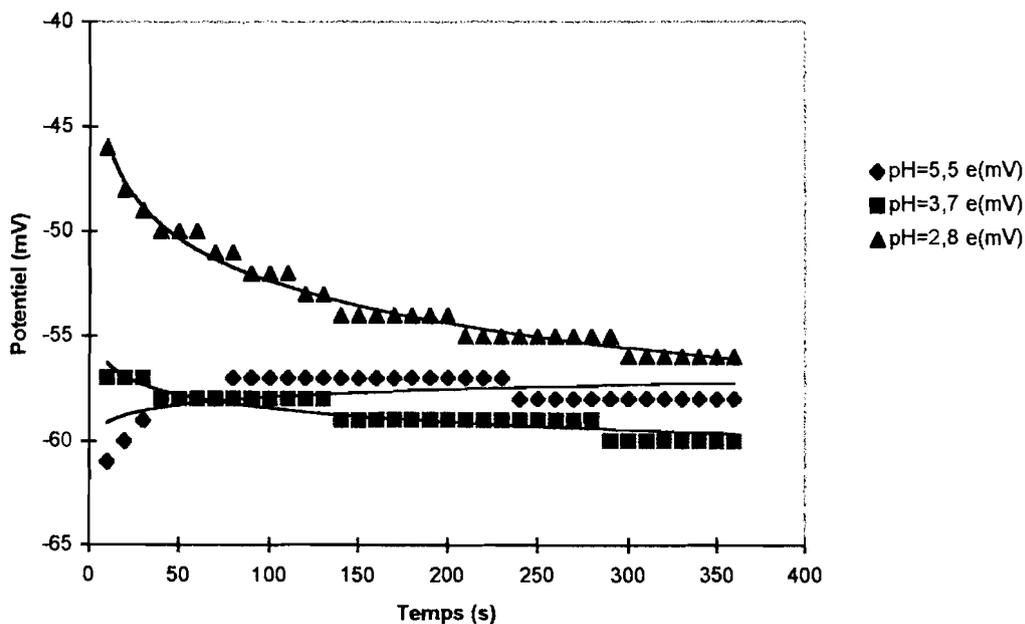


Figure 30 : Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 799,1 mg/l en ions bromures.

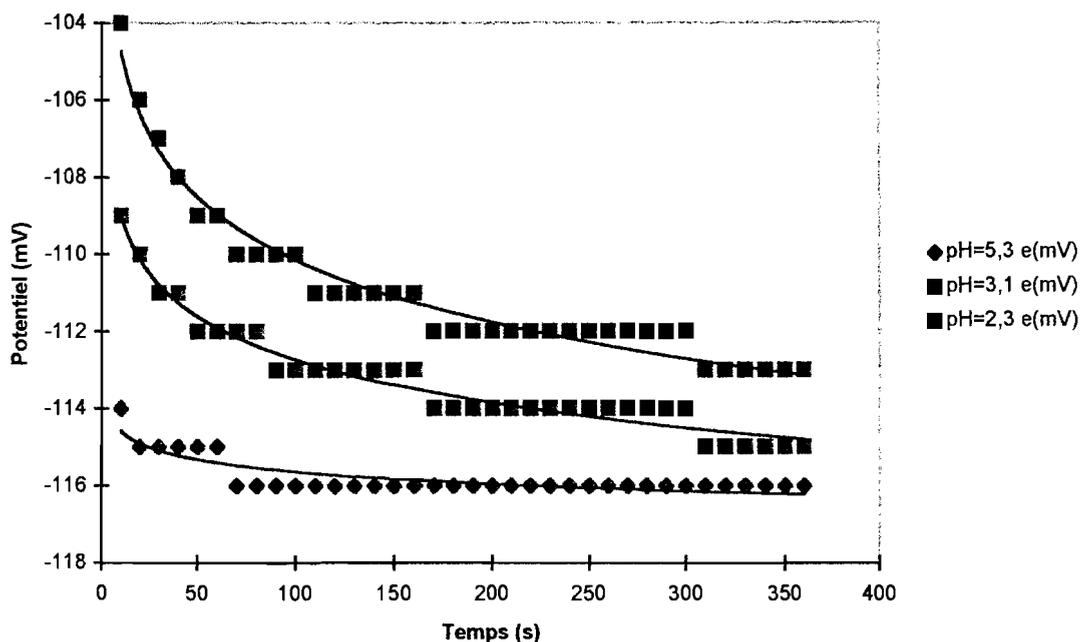


Figure 31 : Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 7990,9 mg/l en ions bromures.

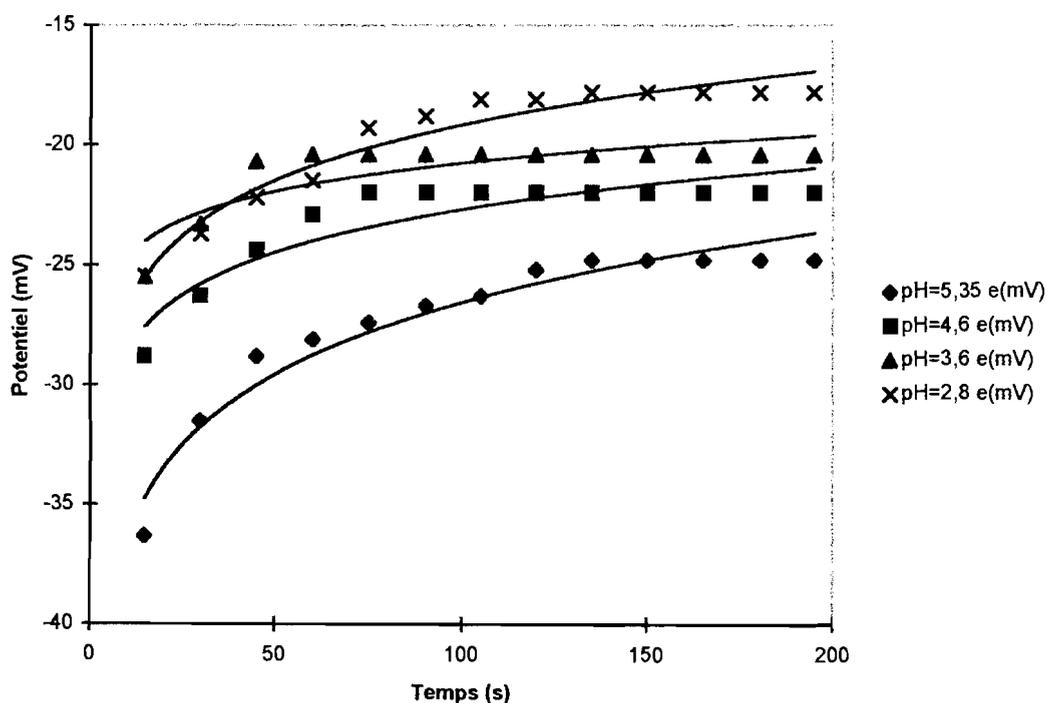


Figure 32 : Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 1,3 mg/l en ions iodures.

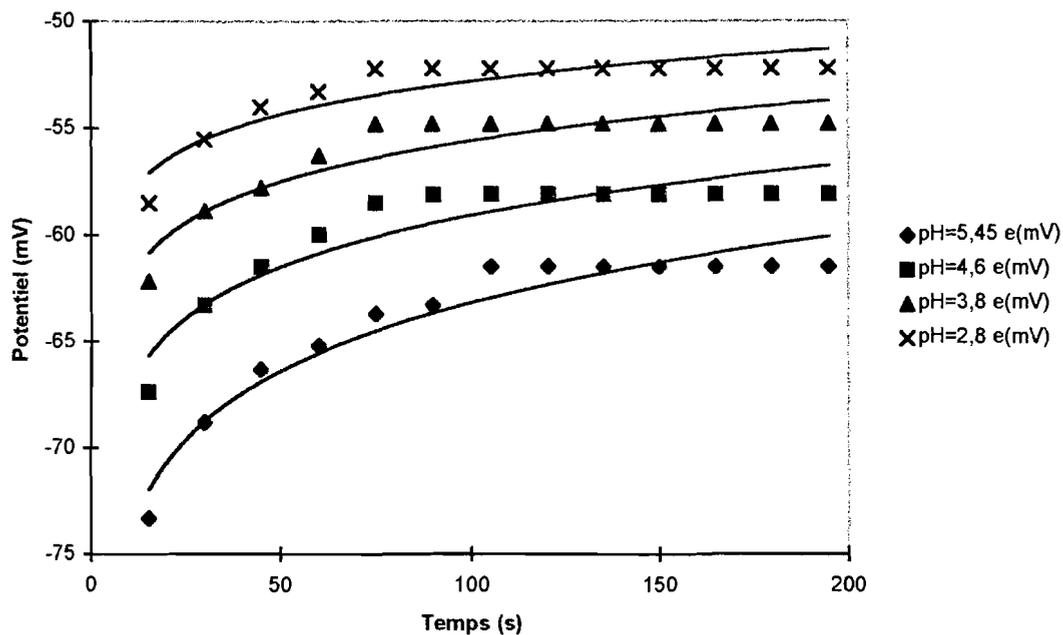


Figure 33 : Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 12,7 mg/l en ions iodures.

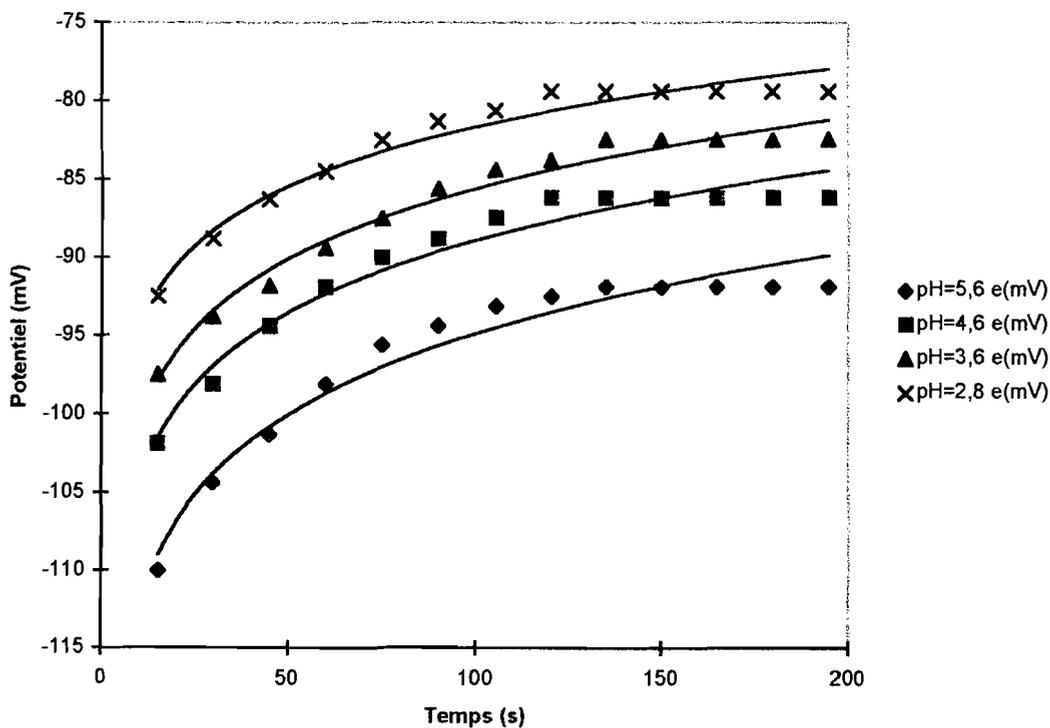


Figure 34 : Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 126,9 mg/l en ions iodures.

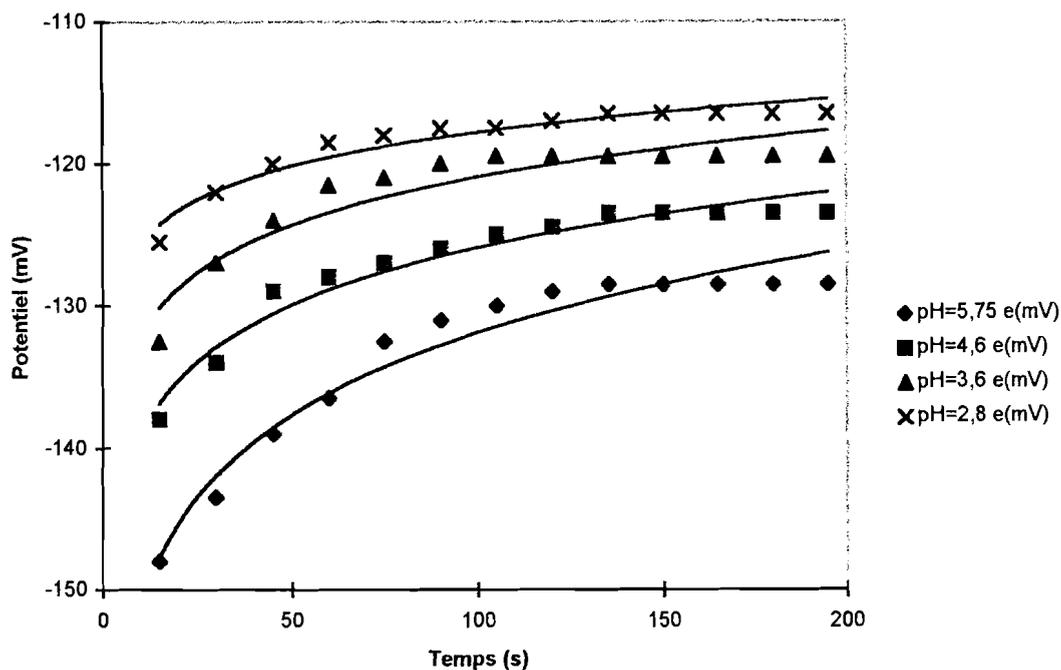


Figure 35 : Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 1269,1 mg/l en ions iodures.

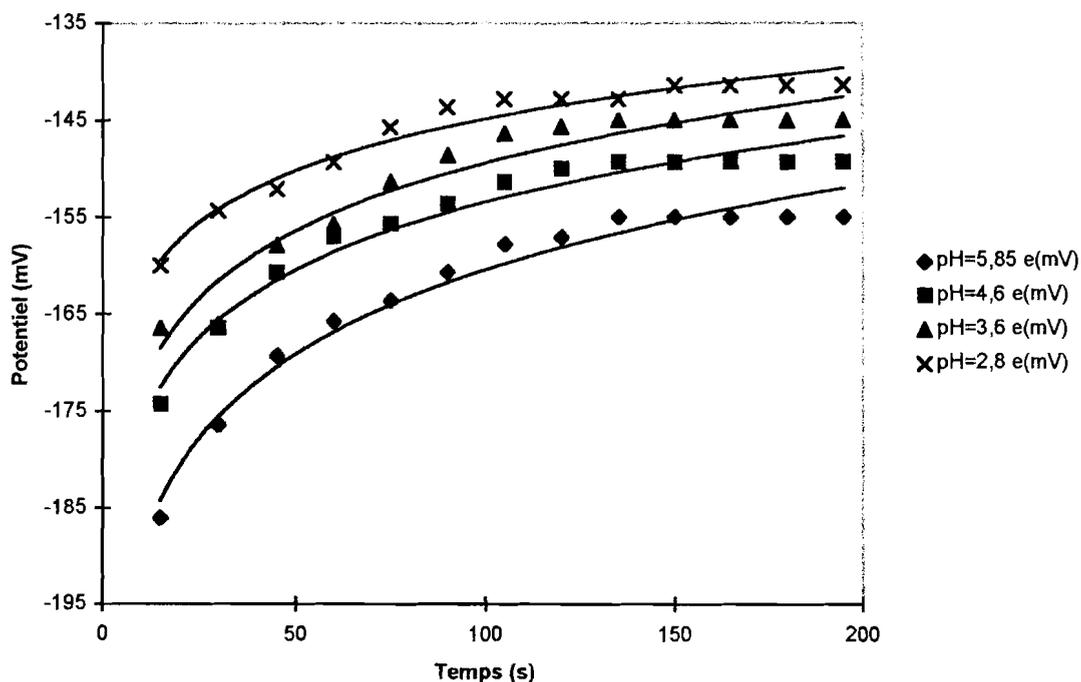


Figure 36 : Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 12690,4 mg/l en ions iodures.

Le tableau XII représente les variations du potentiel en fonction du pH pour les électrodes spécifiques aux ions bromures et iodures.

Tableau XII : Récapitulatif des valeurs stationnaires du potentiel d'électrode à différents pH pour différentes concentrations en ions bromures et ions iodures.

Ion bromure			Ion iodure		
Concentrations (mg/l)	pH	e (mV)	Concentrations (mg/l)	pH	e (mV)
7990,90	5,3	-116	1269,4	5,85	-155
	3	-116		4,60	-149,3
	2,7	-113		3,60	-145
	-	-		2,8	-141,4
799,09	5,5	-58	1269,04	5,75	-128,5
	3,7	-60		4,60	-123,5
	2,8	-56		3,60	-119,5
	-	-		2,80	-116,5
79,91	5,8	-10	126,9	5,60	-91,9
	3,5	-2		4,60	-86,2
	2,4	48		3,60	-82,5
	-	-		2,80	-79,4
7,99	5,6	53	12,69	5,45	-61,5
	3	72		4,60	-58,1
	2,7	80		3,80	-54,8
	-	-		2,80	-52,2
0,80	5,5	71	1,27	5,35	-24,8
	3,3	143		4,60	-22
	2,8	128		3,60	-20,4
	-	-		2,80	-17,8

La représentation graphique de ce potentiel en fonction du pH (figure 37) montre que s'il est fortement dépendant de la concentration des ions halogénures, il varie relativement peu avec le pH.

II.4.2. Variation du potentiel d'électrode en fonction de la force ionique des solutions tamponnées et tracé des courbes d'étalonnage.

Nous avons représenté en figure 38 l'évolution du potentiel d'électrode en fonction du logarithme de la force ionique pour les bromures. Cette dernière est essentiellement dictée par l'acide, pour des valeurs faibles de pH. Toutes les solutions ont été étudiées dans une plage de pH comprise entre 2 et 6.

Pour une même force ionique égale à 0,1 M correspondant environ à un pH 2, les valeurs du potentiel ont été représentées en fonction du

logarithme de la concentration (Figure 39). A la force ionique de 0,1 M, le potentiel d'électrode varie linéairement avec le logarithme de la concentration. Les pentes des courbes obtenues sont regroupées dans le tableau XIII. Nous retrouvons le facteur de Nernst dans le cas des fluorures, des chlorures et bromures.

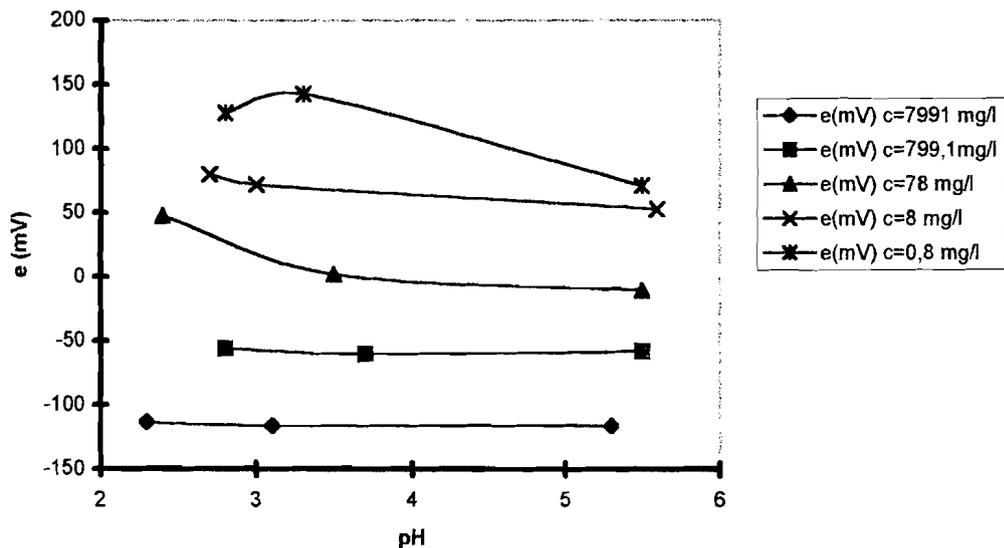


Figure 37 : Variation pour différentes concentrations en ions bromures du potentiel d'électrode avec le pH.

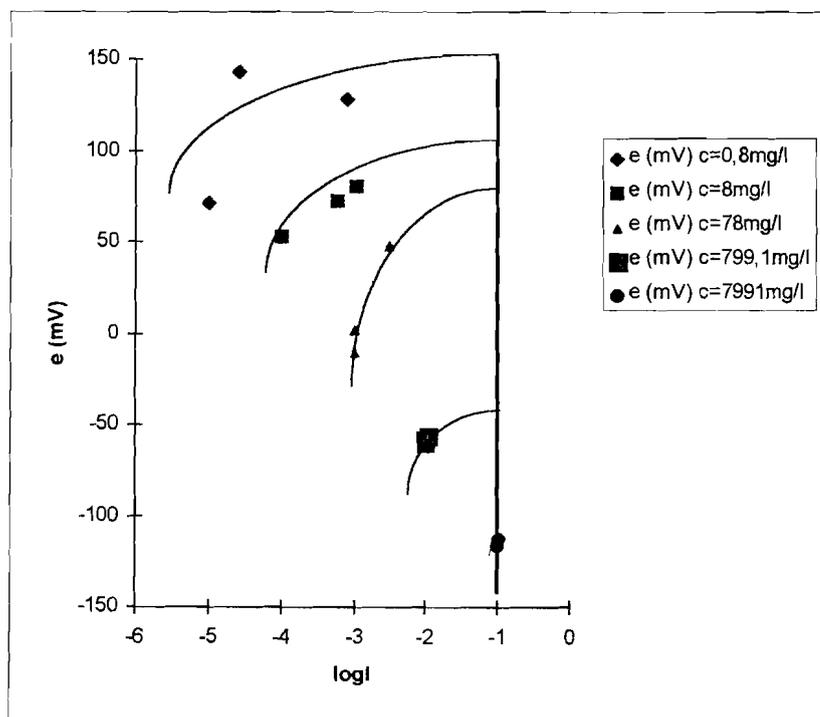


Figure 38 : Variation à 26°C du potentiel d'électrode avec la force ionique pour les ions bromures.

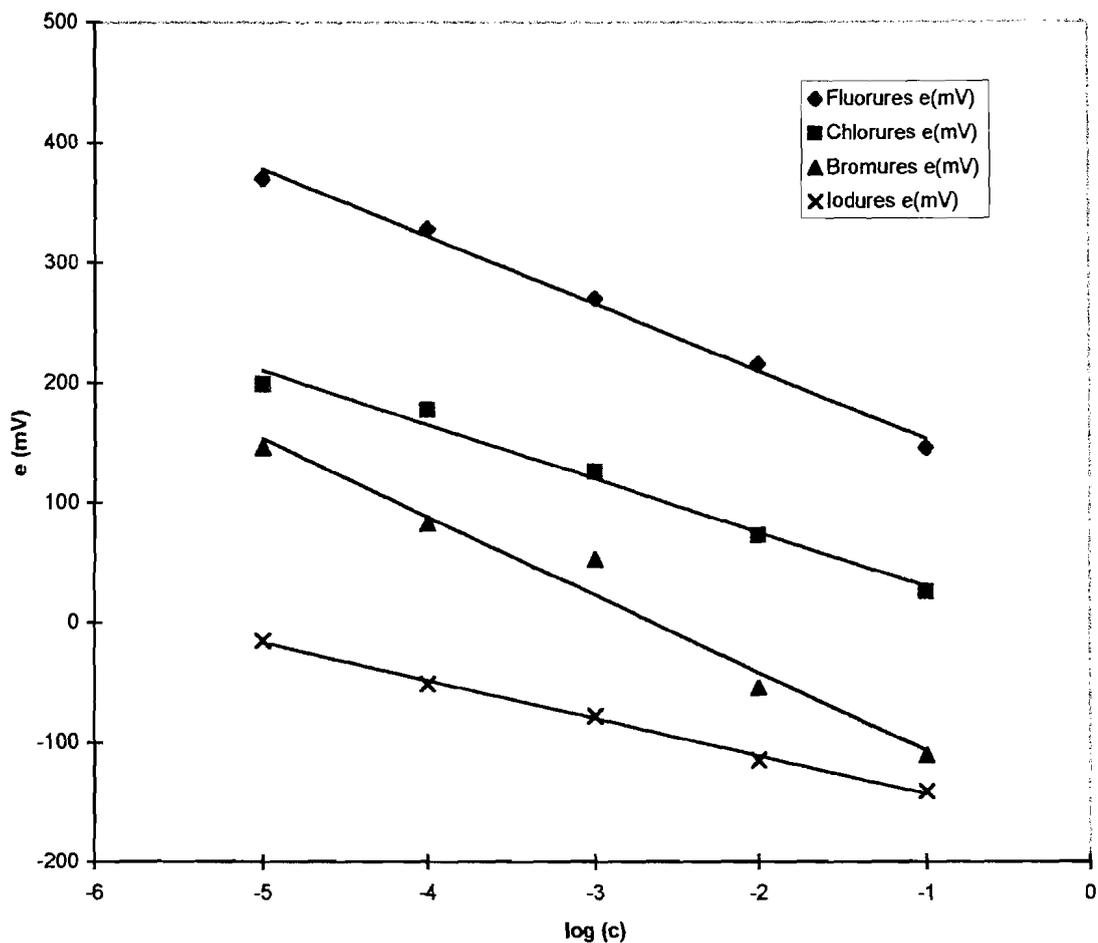


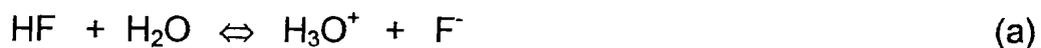
Figure 39 : Variation à 26°C du potentiel en fonction du logarithme de la concentration en ions halogénures.

Tableau XIII : Pentés des électrodes spécifiques utilisées.

Electrodes spécifiques	Pentés obtenues (mV)	pentés théoriques (mV)
Fluorures	-56,10	-59,16
chlorures	-44,97	
Bromures	-65,10	
Iodures	-31,57	

Remarque :

Bien que HF soit un acide faible, les ions F^- peuvent être dosés en milieu sulfurique. En effet, en milieu aqueux HF se dissocie partiellement selon l'équilibre :



Par conséquent en milieu acide, l'équilibre se déplace vers la formation de HF (donc $[F^-]_{\text{initial}} \neq [F^-]_{\text{en milieu sulfurique}}$). La constante d'acidité s'écrit :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} \quad (1)$$

La conservation du fluor permet d'écrire :

$$[HF]_{\text{formé}} + [F^-]_{\text{res tan t}} = [F^-]_{\text{initial}} \quad (2)$$

D'où $\log[F^-]_{\text{res tan t}} = \log C + \log K_a - \log([H_3O^+] + K_a)$ avec $C = [F^-]_{\text{initial}}$

$K_a = 6,6 \cdot 10^{-4}$ est négligeable devant $[H_3O^+]$ (pH=2) et

$$\log[F^-]_{\text{res tan t}} = \log C - pK_a + pH \quad (3)$$

Ainsi donc pour un pH donné (ici pH = 2), $[F^-]_{\text{res tan t}}$ est proportionnel à $[F^-]_{\text{initial}}$

II.4.3 : Application de la méthode à l'analyse de l'eau SODECI de différentes localités.

Comme nous l'avons montré précédemment, une étude par électrode spécifique des halogénures peut être menée en milieu sulfurique par le tracé des courbes d'étalonnage à l'aide desquelles nous déduisons par interpolation les teneurs des échantillons étudiés. Nous donnons dans le tableau XIV les résultats obtenus sur soixante onze localités.

Pour ce qui concerne les fluorures, les concentrations oscillent entre 0,03 et 20,9 mg/l. Par rapport aux normes internationales (<0,7 mg/l) [54] environ 69% des échantillons analysés ont des teneurs normales.

Concernant les chlorures, les teneurs minimale et maximale sont respectivement de 0,46 mg/l et de 170,8 mg/l. En comparaison aux normes internationales (<200 mg/l) [54], ces eaux satisfont aux critères de potabilité.

S'agissant des bromures, les concentrations varient entre 0,8 et 52 mg/l.

Tableau XIV : Teneurs des eaux du réseau de la SODECI en halogénures.

Localités	Concentrations			Localités	Concentrations		
	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Br ⁻ (mg/l)		F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Br ⁻ (mg/l)
Abengourou	0,42	16,33	4,79	Guiglo	0,14	35	1,12
Aboisso	0,42	5,33	0,80	Issia	2,28	46,15	0,80
Adjamé (1)	3,42	14,20	7,83	Jacquerville	0,04	42,2	7,83
Adjamé (2)	0,25	5,33	8,00	Katiola	0,20	56,8	51,14
Adzopé	0,25	8,52	8,00	Kong	0,69	79,3	-
Agboville	0,72	28,40	2,24	Korhogo	0,13	34,8	8,79
Agnibilékro	20,90	19,88	51,14	Kotobi	1,29	35,50	0,80
Anonkoua-Kouté	0,03	22,7	19,96	Lakota	0,19	6,39	31,96
Anyama	0,19	3,55	3,92	M'Bahiakro	0,11	109,8	3,92
Arrah	0,19	3,90	0,80	Man	0,30	0,90	12,78
Bassam	0,38	27,69	8,79	Mankono	0,07	77,3	0,80
Béoumi	-	3,90	2,80	N'Douci	8,74	4,97	4,95
Biankouma	0,05	49,2	0,80	Niangon	0,25	2,84	13,59
Bingerville	0,29	2,27	8,00	Odienné	0,25	0,71	13,83
Binhouyé	2,66	7,46	2,80	Ouellé	0,19	9,59	13,58
Bondoukou	5,89	3,90	4,95	Rivière Nord	0,19	1,14	31,96
Bonoua	0,19	4,62	3,92	Rivière-centre	0,29	11,72	0,80
Bouaflé	1,33	7,46	7,83	Rubino	0,05	62,4	2,96
Bouaké	0,19	3,90	5,11	Sakassou	0,19	3,55	12,78
Bouna	2,28	8,88	0,80	San-Pédro	0,19	11,72	8,79
Boundiali	0,94	0,46	7,83	Sassandra	15,20	6,04	4,95
Brobo	6,46	1,49	51,14	Séguéla	0,19	2,16	0,80
Dabakala	6,46	6,39	19,98	Sinfra	0,42	103,7	-
Dabou	1,33	4,60	7,83	Tanda	0,16	39,1	43,15
Daloa	0,25	16,33	13,58	Tiassalé	0,25	3,55	7,93
Danané	0,29	2,84	2,96	Tiébissou	0,14	50,5	2,24
Daoukro	0,19	54,9	4,79	Touba	1,29	22,72	0,80
Didiévi	0,30	2,27	0,80	Toumodi	0,29	1,14	7,83
Dimbokro	0,11	55,7	2,24	Vavoua	0,22	59,6	2,24
Divo	0,20	48,8	31,96	Yamoussoukro	0,25	4,62	2,24
Duekoué	0,11	71,2	0,80	Zone Est	15,20	17,75	2,80
Ferkessedougou	12,92	4,62	51,14	Zone Nord	0,19	2,70	8,00
Fresco	0,19	0,68	13,58	Zone Ouest	0,23	7,46	8,79
Gagnoa	0,12	62,8	7,83	Zouan-Houien	0,19	1,14	51,14
Grand-Lahou	10,64	3,12	7,83	Zuénoula	0,28	170,8	31,96

En utilisant comme électrolyte support le tampon d'ajustement de force ionique et de concentration (NaCl M + CH₃COOH 0,25 M + CH₃COONa 0,75 M + CDTA) et la méthode spectrophotométrique respectivement pour les électrodes spécifiques des ions fluorures et

chlorures, nous obtenons les résultats indiqués dans les tableaux XV et XVI.

Concernant les ions fluorures, les résultats obtenus (Tableau XIV) par les deux méthodes sont en bon accord. Par contre, l'accord est nettement moins satisfaisant pour les ions chlorures (Tableau XV). Toutefois par rapport aux critères internationaux, les deux méthodes permettent de conclure que les eaux analysées sont conformes aux normes.

Tableau XV : Récapitulatif des fluorures analysés dans différents milieux.

Localités	Milieu sulfurique F ⁻ (mg/l)	Tampon recommandé (NaCl M + CH ₃ COOH 0,25 M + CH ₃ COONa 0,75 M + CDTA) F ⁻ (mg/l)
Abengourou	0,42	0,17
Aboisso	0,42	0,05
Adjamé (1)	3,42	0,05
Adjamé (2)	0,25	0,04
Adzopé	0,25	0,16
Agboville	0,72	0,04
Agnibilékro	20,90	0,12
Akoupé	-	0,05
Anonkoua-Kouté	0,03	0,03
Anyama	0,19	0,13
Arrah	0,19	0,20
Bassam	0,38	0,10
Béoumi	-	0,17
Biankouma	0,05	0,05
Bingerville	0,29	0,13
Binhouyé	2,66	0,12
Bondoukou	5,89	0,28
Bonoua	0,19	0,04
Bouaflé	1,33	0,32
Bouaké	0,19	0,20
Bouna	2,28	02,25
Boundiali	0,94	0,08
Brobo	6,46	0,03
Dabakala	6,46	0,25
Dabou	1,33	0,03
Daloa	0,25	0,77

Tableau XV (Suite)

Localités	Milieu sulfurique F ⁻ (mg/l)	Tampon recommandé (NaCl M + CH ₃ COOH 0,25 M + CH ₃ COONa 0,75 M + CDTA) F ⁻ (mg/l)
Danané	0,29	0,13
Daoukro	0,19	0,19
Didiévi	0,30	0,15
Dimbokro	0,11	0,11
Divo	0,20	0,20
Duekoué	0,11	0,11
Ferkessedougou	12,92	0,05
Fresco	0,19	0,15
Gagnoa	0,12	0,12
Grand-Lahou	10,64	0,06
Guiglo	0,14	0,14
Issia	2,28	0,07
Jacqueville	0,04	0,04
Katiola	0,20	0,20
Kong	0,69	0,69
Korhogo	0,13	0,13
Kotobi	1,29	0,18
Lakota	0,19	0,14
M'Bahiakro	0,11	0,11
Man	0,30	0,12
Mankono	0,07	0,07
N'Douci	8,74	0,16
Niangon	0,25	0,17
Odienné	0,25	0,07
Ouellé	0,19	0,09
Rivière centre	0,29	0,03
Rivière Nord	0,19	0,06
Rubino	0,05	0,05
Sakassou	0,19	0,14
San-Pédro	0,19	0,05
Sassandra	15,20	0,06
Séguéla	0,19	-
Sinfra	0,42	0,42
Tanda	0,16	0,16
Tiassalé	0,25	0,16
Tiébissou	0,14	0,14
Touba	1,29	0,05
Toumodi	0,29	0,19
Vavoua	0,22	0,22
Yamoussoukro	0,25	0,15

Tableau XV (suite)

Localités	Milieu sulfurique F ⁻ (mg/l)	Tampon recommandé (NaCl M + CH ₃ COOH 0,25 M + CH ₃ COONa 0,75 M + CDTA) F ⁻ (mg/l)
Zone Est	15,20	0,08
Zone Nord	0,19	0,05
Zone Ouest	0,23	0,04
Zouan-Houien	0,19	0,24
Zuénoula	0,28	0,28

Tableau XVI : Récapitulatif des chlorures analysés dans différents milieux.

Localités	Milieu sulfurique Cl ⁻ (mg/l)	Spectrophotométrie Cl ⁻ (mg/l)
Abengourou	16,33	11,20
Aboisso	5,33	8,88
Adjamé (1)	14,20	33,73
Adjamé (2)	5,33	43,10
Adzopé	8,52	7,50
Agboville	28,40	21,30
Agnibilékro	19,88	81,20
Akoupé	-	53,25
Anonkoua-Kouté	22,7	22,7
Anyama	3,55	23,18
Arrah	3,90	49,70
Bassam	27,69	6,70
Béoumi	3,90	10,65
Biankouma	49,2	49,2
Bingerville	2,27	21,30
Binhouyé	7,46	31,33
Bondoukou	3,90	41,60
Bonoua	4,62	69,23
Bouaflé	7,46	8,90
Bouaké	3,90	34,80
Bouna	8,88	12,21
Boundiali	0,46	5,33
Brobo	1,49	15,64
Dabakala	6,39	8,30
Dabou	4,60	49,70
Daloa	16,33	11,60
Danané	2,84	23,18
Daoukro	54,9	54,9
Didiévi	2,27	10,65

Tableau XVI (Suite)

Localités	Milieu sulfurique Cl ⁻ (mg/l)	Spectrophotométrie Cl ⁻ (mg/l)
Dimbokro	55,7	55,7
Divo	48,8	48,8
Duekoué	72,2	71,2
Ferkessedougou	4,62	10,65
Fresco	0,68	21,60
Gagnoa	62,8	62,8
Grand-Lahou	3,12	67,45
Guiglo	35	35,0
Issia	46,15	9,50
Jacqueville	42,2	42,2
Katiola	56,8	56,8
Kong	79,3	79,3
Korhogo	34,8	34,8
Kotobi	35,50	7,70
Lakota	6,39	8,90
M'Bahiakro	109,8	109,8
Man	0,90	15,68
Mankono	77,3	77,3
N'Douci	4,97	42,70
Niangon	2,84	12,43
Odienné	0,71	21,30
Ouellé	9,59	10,20
Rivière centre	11,72	30,18
Rivière Nord	1,14	54,90
Rubino	62,4	62,4
Sakassou	3,55	16,20
San-Pédro	11,72	42,70
Sassandra	6,04	42,80
Séguéla	2,16	-
Sinfra	103,7	103,7
Tanda	39,1	39,1
Tiassalé	3,55	24,85
Tiébissou	50,5	50,3
Touba	22,72	15,98
Toumodi	1,14	8,88
Vavoua	59,6	59,6
Yamoussoukro	4,62	37,28
Zone Est	17,75	68,90
Zone Nord	2,70	46,15
Zone Ouest	7,46	48,80
Zouan-Houien	1,14	23,08
Zuénoula	170,8	170,8

II.4.4. Détermination des constantes de sélectivité K_{BrI} et K_{ClI} des électrodes spécifiques des ions bromures et chlorures en présence d'ions iodures.

L'interférence des ions iodures dans le dosage des bromures et des chlorures a été étudiée. Cette influence est mise en relief par l'intermédiaire des constantes de sélectivité K_{BrI} et K_{ClI} dont l'évaluation est faite selon la méthode dite de « solution séparées ». La méthode est une technique qui consiste à suivre la réponse de l'électrode de travail dans des solutions standard contenant l'ion primaire i^{+n} à différentes activités d'une part, la même opération est répétée pour l'ion interférent j^{+m} d'autre part.

Si i est l'ion à doser et j l'ion interférent, le potentiel d'électrode

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_i \text{ (Sans interférent) devient}$$

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_i + Ka_j) \text{ (en présence d'interférents)}$$

où $a_i + Ka_j$ représente l'activité « apparente » de l'ion i en présence de l'ion j . La relation de Nicolsky chiffre l'interférence de j^{+m} sur i^{+n} comme suit :

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(a_i + K_{ij}^{pot} a_j^{n/m}\right)$$

La généralisation à plusieurs ions interférents conduit à :

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(a_i + \sum_j K_{ij}^{pot} (a_j)^{n/m}\right)$$

les coefficients K_{ij}^{pot} représentent les rapports entre les activités de l'ion primaire i d'une part et de l'ion interférent j d'autre part qui provoquent la même réponse à l'électrode, tous deux étant supposés seuls en solution et avec les mêmes conditions opératoires :

$$K_{ij}^{pot} = \frac{a_i}{a_j^{n/m}}$$

Ainsi si e_i et e_j sont respectivement les potentiels de l'électrode en présence de i seul et en présence de l'ion j seul :

$$e_i = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_i$$

$$e_j = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln K_{ij} a_j^{n/m}$$

Lorsque l'ion primaire et l'ion interfèrent ont la même activité et $n = m$ alors :

$$\ln K_{ij} = \frac{e_j - e_i}{RT/nF}$$

Les résultats que nous avons obtenus en milieu H_2SO_4 sont présentés dans les tableaux XVII et XVIII.

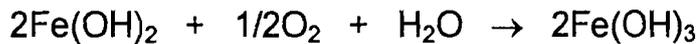
Tableau XVII : Constantes de sélectivité K_{BrI} d'une électrode à membrane spécifique des ions bromures en présence d'ions iodures.

[Br ⁻] = [I ⁻] mol/l	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
e ₁ (mV)	6	-6	-27	-61	-91
e ₂ (mV)	-37	-75	-168	-237	-276
$K_{BrI} = 10^{\frac{-(e_2 - e_1)F}{2,303RT}}$	5,31	14,55	237,88	925,21	1473,95
K_{ClBr} [33]	1,4-4,4				

Tableau XVIII : Constantes de sélectivité K_{ClI} d'une électrode à membrane spécifique des ions chlorures en présence d'ions iodures.

[Cl ⁻] = [I ⁻] mol/l	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
e ₁ (mV)	122	109	93	61	23
e ₂ (mV)	41	-75	-180	-261	-315
$K_{ClI} = 10^{\frac{-(e_2 - e_1)F}{2,303RT}}$	23,18	1262,03	3990645	267221,49	497198,24
K_{ClBr} [33]	1,4-4,4				

Ces résultats montrent que la constante de sélectivité est fonction de la concentration des espèces en présence. Les valeurs de K_{ClBr} et K_{ClI} augmentent avec la concentration. Ces valeurs varient dans le même sens que celles obtenues par d'autres auteurs [55].



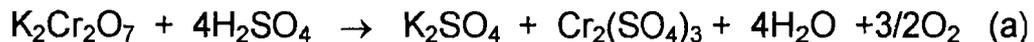
III.2. DCO, DBO, et MES : PRINCIPE DE MESURE.

III.2.1. La demande chimique en oxygène (DCO).

L'étude de la DCO est un procédé qui permet de mettre en relief l'existence des matières organiques, qu'elles soient sous forme dissoute ou en suspension. Cette étude est rendue possible pour des eaux riches en chlorures comme la lagune par complexation avec le sulfate de mercure (HgSO_4) [57].

La demande chimique en oxygène correspond à la teneur de l'ensemble des matières organiques biodégradables ou non. C'est la quantité d'oxygène, exprimée en milligrammes, consommée par les matières oxydables contenues dans un litre d'eau.

La méthode de détermination consiste à ajouter à un échantillon d'eau à analyser d'un volume déterminé une solution de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,25 N et de l'acide sulfurique concentré en quantité telle que l'acide représente environ 50% du volume réactionnel :



L'oxygène issu de la réaction (a) est absorbé par les matières réductrices contenues dans l'eau à analyser. La quantité de bichromate de potassium doit toujours être excédentaire. Dans ces conditions, on peut aisément évaluer la consommation en bichromate par dosage de l'excédent à l'aide d'une solution normalisée réductrice de sulfate ferreux ammoniacal (sel de Mohr) :



Si V_0 , V_1 , T , et V désignent respectivement le volume en millilitres de sulfates de fer et d'ammonium utilisé pour la détermination de la DCO, le volume en millilitres de sulfates de fer et d'ammonium utilisé pour l'essai à blanc, le titre exprimé en normalité de la solution de sulfates de fer et d'ammonium, le volume en millilitres de l'échantillon, la demande chimique en oxygène exprimée en milligrammes d'oxygène par litre est donnée par l'expression suivante [5]:

$$DCO = \frac{8000(V_0 - V_1)T}{V} \quad (11)$$

Le mode opératoire consiste à introduire dans un ballon de 500 ml une prise d'essai de 50 ml, 1 g de sulfate de mercure (HgSO_4), puis 5 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) de densité 1,84 g/ml. On s'assure qu'il ne

subsiste aucun précipité de chlorure d'argent. Dans le cas contraire le mélange est chauffé jusqu'à dissolution. 25 ml exactement mesurés de solution de bichromate puis 70 ml d'acide sulfurique sont ajoutés au mélange. Quelques billes de verre sont introduites dans le ballon. L'ensemble est porté à ébullition pendant deux heures. Un essai à blanc en remplaçant la prise d'essai par 50 ml d'eau distillée fraîchement préparée est effectué pour chaque série journalière de dosage.

III.2.2. La demande biochimique en oxygène (DBO).

La demande biochimique en oxygène est la quantité d'oxygène en milligrammes consommée dans les conditions de l'essai à savoir incubation durant cinq jours, à 20°C et à l'obscurité par les matières présentes dans un litre d'eau, pour notamment assurer leur dégradation.

Le principe de la détermination consiste en la préparation d'une solution obtenue par dilution de l'échantillon à l'aide d'une eau apportant un ensemencement. L'échantillon est ensuite incubé pendant cinq jours à l'obscurité dans une enceinte réglée à 20°C.

Le mode opératoire commence par la préparation d'une eau de dilution. Pour chaque litre de solution à préparer, on ajoute à de l'eau distillée 5 ml de phosphate et les volumes de réactifs selon le tableau XX.

Tableau XX : Constituants pour un litre d'eau de dilution [57].

Constituants	Volumes (ml)
Sulfate de magnésium (MgSO ₄ ; 20 g/l)	1
Chlorure de calcium (CaCl ₂ ; 25 g/l)	1
Chlorure de fer (FeCl ₃ ; 1,5 g/l)	1
Chlorure de d'ammonium (NH ₄ Cl ; 2 g/l)	1

La solution de phosphates de volume un litre est obtenue en dissolvant séparément dans de l'eau distillée 8,5 g de monohydrogénophosphate de sodium dihydraté (Na₂HPO₄.2H₂O) et 2,8 g de dihydrogénophosphate de potassium (KH₂PO₄). Le mélange obtenu est maintenu à la température de 20°C et est aéré par agitation, en prenant toutes précautions utiles pour ne pas le contaminer notamment par l'addition de matières organiques, de matières oxydantes ou réductrices, de métaux. La solution est ensuite laissée au repos pendant douze heures environ, en récipient débouché. La préparation de l'eau de dilution se termine par l'addition de 5 ml d'eau d'ensemencement. L'eau de dilution ainsi obtenue doit être maintenue à 20°C et utilisée dans la journée.

Pour l'exécution de l'essai, on introduit dans une fiole jaugée un volume connu d'échantillon qu'on complète jusqu'au trait de jauge à l'aide

d'eau de dilution et on homogénéise. Il est vérifié que le pH du mélange est compris entre 6 et 8. Un flacon d'incubation est rempli complètement avec ce mélange, bouché hermétiquement en veillant à ce qu'il ne reste aucune bulle d'air à l'intérieur. L'oxygène dissous est ensuite dosé.

De la même manière, deux autres mélanges correspondant à des dilutions différentes sont préparées. Les flacons sont placés dans l'enceinte réglée à 20°C, à l'abri de la lumière pendant cent vingt heures.

Ainsi en désignant par D_0 , D_5 , T_0 , T_5 respectivement la teneur en oxygène exprimée en milligrammes par litre de l'eau de dilution au moment du remplissage des flacons, la teneur moyenne en oxygène, exprimée en milligrammes par litre de l'eau de dilution au bout de cinq jours d'incubation, la teneur en oxygène exprimée en milligrammes par litre de l'une des dilutions de l'échantillon au moment du remplissage des flacons, la teneur en oxygène en milligrammes par litre de cette eau de dilution de l'échantillon au bout de cinq jours d'incubation, la demande biochimique en oxygène de l'échantillon, exprimée en milligrammes d'oxygène par litre est donnée par l'expression :

$$DBO_5 = F(T_0 - T_5) - (F - 1)(D_0 - D_5) \quad (12)$$

Remarque :

La dilution telle que $0,4 < T_0 - T_5 < 0,6T_0$ est recherchée. Si F est le facteur de dilution correspondant, exprimé sous la forme du rapport entre le volume (V_t) de la fiole jaugée dans laquelle a été effectuée la dilution et le volume (V_e) d'échantillon introduit dans celle-ci

$$F = \frac{V_t}{V_e}$$

III.2.3. Les matières en suspension (MES).

Le principe de la détermination des matières en suspension [57] consiste en une filtration sur disque filtrant en fibre de verre c'est-à-dire une membrane de fibre de verre borosilicaté, moulée dans une matrice poreuse et liée par une résine acrylique.

Le volume filtré doit permettre d'obtenir une masse de matières retenues sur le filtre supérieure ou égale à 1 mg par centimètre carré de surface filtrante.

On rince le récipient ayant contenu l'échantillon avec 10 ml environ d'eau distillée et les eaux de lavage sont passées sur le filtre. Le résidu

est laissé essorer et sécher à 105°C. Il est refroidi au dessiccateur et pesé.

En désignant par V , M_0 et M_1 respectivement le volume en millilitres d'échantillon mis en jeu, la masse en milligrammes du disque filtrant avant et après utilisation, le taux de matières en suspension, exprimée en milligrammes par litre, est donné par l'expression :

$$MES = \frac{(M_1 - M_0)1000}{V} \quad (13)$$

III.3. APPAREILLAGE.

La plupart des paramètres que nous avons étudiés, ont été déterminés par spectrophotométrie.

III.3.1. Présentation du spectrophotomètre.

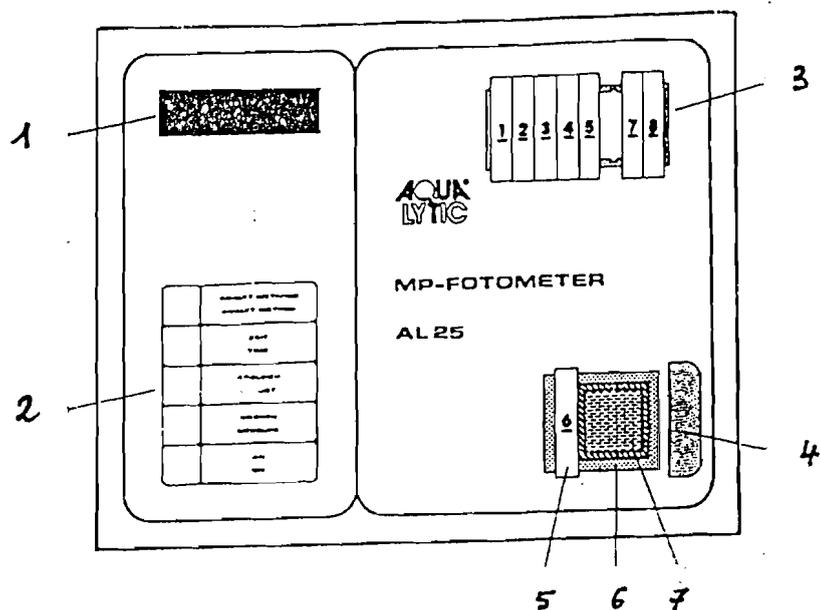
En raison de l'importance croissante accordée à la protection de l'environnement, des exigences plus sévères sont imposées aux méthodes d'analyse utilisées pour le contrôle de la qualité de l'eau. Les méthodes physico-chimiques d'analyse sont en voie de perfectionnement et par conséquent les instruments de mesure doivent aussi garantir un haut degré de précision, de sensibilité et de fiabilité.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre Bioblock de modèle AL 25 (figure 40) [58]. Ce spectrophotomètre est une version améliorée d'un ancien photomètre. L'application de composants électroniques et d'un microprocesseur, associée au système barcode (Figures 41, 42, 43, 44) [58] qui représente une nouveauté, font du photomètre un instrument d'utilisation extrêmement confortable et d'opération simple.

Il est à affichage alphanumérique, et son domaine spectral est compris entre 400 et 700 nm avec une plage de température d'utilisation allant de 5°C à 45°C.

III.3.2. Utilisation du spectrophotomètre.

Lorsqu'un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée traverse une solution à analyser, il subit une diminution d'intensité. Cette diminution est due à l'absorption d'une ou plusieurs fréquences par le milieu traversé. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on peut déduire la concentration de la substance absorbante (loi de Beer-Lambert).



- | | |
|------------------------------------|--------------------|
| 1. LCD affichage par trame à point | 5. Filtre |
| 2. Touches de fonction | 6. Support de cuve |
| 3. Compartiment pour filtres | 7. cuve |
| 4. Couvercle de cuve (ouvert) | |

Figure 40 : Spectrophotomètre Bioblock modèle AL 25 [58].

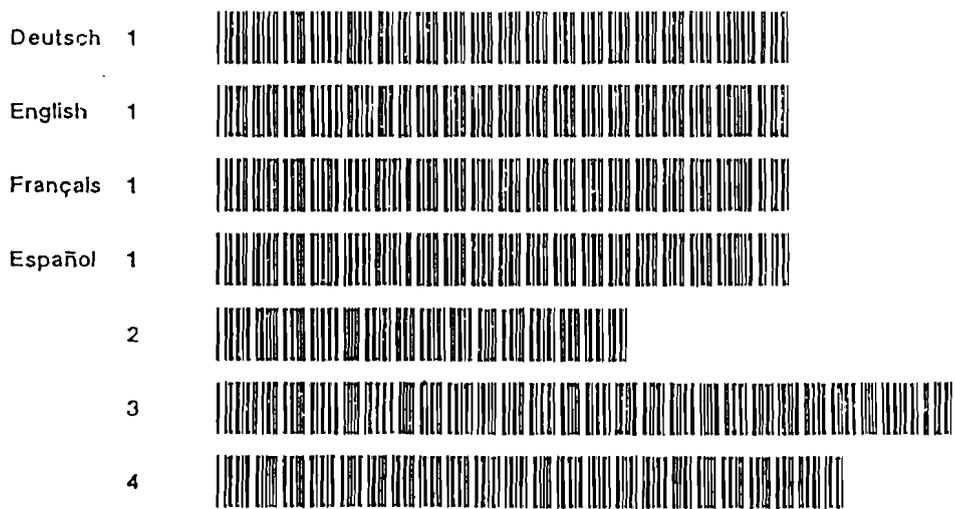


Figure 41 : Barcode Aqualytic pour la détermination de la DCO (10 - 160 mg/l) [58].

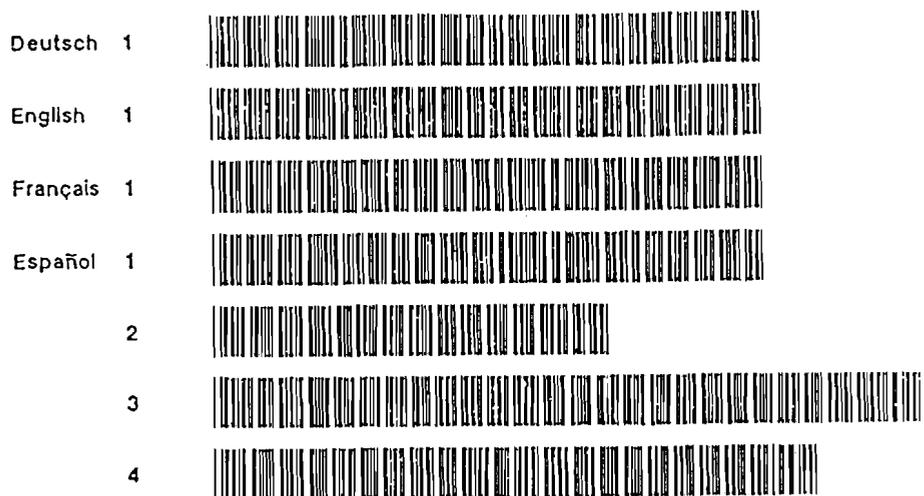


Figure 42 : Barcode Aqualytic pour la détermination des matières en suspension (0 - 200 m/l) [58].

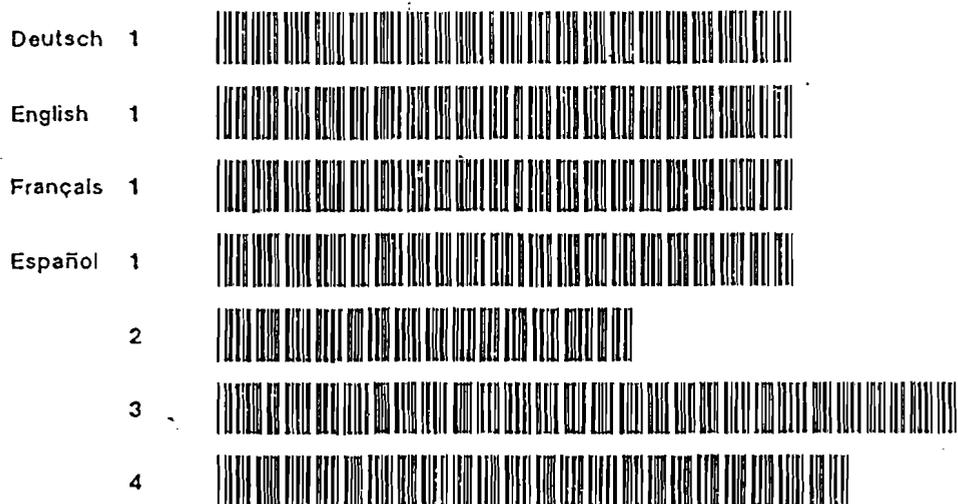


Figure 43 : Barcode Aqualytic pour le dosage des ions nitrates (5 - 110 mg/l) [58].

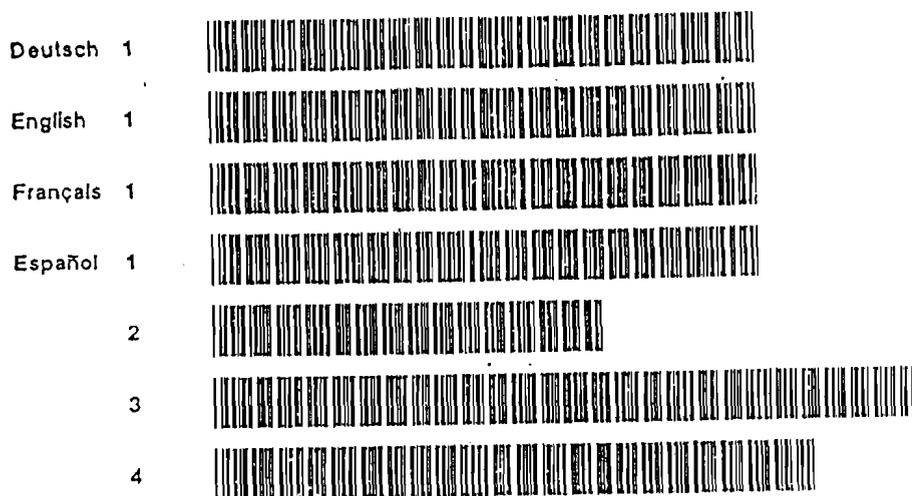


Figure 44 : Barcode Aqualytic pour le dosage des ions ammonium (0 - 40 mg/l) [58].

Si le faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ d'intensité I_0 , traverse une épaisseur l (cm) de solution d'un corps absorbant, il subit une absorption et sort de la cuve avec une intensité affaiblie I . La concentration C (mol/l) du corps absorbant s'exprime par la relation de Beer-Lambert selon l'expression :

$$D = \log \frac{I_0}{I} = alc \quad (14)$$

où a est le coefficient d'absorption molaire ; il dépend de la nature de la substance absorbante, de la longueur d'onde et s'exprime en litre par mole par centimètre.

Les composants inorganiques de l'échantillon d'eau sont mis en présence de réactifs spéciaux Aqualytic (Tableau XXI) [58]. L'intensité de la couleur produite (dans des cas exceptionnels de la turbidité) est mesurée. Celle-ci est une mesure de la concentration en ions inorganiques à analyser. Pour chaque essai, il faut faire une analyse à blanc avec de l'eau distillée et les réactifs. Ceci est nécessaire pour chaque essai. L'échantillon à blanc permet en effet d'effectuer la compensation à zéro.

Tableau XXI : Réactifs spéciaux Aqualytic utilisés pour le dosage de quelques espèces [58].

Paramètres	Méthodes	Réactifs Spéciaux Aqualytic
Aluminium	Chromazurol	Aluminium -01, -02, -03.
Ammonium	Nessler	Ammonium -31, -32, -33, -34.
Cadmium	Cadion	Cadmium -01, -02.
Demande chimique d'oxygène	Dichromate du potassium	Tubes à réaction et tube de référence
Chlorure	Thiocyanate de fer III	Chlorure -31, -32.
Chromate	Diphénylcarbazine	Chromate -01, -02.
Chrome III	Diphénylcarbazine	Chrom2 -01, -02.
Cuivre	Cuprizon	Cuivre -21, -22.
Cyanure	Pyridine et l'acide barbiturique	Cyanure -11, -12, -13.
Fer	Phénantroline	Fer -11.
Manganèse	Formaldoxime	Manganèse -01, -02, -03.
Nickel	Diméthylglyoxime	Nickel -01, -02, -03.
Nitrate	Acide Naphthylamino Sulfanilique	Nitrate -101, -102, -103, -104.
Nitrite	Acide Naphthylamino Sulfanilique	Nitrite -31.
Valeur pH	Bleu de Bromo Thymol	Bleu de Bromo thymol -01 ; solution tampon concentrée pH 7,00.
Phénol	Colorant Diazo	Phénol -01, -02, -03.
Total Phosphate	Vanado Molybdate	Phosphate -41, -42, -43.
Silice	Molybdate d'Ammonium	Acide silicique -11, -12, -13, -14.
Sulfate	Sulfate de Baryum	Sulfate -01, -02.
Sulfure	Bleu de méthylène	Sulfure -11, -12, -13.
Zinc	Zincon	Zinc -11, -12, -13, -14, -15.

Comme il a été mentionné précédemment, l'intensité de la solution colorée doit être mesurée. Ceci s'effectue à l'aide d'une lumière teintée, qui est une complémentaire de la couleur de l'échantillon d'eau après addition des réactifs Aqualytic.

La lumière absorbée est ensuite mesurée. Cette mesure doit tenir compte de la valeur à blanc. L'emploi de différents filtres spéciaux permet de produire la lumière requise. A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau XXII les filtres correspondant au dosage de quelques espèces.

Tableau XXII : Filtres correspondants au dosage de quelques espèces chimiques [58].

Espèces	Filtres	
	Numéro	couleur
Ammonium (NH_4^+) 0-8 ppm	1	bleu
Sulfate (SO_4^{2-}) 5,0-30,0 ppm	2	bleu très léger
Cadmium (Cd^{2+}) 0,02-0,5 ppm	3	bleu léger
Aluminium (Al^{3+}) 0-0,6 ppm	4	bleu vert
Nitrite (NO_2^-) 0,1-2,5 ppm	5	vert
Sulfure (S^{2-}) 0-1,00 ppm	6	orange
Phosphate (PO_4^{3-}) 0,1-3,0 ppm	7	rouge sombre
Chlorure (Cl^-) 0-120 ppm	8	orange-foncé

II.4.5 : Conclusion.

Les courbes de réponse obtenues en milieu sulfurique sont des droites c'est-à-dire que le potentiel de l'électrode spécifique est proportionnel au logarithme de la concentration de l'halogénure à doser à savoir les ions F^- , Cl^- , Br^- et I^- . Les conditions que nous avons mises en évidence sont regroupées dans le tableau XIX.

Les courbes de réponse réalisées dans cette étude à 26 °C pour une force ionique égale à 0,1 M (correspondant à un pH égal à 2), ont donné des facteurs de Nernst égaux à -56 mV, -45 mV, -65 mV et -32 mV respectivement pour les électrodes sélectives des ions fluorures, chlorures, bromures et iodures. Ces valeurs sont globalement comparables au facteur de Nernst attendu dans le cas des ions monovalents (-59 mV).

Tableau XIX : Récapitulatif des conditions de dosage.

	Espèces à doser			
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
pH	2	2	2	2
Electrode de référence	Electrode au calomel saturée (ECS)			
Pont de jonction	KNO_3	KNO_3	KNO_3	KNO_3
Validité du dosage (mg/l)	$0,1 \leq C \leq 1899,8$	$0,3 \leq C \leq 3545,3$	$0,8 \leq C \leq 7990,9$	$1,3 \leq C \leq 1269,4$

A titre de comparaison des échantillons ont été analysés selon la méthode que nous proposons. Les résultats montrent un accord

d'approvisionnement que l'on peut classer en trois catégories : eaux souterraines, eaux de surface et eaux courantes. Dans chaque catégorie, au moins un exemple a été étudié. Nous nous intéresserons ici aux teneurs des eaux souterraines de la région de Man, de la Marahoué et à celles des eaux utilisées dans les usines SAPH de la région de Dabou. Les eaux de surface du barrage de BUYO et l'eau courante du réseau de la SODECL ont été également étudiées.

Les valeurs des MES, de la DCO et de la DBO étant faibles pour les eaux d'approvisionnement, nous n'avons pas jugé utile de faire une étude systématique de ces paramètres.

a) Eaux souterraines.

Rappelons qu'une eau souterraine est une eau qui est retenue dans une nappe et qui peut généralement être récupérée au sein ou au travers d'une formation souterraine.

α) Eaux souterraines des régions de Man et de la Marahoué.

Les résultats que nous présentons ici ont été obtenus par A. TROKOUREY [60] et J. BIEMI [61] (tableau XXIII).

Tableau XXIII : Paramètres physico-chimiques des eaux des régions de Man et de la Marahoué.

Paramètres	Région de Man [60]	Région de la Marahoué [61]
Température	19-21°C	21-30°C
pH	6-7,7	4,8-7,8
F ⁻	0-0,4 mg/l	-
Cl ⁻	18,3 mg/l	<2 mg/l
Br ⁻	<0,2 mg/l	-
I ⁻	-	-
MES	-	<30 mg/l
O ₂	-	4,5 mg/l
CO ₂	-	0-237 mg/l
NO ₃ ⁻	-	0,4-0,7 mg/l
Ca ²⁺	-	<9 mg/l
Mg ²⁺	-	<7 mg/l
Na ⁺	-	<3,6 mg/l
K ⁺	-	1,25 mg/l
HCO ₃ ⁻	-	1-12 mg/l
SO ₄ ²⁻	-	0,5-1,3 mg/l

Les valeurs du pH sont comprises entre 5 et 8. La plupart de ces eaux ont un pH acide.

Concernant les halogénures, leurs teneurs sont globalement faibles. En effet, les eaux souterraines étudiées ne contiennent pas de fluorures en quantité appréciable. Seuls deux échantillons prélevés dans la localité de Déoulé (Man) ont chacun une teneur de 0,4 mg/l.

Les teneurs en chlorures ont une moyenne de 18,3 mg/l dans la région de Man. Elles sont plus faibles dans celle de la Marahoué.

Les concentrations en bromures sont aussi faibles avec un maximum de 0,2 mg/l dans la région de Man.

Quant aux iodures, aucune teneur notable n'a été enregistrée dans les deux localités.

β) Analyses des eaux souterraines des villages SAPH (Toupah, Ousrou).

Les eaux des forages réalisés par la Société Africaine des plantations d'Hévéa servent à la fois à la consommation des populations et au traitement du latex dans les usines. Les mesures que nous avons réalisées ont donné les résultats représentés dans le tableau XXIV.

Tableau XXIV : Teneurs en quelques cations des eaux des forages des villages (V) SAPH.

Paramètres	Mg (mg/l)	Mn (mg/l)	Ca (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)
Forages					
V ₁ Toupah	0,03	<0,05	0,06	<0,02	0,02
V ₂ Toupah	0,04	<0,05	0,01	0,02	0,05
V ₃ Toupah	0,03	<0,05	0,14	0,02	0,04
V ₄ Ousrou	0,06	<0,05	0,13	0,03	0,06
V ₅ Ousrou	0,49	<0,05	0,36	0,05	0,01

Ces résultats montrent que :

- les teneurs en magnésium varient entre 0,03 et 0,49 mg/l et ont une valeur moyenne de 0,13 mg/l. Les valeurs minimale et maximale correspondent aux forages V₁ (Toupah) et V₅ (Ousrou) ;

- les concentrations en manganèse sont presque toutes inférieures à 0,05 mg/l ;

- les teneurs en calcium sont comprises entre 0,01 et 0,36 mg/l et ont une moyenne de 0,14 mg/l. Les valeurs minimale et maximale correspondent aux forages V₂ (Toupah) et V₅ (Ousrou) ;

- les concentrations en cuivre sont en général faibles et ont une moyenne de 0,03 mg/l. Il est à noter que la teneur en cuivre reste presque uniforme sur la zone d'étude ;

- les teneurs en fer sont également faibles et présentent une moyenne de 0,04 mg/l. Les valeurs minimale et maximale sont obtenues pour les forages V₅ (Ousrou) et V₄ (Ousrou).

Au total, les eaux souterraines de Toupah et Ousrou satisfont aux critères de potabilité indiqués dans le tableau XXV [54].

Tableau XXV : Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine [54].

Paramètres	Unités	Directives CEE	
		NG*	CMA*
température	°C	12	25
pH	unité pH	6,5<	<8,5
Conductivité	µs/cm	400	-
Chlorures	Cl mg/l	25	-
Sulfates	SO ₄ mg/l	25	250
Calcium	Ca mg/l	100	-
Magnésium	Mg mg/l	30	50
Sodium	Na mg/l	20	150
Potassium	K mg/l	10	12
Nitrates	NO ₃ mg/l	25	50
Nitrites	NO ₂ mg/l	-	0,1
Ammonium	NH ₄ mg/l	0,05	0,5
Fer	Fe µg/l	50	200
Manganèse	Mn µg/l	20	50
Cuivre	Cu µg/l	100 (à la station) 3000 (chez l'abonné)	1000
zinc	Zn µg/l	100(à la station) 5000(chez l'abonné)	5000
Fluorure	F µg/l	8 à 12°C 25 à 30°C	1500 700
Chrome	Cr µg/l	-	50
Plomb	Pb µg/l	-	50

*NG : Normes guides. *CMA : concentration maximale admissible.

b) Eaux de surface.

Une eau de surface est une eau qui coule ou qui stagne à la surface du sol. On peut citer entre autres les sources, les marigots et les eaux de barrage. Les sources constituent le lieu et le phénomène

d'apparition des eaux souterraines à la surface du sol. Quant aux marigots, ils proviennent de l'écoulement des sources puisque l'eau coule toujours vers les points les plus bas d'une région. L'importance d'un marigot dépend du nombre de sources qui l'alimentent et de son débit. Les eaux stagnantes sont des masses d'eau de surface au sein desquelles il y a peu ou pas de courant et dans lesquelles des changements de qualité défavorables peuvent survenir après une longue période.

Dans cette catégorie, nous avons analysé les eaux de l'aménagement hydroélectrique de Buyo. Il s'agit en particulier de la retenue en amont et de la restitution en aval des turbines. De nombreux éléments présents dans l'eau ont une origine naturelle en provenance des roches, du sol, de l'air. A cela s'ajoutent les apports résultant des activités humaines : agglomérations, industries, agriculture. Les paramètres étudiés et les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau XXVI.

Tableau XXVI : Paramètres physico-chimiques de la retenue amont et de la restitution aval des eaux de l'aménagement hydroélectrique de Buyo.

Retenues Paramètres	Retenue amont 1	Retenue amont 2	Restitution aval 1	Restitution aval 2
T(°C)	28,5	28,5	28,2	28,3
pH	6,9	6,8	7,0	7,0
NO ₂ ⁻ (mg/l)	0,02	0,02	0,02	0,02
NO ₃ ⁻ (mg/l)	0,00	1,20	1,80	0,00
Calcium (mg/l)	2,34	2,45	2,60	2,43
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,70	0,06	0,08	0,09
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	0,15	0,15	0,17	0,19
Cl ⁻ (mg/l)	2,13	2,13	2,13	2,13
Fer (mg/l)	0,60	0,60	0,75	0,85
COT (mg/l)	3,35	3,30	3,20	3,40
TA (mg/l)	0,00	0,00	0,00	0,00
TAC (mg/l)	2,50	2,50	0,30	3,30
TH (mg/l)	1,36	1,42	1,45	1,40
Silice (mg/l)	13,04	11,4	13,04	13,04

De l'observation de ce tableau, il apparaît que les grandeurs des paramètres étudiés sont très peu différentes pour la retenue en amont et la restitution en aval. En effet, cette eau ne subit aucune transformation entre l'amont et l'aval. Elle ne fait que passer sur les turbines pour provoquer un mouvement de rotation.

La teneur en nitrites de 0,02 mg/l est selon la réglementation en vigueur (limite supérieure de la teneur d'azote nitreux égale à 0,1 mg/l) [59] en dessous de la limite maximale autorisée.

La concentration moyenne de nitrates est de 0,6 mg/l. Si l'on se réfère aux normes européennes ou la limite acceptable est de 50 mg/l [59], on peut dire que les concentrations sont satisfaisantes.

La teneur moyenne en calcium est de 2,4 mg/l. En référence aux normes en vigueur la concentration maximale admise est de 140 mg/l [59], la retenue a donc une teneur normale.

La teneur moyenne en ammoniacale est de 0,07 mg/l. L'ammoniacale est souvent rencontré dans les eaux et traduit habituellement un processus de dégradation incomplète de la matière organique. Les normes internationales recommandent que l'eau naturelle ne contienne pas plus de 0,05 mg/l [59]. Ainsi la concentration des échantillons analysés peut être considérée comme acceptable.

La concentration moyenne en phosphates est de 0,15 mg/l. 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. Habituellement leur teneur ne dépasse pas 1 mg/l [59]. La concentration de 0,15 mg/l peut donc être admise.

La teneur moyenne en fer est de 0,6 mg/l. Les eaux de surface peuvent contenir jusqu'à 0,5 mg/l de fer [59] qui peut avoir pour origine la lixiviation des terrains traversés, ou les pollutions industrielles. La teneur obtenue peut être considérée comme normale.

La Concentration en carbone organique total (COT) est de 3,3 mg/l. Le dosage du carbone organique donne une indication précieuse sur les composés organiques fixés ou volatiles, naturels ou de synthèse, présents dans l'eau. Son intérêt est important pour suivre l'évolution d'une pollution organique dans les milieux aqueux. Dans les eaux de distribution ou naturelles, sa teneur varie de 0,5 à 3 mg/l [59]. Les échantillons du barrage peuvent être considérés comme ayant des teneurs normales. Le carbone organique permet la surveillance de la marche du procédé industriel et facilite l'estimation de la demande en oxygène liée aux rejets. Evidemment si cette eau devait servir à la consommation, des traitements physiques, chimiques et microbiologiques seraient nécessaires.

Remarque : Analyse des eaux de galeries.

1. *rappel.*

Les fissures dans les ouvrages en béton font l'objet d'un intérêt croissant. La sécurité des barrages est mise en jeu et le coût des réparations ou des reconstructions est élevé. Ces fissures ne concernent pas seulement les bétons de barrages et l'appréciation du chimiste est précieuse pour l'évaluation du phénomène. En effet, la dégradation du béton est liée selon les spécialistes au phénomène dit « d'alcali - réaction » [62-66].

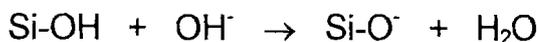
La dégradation du béton résultant de l'alcali - réaction, qui se manifeste de différentes manières, mais plus particulièrement en surface par une mosaïque de fissures a été détectée dans de nombreux pays notamment dans les régions humides. Le délai d'apparition de désordres varie d'un ouvrage à l'autre. Elle peut se situer quelques mois ou quelques décennies après la construction de l'ouvrage. (Figures 45, 46).

Les ouvrages dégradés par l'alcali - réaction sont de tous les types : elle concerne les barrages, les ponts, les routes, ... Au cours des conférences sur les barrages en béton, les chercheurs ont tenté de cerner le mécanisme de l'alcali - réaction et les paramètres dont elle dépend pour recommander des mesures préventives [67-72].

Les réactions des alcalis dans la phase aqueuse interstitielle peuvent être classées en deux catégories essentielles.

1.1. Réactions des alcalis avec la silice amorphe et les silicates.

Il s'agit tout d'abord de réaction acide - base par neutralisation des groupes silanols par la solution alcaline comme la soude selon la réaction :



et $\text{Si-O}^- + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Si-ONa}$ qui est un gel de silicate alcalin.

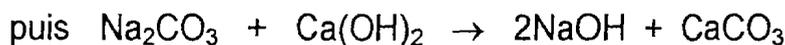
Il s'agit ensuite d'une attaque des ponts siloxanes par la solution alcaline selon la réaction :

$\text{Si-O-Si} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Si-O}^- + \text{Si-O}^- + \text{H}_2\text{O}$ qui conduit à la formation de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ en solution.

La conséquence de ceci est l'expansion de la fissuration par le gel de silicate et donc détérioration de la structure. Ces réactions qui se

produisent simultanément montrent l'importance des ions OH⁻, donc du pH.

1.2. Réactions des alcalis avec les carbonates.



Le résultat est l'affaiblissement de la liaison pâte de ciment - granulats. Ce qui entraîne l'apparition de microfissures.

Les recherches menées jusqu'à présent ont abouti à la conclusion que la détérioration du béton par l'alcali - réaction est due à l'influence simultanée de plusieurs paramètres que l'on peut regrouper en trois ensembles à savoir les propriétés des matériaux (granulats, ciment), les effets extérieurs (humidité, température et contraintes de pression), et le temps [73-77].

Notre objectif ici n'est pas de faire une étude systématique du phénomène alcali - réaction, mais de tenter une corrélation entre l'état de dégradation du barrage de Buyo, le dernier barrage hydroélectrique construit et les résultats d'analyse des eaux.

2. Résultats d'analyse des eaux des galeries.

Les eaux des galeries de drainage (Prise d'eau côte 174) ont été analysées et les résultats sont représentés dans le tableau XXVII.

Tableau XXVII : Paramètres physico-chimiques d'une galerie de drainage des eaux de l'aménagement hydroélectrique de Buyo.

T (°C)	pH	NO ₂ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Fer (mg/l)	COT (mg/l)	TA (mg/l)	TAC (mg/l)	TH (mg/l)	Silice (mg/l)
26,5	11,3	0,02	0,00	1,00	0,07	0,32	2,13	0,60	2,50	7,30	16,8 0	0,31	21

Comparativement à l'eau de la retenue amont celle de la galerie est fortement basique. L'humidité dans l'ouvrage en béton est donc fortement alcaline ; ce qui favorise la formation des gels de silicates donc les fissures dans la structure selon les réactions présentées précédemment. Le titre alcalimétrique étant par ailleurs élevé, la réaction des alcalis avec les carbonates sera favorisée.

Ces quelques paramètres étudiés expliquent l'état de dégradation du béton de ce barrage. Il serait intéressant d'entreprendre des études de cinétique de formation des gels en plus d'analyses quantitatives afin de

prévoir l'expansion des fissures et de prendre les dispositions qui conviennent.

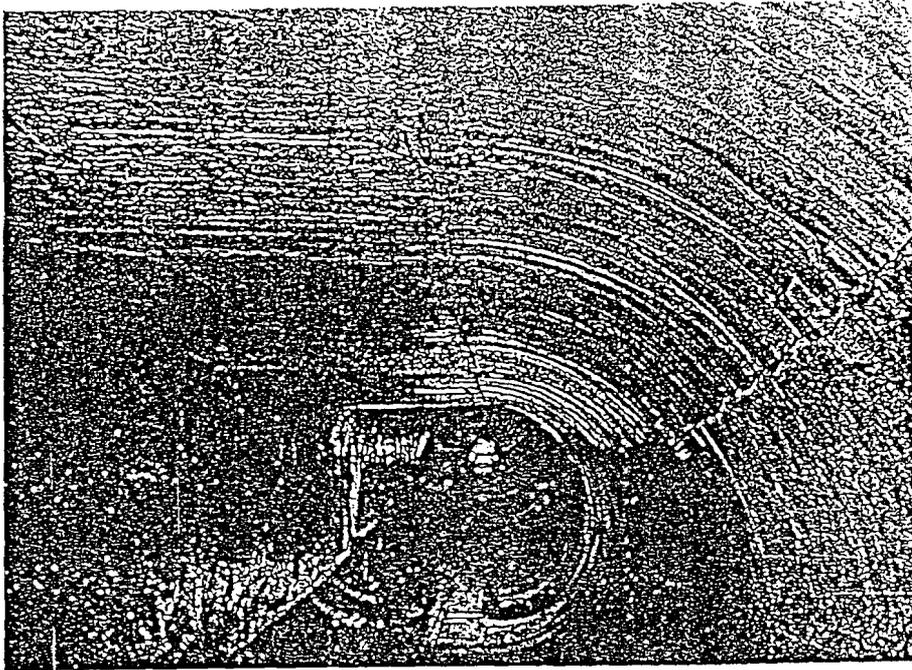


Figure 45 : Fissures dans la galerie d'un barrage.

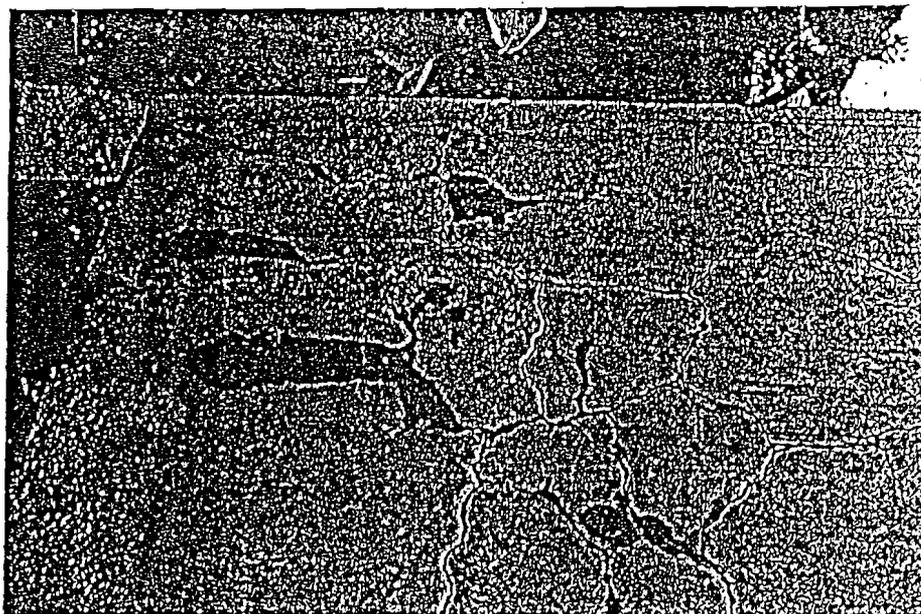


Figure 46 : Elargissement des fissures en cours d'évolution de l'alcali - réaction.

c) Eaux courantes.

Dans les parties précédentes, nous avons analysé les eaux souterraines et celles de surface. En ce qui concerne plus particulièrement l'eau de boisson, les réactifs chimiques employés dans les usines de traitement des eaux, les systèmes de transfert et de stockage, peuvent conduire à l'introduction de certains éléments [78].

Les eaux analysées ont été prélevées sur l'ensemble du territoire ivoirien à partir de robinets de la SODECI dans différentes villes. L'échantillonnage a été fait dans des flacons en polyéthylène [79] prévus pour usage alimentaire et préalablement rincés avec de l'eau distillée. Ces flacons conviennent pour le stockage des échantillons liquides. Il a été prélevé un échantillon par point d'eau et toutes les mesures ont été réalisées au laboratoire à la température de 26°C. Au total soixante onze échantillons ont été analysés.

Les paramètres étudiés et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau XXVIII. Le tableau XXIX présente les plages dans lesquelles varient ces paramètres ainsi que les critères de potabilité des eaux destinées à la consommation humaine.

α) Halogénures.

Les teneurs en chlorures varient entre 5,3 mg/l (Sassandra) et 69,2 mg/l (Bonoua). En comparaison aux normes internationales (< 200 mg/l) [54], ces eaux satisfont aux critères de potabilité.

Concernant les fluorures, les concentrations oscillent entre 0,3 mg/l (Brobo) et 0,8 mg/l (Daloa). Par rapport aux normes internationales (700 µg/l) [54], on peut dire que les échantillons étudiés ont des teneurs normales qui assurent un minimum de protection de la dentition des populations.

β) Autres anions.

Aucun échantillon étudié ne présente une teneur appréciable en carbonates. Ce résultat est à rapprocher de ceux d'autres auteurs [80] selon lesquels l'ion carbonate est très faiblement présent dans les eaux de l'Afrique de l'ouest.

Les teneurs en hydrogénocarbonate varient entre 12,2 mg/l (Dabou et Niangon) et 170,8 mg/l (Zuénoula). En tenant compte des concentrations en bicarbonates de certaines eaux minérales (Eau de source d'Altet de France 286,7 mg/l, eau minérale « AWA » de Côte-d'Ivoire 216 mg/l) les échantillons peuvent être considérés comme présentant des teneurs acceptables.

Les concentrations en sulfates sont comprises entre 0,0 mg/l (Kong) et 59,05 mg/l (Zuénoula). Par rapport aux normes internationales (25 à 250 mg/l) [54], ces valeurs sont en dessous des teneurs autorisées.

Les teneurs en nitrates varient entre 0,0 mg/l (Ferkessedougou) et 2,3 mg/l (Zuénoula) qui sont des concentrations largement inférieures à celles préconisées par les normes internationales (25 à 50 mg/l) [54].

Les concentrations en nitrites sont comprises entre 0,0 mg/l (Agribilékro) et 0,5 mg/l (Daoukro). En comparaison aux normes internationales (< 0,1 mg/l) [54], 35% d'échantillons présentent des teneurs normales

γ) Cations.

Le minimum de concentration de sodium est de 3,8 mg/l (Bonoua) et le maximum de 219,2 mg/l (Jacqueville). Par rapport aux normes internationales (20 à 150 mg/l) [54], 70,42% de nos échantillons présentent des teneurs normales.

Les concentrations en potassium varient entre 1,1 et 21,9 mg/l. En référence aux normes internationales (10 à 12 mg/l) [54], seulement 5,63% des échantillons ont des teneurs normales.

Concernant le calcium, le minimum de concentration est de 7,4 mg/l et le maximum est de 270 mg/l. La norme internationale fixant la limite supérieure à 100 mg/l [54], on peut dire que la majorité des teneurs obtenues restent en deçà de cette valeur.

Les teneurs en magnésium varient entre 0,3 mg/l (Béoumi) et 21,1 mg/l (Aboisso). Par rapport aux normes internationales (30 à 50 mg/l) [54], ces valeurs sont faibles.

Pour ce qui est de l'ion ammonium, le minimum de concentration est de 0,0 mg/l et le maximum de 0,5 mg/l. Par rapport aux normes internationales (0,05 à 0,5 mg/l) [54], les teneurs considérées comme normales représentent 41% des échantillons.

Malgré les quelques écarts par rapport aux normes internationales, les eaux étudiées peuvent se consommer sans danger dans la mesure où les limites supérieures de concentration sont rarement dépassées, évidemment en tenant compte des critères microbiologiques de potabilité.

Tableau XXVIII : Paramètres physico-chimiques des eaux de distribution de Côte-d'Ivoire [80].

Localités	pH	χ ($\mu\text{s/cm}$)	CO_3^{2-} (mg/l)	HCO_3^{-} (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	F^{-} (mg/l)	Cl^{-} (mg/l)	NO_3^{-} (mg/l)	NO_2^{-} (mg/l)	Na^{+} (mg/l)	K^{+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	NH_4^{+} (mg/l)
Abengourou	6,89	205	0	73,2	2,15	0,17	11,20	1,403	0,023	24,8	2,5	90,0	0,36	0,013
Aboisso	7,10	117	0	67,1	49,20	0,05	8,88	0,189	0,089	115,2	18,1	252	21,12	0,005
Adjamé (1)	7,05	260	0	48,8	2,15	0,05	33,73	1,306	0,194	27,7	21,1	97,6	1,10	0,026
Adjamé (2)	7,42	210	0	36,6	4,27	0,04	43,10	1,311	0,105	12,8	21,5	92,8	0,56	0,021
Adzopé	7,09	193	0	42,7	2,15	0,16	7,50	1,045	0,105	28,7	2,5	22,5	3,80	0,006
Agboville	6,76	103	0	73,2	25,74	0,04	21,30	1,382	0,256	41,1	10,3	19,6	3,84	0,099
Agnibilékro	7,63	210	0	34,9	0,00	0,12	81,20	1,209	0,000	62,1	21,5	24,9	1,06	0,007
Akoupé	6,74	80	0	48,8	11,20	0,05	53,25	1,413	0,194	48,1	7,4	11,7	2,88	0,000
Anonkoua Kouté	7,05	161	0	22,7	8,22	0,03	22,7	1,342	0,286	7,6	11,9	108,4	3,83	0,003
Anyama	6,53	109	0	18,3	13,20	0,13	23,18	1,382	0,368	25,3	18,4	13,3	1,44	0,000
Arrah	6,62	101	0	54,9	10,48	0,20	49,70	1,218	0,105	25,5	19,6	19,2	1,20	0,022
Bassam	7,05	230	0	54,9	4,27	0,10	6,70	0,639	0,125	59,8	1,9	61,2	3,30	0,026
Béoumi	7,15	95	0	30,3	3,10	0,17	10,65	1,302	0,023	25,3	19,9	19,8	0,24	0,000
Biankouma	7,36	302	0	49,2	8,44	0,05	49,2	1,625	0,306	35,4	1,5	92,4	0,72	0,062
Bingerville	7,27	110	0	67,1	16,1	0,13	21,30	0,182	0,125	7,8	3,7	20,2	5,52	0,000
Binhouyé	7,25	250	0	30,4	6,37	0,12	31,33	1,382	0,072	60,5	7,6	19,2	0,82	0,013
Bondoukou	7,10	270	0	50,3	12,50	0,28	41,60	1,218	0,292	44,4	14,2	29,4	3,80	0,021
Bonoua	6,63	33	0	79,3	2,15	0,04	69,23	1,200	0,122	12,8	9,9	11,5	2,88	0,004
Bouaflé	6,93	230	0	18,3	4,27	0,32	8,90	1,492	0,122	20,9	21,6	91,2	1,96	0,026
Bouaké	6,60	132	0	34,8	3,15	0,20	34,80	1,528	0,030	27,4	19,3	20,3	0,72	0,002
Bouna	6,90	230	0	30,4	10,42	0,25	12,21	1,040	0,000	30,7	21,2	27,6	2,84	0,062
Boundiali	6,90	118	0	30,5	7,17	0,08	5,33	1,003	0,286	25,8	8,7	18,0	5,76	0,000
Brobo	7,55	210	0	67,1	2,15	0,03	15,64	0,230	0,009	58,6	7,2	35,6	3,30	0,036
Dabakala	6,94	193	0	30,5	1,08	0,25	8,30	1,382	0,141	23,5	13,7	22,6	1,50	0,005
Dabou	6,59	12	0	18,3	1,08	0,03	49,70	0,974	0,005	3,8	1,1	13,9	10,80	0,000
Daloa	7,55	250	0	12,2	2,15	0,77	11,60	1,643	0,181	48,5	21,7	92,0	1,20	0,000
Danané	6,93	75	0	30,4	5,08	0,13	23,18	0,646	0,072	14,7	6,1	19,3	11,28	0,005
Daoukro	7,16	310	0	54,9	4,10	0,19	54,9	1,293	0,528	27,7	22,0	92,4	1,18	0,350
Didiévi	6,83	98	0	67,1	4,27	0,15	10,65	1,403	0,003	17,5	6,3	19,0	1,20	0,000
Dimbokro	6,93	164	0	55,7	17,2	0,11	55,7	0,920	0,030	33,6	21,9	90,8	5,48	0,027
Divo	6,95	270	0	48,8	25,79	0,20	48,8	1,342	0,072	62,3	1,4	96,0	1,68	0,132
Duekoué	6,76	138	0	71,2	6,25	0,11	71,2	0,982	0,306	33,6	19,2	20,4	0,24	0,007
Ferkessedougou	6,69	81	0	67,1	6,14	0,05	10,65	0,000	0,204	25	1,1	3,4	2,64	0,005
Fresco	7,70	250	0	42,7	4,27	0,15	21,60	1,562	0,072	12,6	2,4	28,5	0,24	0,007
Gagnoa	7,34	162	0	62,8	14,00	0,12	62,8	1,202	0,161	60,3	3,1	73,1	1,40	0,000

Tableau XXVIII (Suite)

Localités	pH	χ ($\mu\text{s/cm}$)	CO_3^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	F^- (mg/l)	Cl^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	NO_2^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
Grand-Lahou	6,71	30	0	79,3	3,22	0,06	67,45	1,271	0,348	15,2	6,1	13,9	3,36	0,000
Guiglo	6,99	158	0	35	7,30	0,14	35,0	1,351	0,089	15,5	19,2	20,4	1,44	0,004
Issia	7,23	193	0	67,1	3,22	0,07	9,50	1,402	0,230	25,3	19,5	37,1	0,74	0,028
Jacquerville	7,25	298	0	42,2	2,15	0,04	42,2	1,543	0,342	219,3	21,7	55,3	0,80	0,020
Katiola	7,65	305	0	56,8	4,27	0,20	56,8	2,026	0,177	59,3	14,9	40,8	1,44	0,024
Kong	6,96	403	0	79,3	0,00	0,69	79,3	2,035	0,194	28,7	1,9	210	1,20	0,432
Korhogo	6,98	140	0	34,8	6,15	0,13	34,8	1,103	0,177	25,1	9,0	17,7	6,00	0,000
Kotobi	7,22	230	0	30,5	2,15	0,18	7,70	1,289	0,049	61,9	21,8	90,0	11,20	0,123
Lakota	7,23	195	0	18,3	4,77	0,14	8,90	1,728	0,003	59,1	21,4	20,4	0,82	0,005
M'Bahiakro	7,03	450	0	109,8	49,92	0,11	109,8	2,130	0,125	46,9	1,6	251,4	2,69	0,401
Man	7,60	106	0	54,9	10,23	0,12	15,68	1,364	0,177	14,4	5,5	45,7	1,44	0,063
Mankono	7,63	139	0	77,3	3,25	0,07	77,3	1,298	0,072	11,3	6,0	27,2	1,92	0,003
N'Douci	7,21	132	0	42,7	6,10	0,16	42,70	1,585	0,181	24,8	19,4	20,5	1,20	0,003
Niangon	6,80	61	0	12,2	4,27	0,17	12,43	0,957	0,049	5,7	2,6	11,6	3,36	0,000
Odienné	7,20	81	0	30,6	3,09	0,07	21,30	1,333	0,304	14,3	5,8	8,7	2,88	0,003
Ouellé	6,59	235	0	30,4	2,15	0,09	10,20	1,503	0,013	62,3	1,6	29,6	4,76	0,003
Riviéra Centre	7,50	92	0	24,7	4,23	0,03	30,18	1,439	0,161	24,6	19,1	7,4	1,92	0,004
Riviéra Nord	7,03	123	0	54,9	6,17	0,06	54,90	1,439	0,204	24,1	16,8	21,7	0,72	0,001
Rubino	7,00	177	0	62,4	18,20	0,05	62,4	1,020	0,204	26,9	6,0	22,4	2,35	0,047
Sakassa	6,87	193	0	54,9	4,27	0,14	16,20	1,293	0,256	26,7	19,2	25,3	5,50	0,014
San-Pédro	7,10	131	0	42,7	4,25	0,05	42,70	1,320	0,072	25,3	18,8	20,4	0,48	0,003
Sassandra	6,92	138	0	42,9	4,20	0,06	42,80	0,970	0,204	26,4	18,8	20,9	0,24	0,009
Sinfra	7,14	645	0	103,7	57,86	0,42	103,7	2,130	0,342	43,3	18,4	86,7	4,28	0,450
Tanda	6,95	300	0	39,1	10,48	0,16	39,1	1,703	0,152	26,1	3,8	30,3	1,20	0,012
Tiassalé	7,00	120	0	24,4	5,25	0,16	24,85	1,054	0,161	27,4	17,0	21,8	3,84	0,01
Tiébissou	7,53	182	0	50,3	2,15	0,14	50,3	0,784	0,292	20,8	18,7	27,7	20,13	0,002
Touba	6,73	112	0	30,5	15,2	0,05	15,98	1,200	0,292	14,7	7,0	25,0	2,40	0,013
Toumodi	7,50	101	0	97,6	7,15	0,19	8,88	1,306	0,230	12,7	7,4	15,9	0,96	0,008
Vavoua	6,93	360	0	59,6	4,27	0,22	59,6	1,200	0,072	26,8	11,0	92,4	1,02	0,421
Yamoussoukro	7,15	101	0	36,6	6,02	0,15	37,28	1,466	0,141	12,6	7,6	13,6	3,60	0,355
Zone Est	7,25	138	0	68,9	5,16	0,08	68,90	1,293	0,013	25,1	16,9	22,0	2,16	0,004
Zone Nord	6,95	250	0	67,1	2,15	0,05	46,15	1,466	0,082	60,0	20,9	92,4	2,80	0,003
Zone Ouest	6,55	127	0	48,8	3,15	0,04	48,80	1,488	0,194	26,4	19,5	20,5	0,72	0,000
Zouan-Houien	6,75	95	0	18,3	7,22	0,24	23,08	1,101	0,194	25,2	19,0	20,1	4,80	0,009
Zuenoula	6,82	650	0	170,8	59,05	0,28	170,8	2,315	0,348	64,7	22,4	93,6	6,20	0,520

Tableau XXIX: Plages de variation des paramètres physico - chimiques des eaux courantes de Côte-d'Ivoire [80].

Paramètres	valeurs obtenues	Normes
pH	6,59-7,7	6,5-8,5
χ ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	12-650	<400
CO_3^{2-} (mg/l)	-	25-250
HCO_3^- (mg/l)	-	-
SO_4^{2-} (mg/l)	0-59,1	100
F^- (mg/l)	0,03-0,69	<0,700
Cl^- (mg/l)	5,33-170,8	<25
Br^- (mg/l)	-	-
NO_3^- (mg/l)	0-2,32	25-50
NO_2^- (mg/l)	0-0,53	<0,1
Na^+ (mg/l)	3,8-62,3	20-150
K^+ (mg/l)	1,1-22,4	10-12
Ca^{2+} (mg/l)	3,4-251,4	<100
Mg^{2+} (mg/l)	0,24-21,12	30-50
NH_4^+ (mg/l)	0-0,52	0,05-0,5

III.4.2. Analyse des eaux de rejet.

a) considérations générales.

Dans cette partie, nous nous limiterons à l'analyse des eaux usées sortant des installations classées.

On appelle installation classée, toute installation exploitée ou détenue par des personnes physiques ou morales, publiques ou privées qui peuvent présenter des dangers ou des inconvénients sur la santé, la sécurité, la salubrité publique, etc... Suivant la gravité des dangers ou inconvénients que peuvent présenter ces installations, une nomenclature composée de près de 400 rubriques les classe en deux régimes. Il s'agit du régime de la déclaration et du régime de l'autorisation.

En Côte-d'Ivoire, on estime à 2500 [81], le nombre d'établissements classés. Ceux-ci sont extrêmement variés par leur nature et surtout par leur importance. Sont notamment concernés, les menuiseries, les garages, les ferronneries, les élevages, les huileries, la raffinerie de pétrole, les dépôts pétroliers, les unités de transformation de plastique, les industries agro-alimentaires, les industries chimiques,...

Parmi les 2500 établissements, la répartition sur le territoire national se présente comme indiquée dans le tableau XXX. De l'analyse de ce tableau, il ressort que la majorité des industries ivoiriennes est concentrée dans la zone d'Abidjan.

Tableau XXX : Répartition territoriale des industries en Côte-d'Ivoire [59].

Délégations	Nombre d'établissements			Pourcentage (%)
	Classes 1 et 2	Classe 3	Total	
Abidjan	114	1358	1472	60,70
Bouaké	5	303	308	12,70
Korhogo	9	137	146	6,02
Daloa	6	132	138	5,69
San-Pédro	15	109	124	5,11
Yamoussoukro	1	92	93	3,84
Abengourou	3	60	63	2,60
Man	2	31	33	1,36
Odienné	0	28	28	1,16
Bondoukou	0	20	20	0,82

Depuis 1960, la Côte-d'Ivoire a connu de façon simultanée, un développement très important de son tissu industriel et de son urbanisme. Ce qui a entraîné un accroissement des risques et des nuisances dus à l'essor et à la transformation des activités industrielles et de leur imbrication dans le tissu urbain. La Côte-d'Ivoire a donc décidé de procéder à une réduction des risques et des nuisances, en mettant en place un programme qui comprend entre autre la modernisation des textes qui régissent l'environnement industriel, ceux-ci n'ayant pas suivi l'évolution politique et administrative.

Depuis le 3 Octobre 1996, la Côte-d'Ivoire dispose d'une loi cadre portant code de l'environnement [82]. Les objectifs fixés en matière d'environnement industriel peuvent être résumés en ces points :

- la réduction de la pollution industrielle à terme c'est-à-dire d'ici l'an 2000 d'environ 80% dans les zones industrielles ;

- veiller à une utilisation rationnelle des matières premières entrant dans le processus de fabrication et surtout à une économie des ressources en eau qui ne sont pas hélas inépuisables ;

- Promouvoir l'utilisation des technologies peu polluantes et la valorisation des sous-produits et déchets industriels.

Les eaux usées rejetées par l'industrie véhiculent de véritables agents de pollution qui est la contamination ou la modification directe ou indirecte de l'environnement provoquée par tout acte capable d'altérer le milieu de vie de l'homme et des autres espèces vivantes ou de nuire à la santé, à la sécurité, au bien-être de l'homme, de la flore et de la faune ou aux biens collectifs et individuels. C'est l'introduction dans le milieu

aquatique de toute substance capable de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau.

b) Résultats et observations.

Nous nous sommes intéressés à quelques paramètres indicateurs de pollution. Pour cela, les eaux usées de divers établissements ont été analysées. Vu leur diversité, nous les avons regroupés selon 6 catégories à savoir les raffineries, les industries textiles, les industries agro-alimentaires, les industries d'élevage, les industries cosmétiques et les industries de traitement du latex.

α) Industrie de raffinage.

La société Ivoirienne de Raffinerie (SIR) est la seule dans ce type d'industrie. Les résultats et les paramètres analysés sont regroupés dans le tableau XXXI.

Tableau XXXI : Teneurs des eaux usées de la SIR (13/07/1995).

Analyses	Entrée lagune	Sortie buse	Normes
pH	7,5	7,8	5,5-8,5
MES (mg/l)	44,5	85	<30
DCO (mg/l)	4080	5820	120
DBO ₅ (mg/l)	1630	2080	80
NTK (mg/l)	630	560	50
Phosphates (mg/l)	1,30	0,98	10
Hydrocarbures (mg/l)	64,8	96,8	<20
Nitrates (mg/l)	0,02	0,0	30
Nitrites (mg/l)	0,03	0,05	0,5
Mercure (mg/l)	0,0	0,0	0,001
Sulfates (mg/l)	1730	1835	-
Cadmium (mg/l)	traces	traces	<0,1
Plomb (mg/l)	traces	traces	<0,1
Phénol (mg/l)	3,2	3,2	1

Conformément aux normes en vigueur, les valeurs de pH sont correctes. Un effort doit être fait pour limiter les quantités d'hydrocarbures rejetées. Il en est de même pour les MES, toutefois la DCO et la DBO₅ restent élevées et les teneurs en phénol sont à surveiller. Les valeurs de DCO et DBO₅ indiquent qu'à cette date du 13 Juillet, les eaux étaient polluées.

β) Industries textiles.

Dans cette catégorie, entrent SAB, UNIWAX, ... Ces usines utilisent beaucoup de colorant. Les Résultats obtenus sont consignés

respectivement dans les tableaux XXXII et XXXIII. Ils concernent deux séries d'échantillonnage sur deux usines différentes.

Tableau XXXII : Teneurs des eaux usées de la première usine textile à la date du 20/06/1995.

Analyses	Sorties chaudières		Juste avant le collecteur général	Normes
	Regard 1	Regard 2		
Température (°C)	92,3	84,5	36,7	<40
pH	3,8	8,4	4,2	5,5-8,5
MES (mg/l)	45	25	20	<30
DCO (mg/l)	3400	127	600	<120
DBO ₅ (mg/l)	1300	90	260	<80
Ammonium (mg/l)	27,3	17,3	22,3	-
Phosphates (mg/l)	4,9	2,8	4,65	-
Phénol (mg/l)	1,89	0,36	0,09	<1
Hydrocarbures (mg/l)	-	-	-	<20
Colorant (mg/l)	64,6	1,8	16	traces

Tableau XXXIII : Teneurs des eaux de la seconde usine textile à la date du 17/08/1995.

Analyses	Regard avant décantation	Regard après décantation	Normes
Température (°C)	34,5	37,4	<40
pH	12,2	12	5,5-8,8
MES (mg/l)	18	25	<30
DCO (mg/l)	360	710	<120
DBO ₅ (mg/l)	120	250	80
Ammoniaque (mg/l)	12,5	14,4	-
Hydrocarbures (mg/l)	traces	traces	<20
NTK (mg/l)	16,8	28	50
Phosphate (mg/l)	1,3	3,1	10
Trichloro (mg/l)	5,2	0	-

Concernant la première série d'échantillonnage, les points de prélèvement ont été choisis en fonction des différents rejets dont les éléments de pollution sont difficiles à situer à partir du collecteur général. Les températures élevées observées sont celles des eaux recueillies à la sortie des chaudières. Elles baissent considérablement avant le rejet des eaux dans le collecteur général. Les mesures de la DCO et de la DBO₅ montrent que les eaux sont polluées et doivent être traitées avant le collecteur général. Les effluents rejetés sont fortement colorés. Selon les normes en vigueur, les eaux usées ne doivent pas provoquer une

coloration visible dans le milieu récepteur comme c'est le cas ici. Une décoloration est nécessaire compte tenu du débit journalier évalué à 100 m³/jour.

Pour ce qui est de la seconde série d'échantillonnage, les résultats des analyses montrent que tous les paramètres sont conformes aux normes en vigueur, à l'exception des pH qui sont fortement basiques. Une neutralisation est par conséquent nécessaire avant le rejet.

On remarque que des paramètres ont des teneurs relativement plus élevées dans le regard après décantation. Ceci peut être attribué au phénomène d'accumulation dans le dernier regard.

γ) Industries alimentaires.

Dans cette catégorie, nous pouvons citer les usines telles que SAPLED, SODESUCRE, SOLIBRA,... Les résultats obtenus sont regroupés respectivement dans les tableaux XXXIV, XXXV et XXXVI. Ils correspondent à trois usines de la catégorie.

**Tableau XXXIV : Teneurs des eaux usées de la série
du 20/05/1995 (Industrie alimentaire).**

Analyses	Eau de lavage	Eau de l'usine	Eau dans le bassin de sédimentation	Normes
pH	11,8	9,6	9,9	5,5-8,5
Température (°C)	35,8	13,1	23,8	<40
MES (mg/l)	400	600	1200	<30
Azote total (mg/l)	182	134	805	-
Ammonium (mg/l)	47	29	130	-
Nitrite (mg/l)	0,02	2,3	0,1	<10
Nitrate (mg/l)	71,24	11,97	8,79	<30
Huile et graisse (mg/l)	18,5	26	110	<30
DCO (mg/l)	5200	6300	25000	<120
DBO ₅ (mg/l)	1800	2400	11500	<80

S'agissant de la première série de mesures, les pH relevés sont supérieurs aux valeurs autorisées. Afin de les ramener dans la plage de pH autorisée, il est bon de neutraliser ces eaux avant qu'elles n'atteignent le collecteur du réseau urbain. L'usine dispose d'un bassin de sédimentation. Les mesures des MES, de la DCO et de la DBO₅ montrent que les eaux sont polluées et très chargées surtout dans le bassin de

sédimentation. Les quantités d'huile et de graisse rejetées sont importantes.

Pour ce qui est de l'usine dont les résultats sont regroupés dans le tableau XXXV, les valeurs des paramètres sont en général conformes aux normes en vigueur. Les valeurs extrêmement élevées des échantillons 1 et 2 suggèrent un caractère accidentel de cette pollution. Ces eaux rejetées sont fortement polluées. Elles doivent par conséquent subir un traitement approprié permettant de séparer les matières en suspension.

Tableau XXXV : Teneurs des eaux usées de la série du 23/01/1996 (Industrie alimentaire).

Echantillons \ Analyses	1	2	3	4	5	6	7	8	Normes
pH	4,27	4,32	7,48	7,40	6,85	6,90	7,55	7,42	5.5-8.5
MES (mg/l)	7004	9966	26	22	18	12	14	9	30-40
DCO (Mg/l)	270000	420000	350	70	45	50	40	40	120-150
DBO ₅ (mg/l)	151200	243600	140	42	25	29	24	26	40-80
NTK (mg/l)	3290	3325	9,8	8,4	5,6	8,4	8,4	7	50
Phosphore (mg/l)	154,7	164,7	11,2	4,93	7,45	7,15	8,25	5,5	-
Nitrate (mg/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	30
Sodium (mg/l)	347	430	6,72	6,8	7,4	7,4	5,3	5,2	-
Potassium (mg/l)	7200	8150	2,7	2,8	3,9	3,9	4,6	3,75	-

Tableau XXXVI : Teneurs des eaux usées à la date du 12/10/1995 (Industrie alimentaire).

Echantillons \ Analyses	Températures(°C)	pH	MES (mg/l)	DCO (mg/l)	DBO ₅ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)
1	40,6	11,3	642	1530	920	14,4
2	40,2	11,7	18	1260	760	18
3	39,1	11,8	126	1300	780	14,4
4	38,2	11,8	44	9600	5800	18
5	26,9	6	96	1300	780	10,8
6	33	11,8	52	1020	610	14,4
7	29,1	10,1	10	3950	2400	14,4
8	35,8	11,6	80	1230	740	10,8
9	34	11,7	92	2080	1250	10,8
10	40,1	11,6	29	2000	1200	10,8
Normes	<40	5,5-8,5	<30	<120	80	-

Concernant la troisième série de mesures, les échantillons ont été prélevés à différents instants de la journée. Les valeurs des paramètres tels que le pH, la DCO et la DBO₅ montrent que les eaux rejetées ne sont pas conformes aux normes en vigueur. Toutefois, les valeurs de températures sont acceptables. Il est donc conseillé de traiter ces eaux avant rejet.

δ) Industries d'élevage.

Comme industries d'élevage, nous avons retenu la société COQIVOIRE sise à Abobo. Les résultats sont consignés dans le tableau XXXVII. Les valeurs élevées des paramètres tels que la DCO et la DBO₅ indiquent une pollution importante. Pour réduire les quantités de matières en suspension constituées pour l'essentiel de plumes et de parties non consommables, des grilles successives de différentes mailles sont disposées dans le canal d'écoulement des eaux usées. Toutefois, les valeurs non conformes aux normes en vigueur attestent que ce traitement n'est pas suffisant. Il pourrait être amélioré en utilisant des bassins de sédimentation.

Tableau XXXVII : Teneurs des eaux usées de COQIVOIRE (25/07/1995).

Analyses	Echantillon 1	Echantillon 2	Normes
Température (mg/l)	26,7	27,5	<40
pH	6,7	6,9	5,5-8,5
MES (mg/l)	600	400	30
DCO (mg/l)	27000	1400	120
DBO ₅ (mg/l)	18000	600	80
Ammoniaque (mg/l)	49	109	-
NTK (mg/l)	156,8	213,9	50
Phosphore total (mg/l)	1	3,3	-
Nitrates (mg/l)	3	10	30

ε) Industries de cosmétiques.

Nous nous sommes intéressés dans cette catégorie aux établissements tels que A. J. SEWARD, COLGATE-PALMOLIVE,... Nous présentons respectivement dans les tableaux XXXVIII et XXXIX, quelques résultats obtenus pour deux séries d'échantillons.

Les résultats des analyses sur une série d'échantillons montrent que les valeurs des MES des eaux usées rejetées sont élevées. Il en est de même pour les valeurs des paramètres DCO et DBO correspondantes. Tous les autres paramètres ont des valeurs conformes aux normes en vigueur.

**Tableau XXXVIII : Teneurs des eaux usées du 22/08/1995
(Industrie cosmétique).**

Analyses	Eau de fabrication	Eau de lavage	Eau de rejet	Normes
Température (°C)	29,4	27,9	28,4	<40
pH	7,3	7,8	7,4	5,5-8,5
MES (mg/l)	3,2	30,4	1544	<30
DCO (mg/l)	13	746	2515	120
DBO ₅ (mg/l)	4	300	1400	80
Huiles et graisses (mg/l)	0	400	200	<30
Hydrocarbures (mg/l)	5,2	8,5	5,6	<20

**Tableau XXXIX : Teneurs des eaux usées du 14/07/1995
(Industrie cosmétique).**

Analyses	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6	Normes
Température (°C)	28,9	28,4	27,7	28,6	26,5	26,5	<40
pH	7,3	7	6	8,3	11,5	10,1	5,5-8,5
MES (mg/l)	8200	800	400	170	200	3600	<30
DCO (mg/l)	21400	6000	13000	240	300	4800	120
DBO ₅ (mg/l)	15000	1900	8000	80	210	2700	80
Hydrocarbures (mg/l)	29,1	23,2	19	23,2	4,2	20	<20

Concernant la deuxième série d'échantillons issus d'une autre usine, les valeurs des températures et des hydrocarbures sont conformes aux normes en vigueur. Les valeurs faibles de pH obtenues aux points 1, 2, 3, et 4 s'expliqueraient par le fait que l'usine n'était pas en pleine activité lors des prélèvements. Le pH élevé au point 6 indique un traitement insuffisant avant le rejet dans le collecteur général. Les valeurs des MES, DCO et DBO₅ indiquent une pollution élevée.

↳ Industries de traitement de latex.

Dans cette catégorie, il s'agit essentiellement d'usines SAPH. La société SAPH dispose de trois usines à savoir Ousrou, Toupah et Bongo. Nous présentons dans le tableau XXXX les résultats d'analyse des eaux usées de ces usines.

Les valeurs des températures, des pH et des hydrocarbures sont conformes aux normes en vigueur. Les usines disposent de bassin de sédimentation et comme le montrent les résultats, ils réduisent de façon notable les matières en suspension (MES). Toutefois, ces résultats devraient être améliorés en augmentant par exemple la durée de

décantation. Les valeurs de la DCO et de la DBO₅ indiquent une pollution élevée.

Tableau XXXX : Teneurs des eaux usées des usines SAPH.

Analyses	Ousrou (06/07/1995)	Bongo (06/07/1995)	Toupah (11/07/1995)	Normes
Température (°C)	27,3	27	26,9	<40
pH	5,1	6	7,4	5,5-8,5
MES (mg/l)	80	105	200	<30
DCO (mg/l)	2500	5495	1900	120
DBO ₅ (mg/l)	1150	2010	750	80
Ammoniaque (mg/l)	125,3	218	108,1	-
NTK (mg/l)	155	700	158,4	-
Phosphore total (mg/l)	3,7	3,05	1,7	-
Hydrocarbures (mg/l)	<20	<20	<20	<20
Nitrates (mg/l)	1,8	0,3	0	-

c) Conclusion.

Les valeurs de la température, du pH, des hydrocarbures et des nitrites sont en général conformes aux normes en vigueur. Pour ce qui est des paramètres tels que les MES, la DCO, la DBO₅ et les NTK les normes ne sont pas respectées. Ce qui suggère une pollution des eaux usées. Elles doivent par conséquent subir des traitements appropriés avant rejet.

Dans les pays en voie de développement en général et en Côte-d'Ivoire en particulier, la pollution est de nature organique. Elle se répartit par secteur d'activité comme indiqué dans le tableau XXXXI.

Tableau XXXXI : Pollution organique, exprimée en DCO, par secteur d'activité [82].

Secteur d'activité	Pourcentage de pollution (%)
Huilerie de palme	66
Sucreries	13
Textiles	5
Fabrication de café soluble	4
Brasseries	3
autres	6

Concernant les établissements d'Abidjan, ils recouvrent divers secteurs d'activité et sont extrêmement variés. La lagune Ebré est le principal milieu récepteur d'eaux usées. Son état est donc lié au fait que les effluents y sont drainés sans traitement préalable. Néanmoins, des usines font des efforts d'assainissement puisqu'elles disposent de station

de traitement d'eaux usées. On estime à 80% les établissements d'Abidjan qui ont des stations de traitement d'eaux usées [82]. On peut donc penser à une insuffisance de rendement des méthodes de traitement mises en place.

Pour ce qui est des usines de l'intérieur, il s'agit essentiellement d'établissements agro-alimentaires. On compte généralement dans ce cas sur la dégradation naturelle des rejets.

Au total, les résultats des eaux usées des 10 établissements que nous avons étudiés sont résumés sur les figures 47 et 48. Ces figures représentent en pourcentage des normes les différents paramètres analysés (ex : Pour une température autorisée de 40°C, la plage de température comprise entre 59,5% et 113,75%, s'étend donc de 23,8°C à 45,5°C). Nous remarquons que pour des paramètres tels le pH et la température, les normes autorisées sont pratiquement respectées. Il apparaît par ailleurs à l'analyse de ces figures, que les valeurs de la DBO₅, des MES et notamment de la DCO sont très élevées. Cela confirme le fait que la pollution soit principalement de nature organique. Il est donc indispensable de décharger les eaux avant rejet par des techniques de floculation et de traitement des boues appropriées.

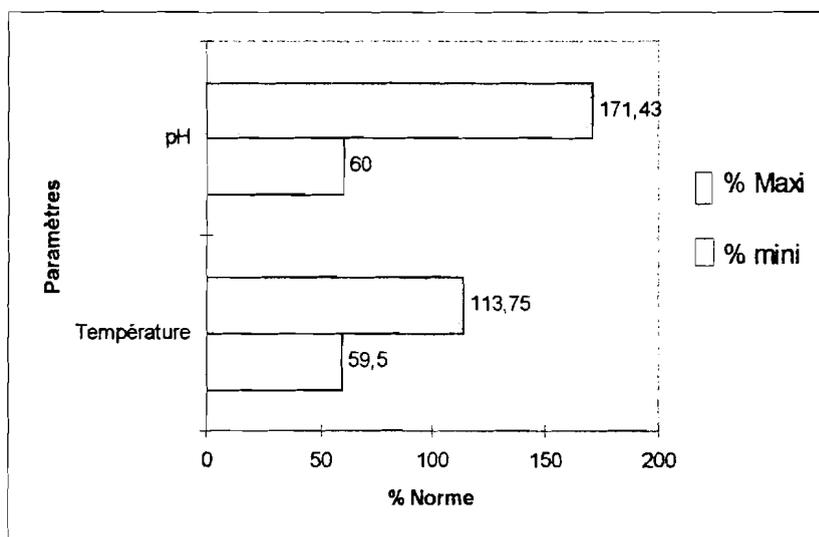


Figure 47 : Plages de température et de pH représentées en pourcentage de la norme autorisée (100% norme de température = 40°C et 100% norme de pH = 7).

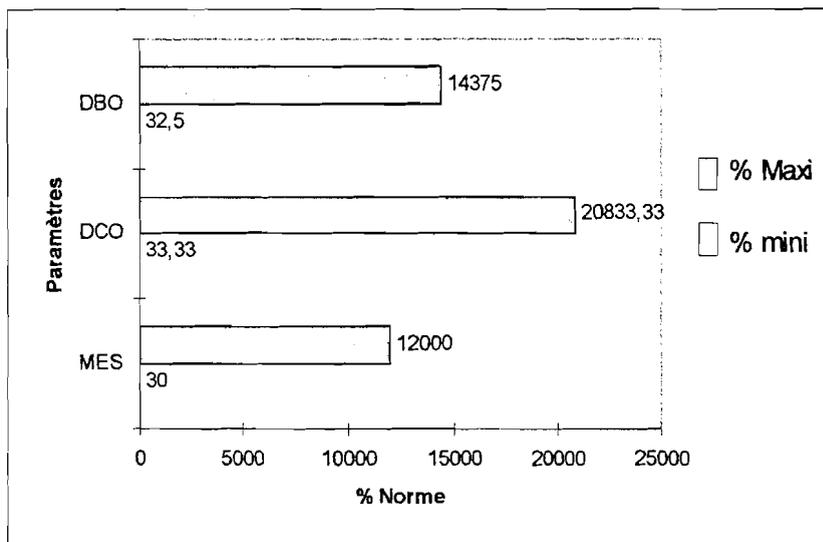


Figure 48 : Plages de DBO₅, de DCO et des MES représentées en pourcentage de la norme autorisée (100% norme DBO₅= 80 mg/l, 100% norme DCO = 120 mg/l, 100% norme MES = 30 mg/l).

CONCLUSION

L'étude que nous avons menée dans ce travail a porté sur l'analyse des eaux en amont et aval de quelques usines de Côte-d'Ivoire.

Concernant les eaux en amont l'étude a particulièrement porté sur l'analyse des halogénures en milieu sulfurique. Il s'agit de tracer les courbes de réponse relatives aux électrodes spécifiques des ions fluorures, chlorures, bromures et iodures en présence d'acide sulfurique pris comme électrolyte support pour fixer la force ionique. C'est ainsi que le tracé des caractéristiques potentiel - temps a permis de montrer que les temps de réponse, même en solution agitée sont relativement longs ; ils sont de trois minutes environ. Les courbes de réponse représentant la variation du potentiel d'électrode en fonction du logarithme de la concentration en halogénures sont des droites. La détermination des concentrations des eaux à doser, par interpolation est donc facile à réaliser. Le facteur de Nernst déduit des courbes de réponse est assez proche de la valeur attendue.

La méthode que nous avons ainsi mise au point a permis de doser les halogénures dans les eaux de ville notamment, avec une précision satisfaisante si on se réfère à d'autres études.

L'étude des eaux en aval des installations industrielles a permis de voir si les eaux usées rejetées sont suffisamment traitées ou polluantes comparativement aux eaux d'appoint pour lesquelles d'autres paramètres ont été analysés en plus des halogénures. Différentes études de la lagune Ebrié suggèrent que la pollution de cette eau soit en partie due aux rejets des usines de la ville d'Abidjan. Notre étude sur quelques rejets industriels de la zone d'Abidjan montre à travers des paramètres tels que les matières en suspension (MES), la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène (DBO), que les eaux rejetées sont insuffisamment traitées ou ne le sont pas du tout. Il en est de même pour les eaux usées des usines de l'intérieur de la Côte-d'Ivoire

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - P. PESSON
La pollution des eaux continentales, (1976), Gauthiers-Villars,
p. 17-19-197.
- [2] - G. M. FAIR et J. M. GEYER
Water and wastewater Engineering, (1954), 2, chap. 19, p.23-19.
- [3] - Statistisches Jahrbuch Dritte Welt, (1992).
- [4] - F. HAUPT, H. R. STOLL, J. F. GUILLOTTE et J. P. GUILLOTTE
Gestion des déchets industriels et dangereux, GREA. AO, banque
Mondiale (1996).
- [5] - J. R. DURAND et M. SKUBICH
Les lagunes ivoiriennes, Aquaculture, (1982), 27, p.211-250.
- [6] - P. DUFOUR
Les frontières naturelles et humaines du système lagunaire Ebrié.
Incidences sur l'hydroclimat, hydrobiologica, (1982), 94, p. 120-
150.
- [7] - F. VALET
Le régime de la lagune Ebrié, (1978), O. R. S. T. O. M., Côte-
d'Ivoire.
- [8] - Revue de l'institut français du pétrole
Etude sédimentologique du système lagunaire d'Abidjan
(1955), 10, n°5, (Côte-d'Ivoire), p. 319-334.
- [9] - P. B RAMANY.
Le système lagunaire Ebrié en Côte-d'Ivoire : fonctionnement
hydrodynamique et salinité, Thèse de Doctorat - Ingénieur (1979),
I.N.P, Toulouse.

- [10] - J. R.DURAND et J. M.CHANTRAINE.
L'environnement climatique des lagunes ivoiriennes,
Revue d'hydrobiologie tropicale, (1982), 15, n°2, p. 85 - 113.
- [11] - L. LEMASSON et al
Matière organique particulaire et biomasse dans une lagune
tropicale, Revue d'hydrobiologie tropicale, (1981), 14, n°3, p. 191 -
212.
- [12] - S. G. ZABI.
Répartition et abondance des espèces de la macrofaune benthique
de la lagune Ebrié, Côte-d'Ivoire, document scientifique du C.R.O.,
(1982), XII, n°1, Abidjan, P. 73 -96.
- [13] - S. GARCIAS.
Biologie et dynamique des populations de crevettes en Côte-d'Ivoire,
Thèse d'Université, (1976), Aix Marseille.
- [14] - P. RANCUREL
Les teredinidae (mollusques lamellibranches) dans les lagunes de
Côte-d'Ivoire, mém. O. R. S. T. O. M., (1971), 47, p. 1-231.
- [15] - J. DAGET et J. R. DURAND
Etude du peuplement de poissons d'un milieu saumâtre
poikilohalin : la baie de Cocody en Côte-d'Ivoire, cah. O. R. S. T. O.
M., série hydrobiol., (1982), 2, n°2, p.91-112.
- [16] - Ph. DUFOUR et M. SLEPOUKA
L'oxygène dissous en lagune Ebrié / influence de l'hydroclimat et
des pollution, Document scientifique du C. R. O., (1975), Abidjan,
VI, n°2, p. 75-118.
- [17] - M. RODRIGUEZ et J. RANCHER
Les oxydes dans l'atmosphère d'Abidjan. Pollution urbaine. Apport
naturels. Annales de l'Université d'Abidjan, (1983), Sciences série
C.
- [18] - Ministère de l'environnement
Etude de faisabilité - Réseau national d'observation, (1983).
- [19] - J. PAGES et CITEAU
La pollution bactérienne de la lagune et de la mer autour d'Abidjan,
document scientifique du centre de recherches océanographiques
(C. R. O.), (1979), Abidjan, 9, n°1, p. 43-50.

- [20] - J. PAGES, L. LEMASSON et Ph. DUFOUR
Eléments nutritif et production primaire dans les lagunes de Côte-d'Ivoire. Cycle annuel ; archives scientifiques C. R. O. , (1979), Abidjan, 5, n°1.
- [21] - J. PAGES, L. LEMASSON et Ph. DUFOUR
Pollution de la zone urbaine de la lagune Ebrié (Côte-d'Ivoire). Document scientifique C. R. O. (1980), Abidjan, XI, n°2, p. 79-107.
- [22] - M. MARCHAND et J. L. MARTIN
Détermination de la pollution chimique d'Abidjan par l'étude des sédiments (hydrocarbures, organochlorés, métaux). Etude de faisabilité du R. N. O. Côte-d'Ivoire. Pollution chimique. Doc. COB/CNEXO, (1983), Brest, 70 p.
- [23] - C. BONI, C. AZOKPOTA et Y. BOKRA
Annales de l'université d'Abidjan, Série Sciences et Techniques Tome XXII-A (1986-87), P. 155-173.
- [24] - E. A. KOUASSI, C. AZOKPOTA, et Y. BOKRA
Annales de l'université d'Abidjan, Série Sciences et Techniques Tome XXII-A (1986-87), p. 195-219.
- [25] - S. DJOUSSOU.
Etude de la demande chimique en oxygène et de l'oxygène dissous dans la lagune Ebrié, DEA, (1986), Université nationale de Côte-d'Ivoire.
- [26] - A. A. MOUSSIBAHOU.
Dosage de certains métaux par spectrométrie d'absorption atomique dans les eaux de la lagune Ebrié, DEA, (1986), Université nationale de Côte-d'Ivoire.
- [27] - A. DOLEGAL, D. DEVILLIERS et G. VILLARD
Analysis, (1982), 10, n°8, édit. Masson, p. 337-386, Paris
- [28] - S. H. LIN and C. F. PENG
Water Res., (1994), 28, p. 277-282.
- [29] - M. LANGENAUER, U. KRAHENBUHL, A. WYTTENBACH
Determination of fluorine and iodine in biological materials. Analytica chimica acta, (1993), 274, n°2, p. 253-256.
- [30] - M. J. CHRISTOPHERSEN, T. J. CARDWELL
Analytica Chimica Acta (1996), 323, p. 39-46.
- [31] - K. A. PHILIPS and C. J. RIX
Anal. Chem. (1981), 53, 2141.

- [32] - S. Y. TARASENKO
IZS. Sib. Otd. Akad.,Nauk. SSSR. Ser. Khim. Nauk., (1982), 2, 42.
- [33] - G. M. ALEKSANDROVA, L. Zh. BORISKOVA
Visn. Silskogospod. Nauk., (1981), 7, 73.
- [34] - H. F. HUGGUG, M. H. A. EL SALAM
Egypt J. Dairy, (1981), 9, 81.
- [35] - SOLEA TACUSSEL
Electrodes Spécifiques "Monobloc" à Eléments Sensibles
Polycristallins, agglomérés ou à Cristal mixte.
- [36] - W. NERNST
Z. Phys. Chem. (1906) 6, 210

Les études de DBO, DCO et MES notamment montrent que la plupart des rejets des dix établissements sur lesquels les analyses ont porté entraînent une pollution organique. Comme il s'agit en général d'établissement agro-alimentaire la dégradation des rejets se fait naturellement dans le temps.

Toutefois, des efforts sont à encourager pour réduire notablement l'importance de ces paramètres par la réalisation de bassins de décantation appropriés et un minimum de traitement chimique à la fois pour la floculation, l'élimination de germes et le respect des plages de pH recommandées.

- [46] - Z. HANANE
Thèse de Doctorat de 3^e Cycle, Institut National Polytechnique de Grenoble (1982).
- [47] - Z. HANANE G., PERERA et D. RAVAINÉ
Chimical sensors, Ed. T. Seiyama et Coll., Tokyo, Kodansha/Elsevier, (1983), P. 251.
- [48] - HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS
C. R. C. Press, Inc, 68th Edition, (1987-1988).
- [49] - P. ARNAUD
Cours de Chimie Physique 2^e Edition , 3^e tirage, p. 499, Dunod (1992).
- [50] - C. DESPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT, et J. L. SOUQUET
Electrochimie des solides, Presse universitaire de Grenoble, (1994).
- [51] - ION SELECTIVES ELECTRODES
Symposium Held at Matrafured, Hungary, Edited by E. Pungor (23-25 October 1972).
- [52] - J. O'M. BOCKRIS and A.K.N.REDDY.
Modern Electrochemistry, Vol-1, (1970), PLenum Press, New-York.
- [53] - M. POURBAIX
Atlas d'équilibres électrochimiques, (1963),.Ed. Gauthiers-Villas, Paris.
- [54] - Bulletin n°55
L'eau en Loire-Bretagne, les normes de qualité des eaux destinées à la consommation humaine (Juin 1995), 38-39.
- [55] - E. A. KOUASSI, C. AZOKPOTA, et Y. BOKRA
Annales de l'université d'Abidjan, Série Sciences et Techniques Tome XXII-A (1986-87), p. 195-219.
- [56] - J. GUILHEM, B. ALDEBERT, J. P. BONDY, M. H. STOLTZ, et P. LEROY
Eau, le moniteur des travaux publics et du bat., (1993), n°4675, p. 57-78.
- [57] - Recueil de normes françaises
eaux, méthodes d'essais (1986)

- [58] - MP Fotometer AL. 25.
Mode d'emploi.
- [59] - J. RODIER
Analyse de l'eau, (1984), 6^e édition, Dunod, 872-890.
- [60] - A. TROKOUREY et Y. BOKRA
Annales de Sciences Exactes (UNCI), (1990-91), Tomes XXIV-A,
p. 49-74.
- [61] - J. BIEMI
Contribution à l'étude géologique, hydrogéologique et télédétection
des bassins versants subsahéliens du socle précambrien d'Afrique
de l'Ouest. Thèse de Doctorat d'état en sciences naturelles,
Université Nationale de Côte-d'Ivoire, (1992).
- [62] - D. PIRTZ, A. G. STRASSBURGER and R. C. MIELENZ
Journal of the Power Division, Proceedings of the American Society
of Civil Engineers, Vol. 1, P 01, (1970), pp. 23-38.
- [63] - 2nd Proceeding of the international conferences on AAR
Reykjavik 1975, Iceland Building Research Institute (1975).
Keldnaholt, Reykjavik, Iceland, Symposium16, p. 270.
- [64] - L. H. COOMBES
3th International conference on AAR, London, (1976), pp. 357-370.
- [65] - J. E. Mc DONALD and K. L. CAMPBELL
An Investigation of Concrete Waterways Experiment Station,
Miscellaneous Paper C-77-5, (June 1977).
- [66] - D. PALMER
4th Int. Conf. On AAR, Purdue University, West Lafayette, (June
1978), 285-298.
- [67] - A. D. BUCK and K. MATHER
Proceedings of the 4th Int. Conf. on AAR, Purdue University, West
Lafayette, USA, (1978), pp. 73-86.
- [68] - L. S. DENT GLASSER and N. KATAOKA
Cement and Concrete Research, Vol. 11, (1981), pp. 1-9.
- [69] - L. S. DENT GLASSER and N. KATAOKA
5th Int. Conf. on AAR, Capetown, S. 252/23, (1981).
- [70] - N. THAULOW
6th Int. Conf. on AAR, Copenhagen, (1983), pp. 471-477.

- [71] - W. E. POWRIE
7th Int. Conf. on AAR, Ottawa, (1986).
- [72] - Standard Test Method for Potential Alkali Reaction of Carbonate Rocks for Concrete Aggregates, ASTM 586-69, (1986).
- [73] - H. C. VISVESVARAYA, C. RAJKUMAR and A. K. MULLICK
7th Int. Conf. on AAR, Ottawa, (1986), pp. 188-193.
- [74] - G. P. SIMS and D. E. EVANS
Proc. Instr. Civ. Engrs. Part 1, 84, (Dec. 1988), pp. 1213-1235.
- [75] - A. SHAYAN, R. G. DIGGINS, I. IVANUSEC and P. L. WESTGATE
Cement concrete Research, Vol. 18, (1988), pp. 843-851.
- [76] - 8th Proceeding of the Int. Conf. on AAR Kyoto 1989
The society of Materials Science, (1989), Kyoto 606, Japan, p. 885.
- [77] - Proceeding of Advanced Seminar on Alkali - Aggregate Reaction
The European Dimension, London, (1990), Queen Mary and Westfield college.
- [78] - Organisation Mondiale de la Santé.
Directives de qualités pour l'eau de boisson, volume 2, « Critères d'hygiène et documentation à l'appui », (1986), 250-258.
- [79] - G. P. HUSSON
Effet de paroi comme cause d'erreur en provenance des récipients d'échantillonnage en hydrologie analytique.
Thèse de Doctorat en pharmacie, (1976), Paris (France).
- [80] - A. TROKOUERY, E. H. S. BAMBA, K. P. GUEU et Y. A. BOKRA
Journal de la Société Ouest - Africaine de Chimie, (Avril 1996), n°1, P. 68-79.
- [81] - Service de l'inspection des installations classées (S.I.I.C),
Relevé du fichier du 2^e semestre, Abidjan, (1996).
- [82] - Service de l'inspection des installations classées (S.I.I.C),
Rapport d'activité, Abidjan, (1997).

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1. Zone de rejet en région urbaine d'Abidjan	9
Figure 2. Histogramme des concentrations moyennes de sulfate	10
Figure 3. Histogramme des concentrations moyennes de phosphate	10
Figure 4. Histogramme des concentrations moyennes de chlorure	11
Figure 5. Histogramme des concentrations moyennes de nitrate	11
Figure 6. Histogramme des concentrations moyennes de nitrite	12
Figure 7. Histogramme des concentrations moyennes de oxygène dissous	13
Figure 8. Histogramme des valeurs moyennes de la DCO	13
Figure 9. Histogramme des concentrations moyennes en cuivre	14
Figure 10. Histogramme des concentrations moyennes en zinc	14
Figure 11. Histogramme des concentrations moyennes en manganèse	14
Figure 12. Histogramme des concentrations moyennes en fer	15
Figure 13. Histogramme des concentration moyennes en chrome	15
Figure 14. Histogramme des concentrations moyennes plomb	15
Figure 15. Echange à chaque interface de la membrane entre les ions mobiles Y de la surface et les ions Y de la solution.	18
Figure 16. Echange ionique à l'interface membrane/solution à doser.	21
Figure 17. Courbe de réponse type d'une électrode sélective des ions halogénures.	22
Figure 18. Allure de la variation du coefficient d'activité avec la force ionique.	24
Figure 19. Variation du potentiel d'électrode en fonction de la concentration et de l'activité de l'halogénure.	24
Figure 20. Electrode spécifique "monobloc".	27
Figure 21. Schéma équivalent du pH-mètre.	28
Figure 22. Diagramme d'équilibres tension - pH du système iode - eau, 25°C. Les solutions renferment un atome - gramme d'iode par litre.	30
Figure 23. Diagramme d'équilibres tension - pH du système brome - eau, 25°C. Les solutions renferment un atome - gramme de brome par litre.	31
Figure 24. Diagramme d'équilibres tension - pH du système chlore - eau, 25°C. Les solutions renferment un atome - gramme de chlore par litre.	32
Figure 25. Diagramme d'équilibres tension - pH du système fluor - eau, 25°C. Les solutions renferment un atome - gramme de fluor par litre.	33
Figure 26. Schéma du dispositif expérimentale utilisé	35
Figure 27. Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 0,80 mg/l en ions bromures.	36
Figure 28. Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 8,0 mg/l en ions bromures.	36

Figure 29. Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 79,9 mg/l en ions bromures.	37
Figure 30. Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 799,1 mg/l en ions bromures.	37
Figure 31. Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 7990,9 mg/l en ions bromures.	38
Figure 32. Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 1,3 mg/l en ions iodures.	38
Figure 33. Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 12,7 mg/l en ions iodures.	39
Figure 34. Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 126,9 mg/l en ions iodures.	39
Figure 35. Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 1269,1 mg/l en ions iodures.	40
Figure 36. Variation à 26°C du potentiel de l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs du pH pour une concentration de 12690,4 mg/l en ions iodures.	40
Figure 37. Variation pour différentes concentrations en ions bromures du potentiel d'électrode avec le pH.	42
Figure 38. Variation à 26°C du potentiel d'électrode avec la force ionique pour les ions bromures	42
Figure 39. Variation du potentiel en fonction du logarithme de la concentration en ions halogénures	43
Figure 40. Spectrophotomètre Bioblock modèle AL 25.	60
Figure 41. Barcode aqalytic pour la détermination de la DCO (10 - 160 mg/).	60
Figure 42. Barcode aqalytic pour la détermination des matières en suspension (0 - 200 mg/).	61
Figure 43. Barcode aqalytic pour le dosage des ions nitrates (5 - 110 mg/).	61
Figure 44. Barcode aqalytic pour le dosage des ions ammonium (10 - 160 mg/).	62
Figure 45. Fissures dans la galerie d'un barrage.	72
Figure 46. Elargissement des fissures en cours d'évolution de l'alcali - réaction.	72
Figure 47. Plages de température et de pH représentées en pourcentage de la norme autorisée (100% norme température=40°C, 100% norme pH=7).	86
Figure 48. Plages de DBO ₅ , de DCO et des MES représentées en pourcentage de la norme autorisée (100% norme DBO ₅ =80 mg/l, 100% norme DCO=120 mg/l, 100% norme MES=30 mg/l).	87

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau I. Principaux polluants et leurs effets néfastes.	3
Tableau II. Production industrielle et émission de CO ₂ d'origine industrielle (en Afrique de l'Ouest) en milliers de tonnes.	4
Tableau III. Appréciation qualitative des effets de quelques substances sur les eaux de surface (X: Effet prononcé ; 0: Effet nul).	5
Tableau IV. Processus physico-chimiques de l'épuration des eaux résiduelles	6
Tableau V. Pollution oxydable à Abidjan (rejet par usine > 500 Kg/jour).	6
Tableau VI. Teneurs en quelques micropolluants métalliques de la lagune Ebrié	13
Tableau VII. Références des électrodes Tacussel.	16
Tableau VIII. Principales membranes utilisées pour la réalisation d'électrodes spécifiques.	19
Tableau IX. Produit de solubilité des membranes des électrodes d'halogénures utilisées.	19
Tableau X. Principaux produits utilisés.	29
Tableau XI. Récapitulatif des temps d'attente pour les différentes électrodes utilisées.	34
Tableau XII. Récapitulatif des valeurs stationnaires du potentiel d'électrode à différents pH et pour différentes concentrations en ions bromures et ions iodures.	41
Tableau XIII. Pentas des électrodes spécifiques utilisées.	42
Tableau XIV. Teneurs des eaux du réseau de la SODECI en halogénures.	45
Tableau XV. Récapitulatif des fluorures analysés dans différents milieux.	46
Tableau XVI. Récapitulatif des Chlorures analysés dans différents milieux.	48
Tableau XVII. Constantes de sélectivité K_{BrI} d'une électrode à membrane spécifique des ions bromures en présence des ions iodures.	51
Tableau XVIII. Constantes de sélectivité K_{ClI} d'une électrode à membrane spécifique des ions chlorures en présence des ions iodures.	51
Tableau XIX. Récapitulatif des conditions de dosage.	52
Tableau XX. Constituants pour un litre d'eau de dilution.	57
Tableau XXI. Réactifs spéciaux Aqualytic utilisés pour le dosage de quelques espèces.	63
Tableau XXII. Filtrés correspondant au dosage de quelques espèces chimiques.	64
Tableau XXIII. Paramètres physico-chimiques des eaux des régions de Man et de la Marahoué.	65
Tableau XXIV. Teneurs en quelques cations des eaux des forages des villages (V) SAPH.	66

Tableau XXV. Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine.	67
Tableau XXVI. Paramètres physico-chimiques de la retenue en amont et de la restitution en aval des eaux de l'aménagement hydroélectrique de Buyo.	68
Tableau XXVII. Paramètres physico-chimiques d'une galerie de drainage des eaux de l'aménagement hydroélectrique de Buyo.	71
Tableau XXVIII. Paramètres physico-chimiques des eaux courantes de Côte-d'Ivoire.	75
Tableau XXIX. Plages de variation paramètres physico-chimiques des eaux courantes de Côte-d'Ivoire.	77
Tableau XXX. Répartition territoriale des industries en Côte-d'Ivoire.	78
Tableau XXXI. Teneurs des eaux usées de la SIR (13/07/1995).	79
Tableau XXXII. Teneurs des eaux usées de la première usine textile à la date du 20/06/1995.	80
Tableau XXXIII. Teneurs des eaux usées de la seconde usine textile à la date du 17/08/1995.	80
Tableau XXXIV. Teneurs des eaux usées de la série du 20/05/1995 (Industrie alimentaire).	81
Tableau XXXV. Teneurs des eaux usées de la série du 23/01/1996 (Industrie alimentaire).	82
Tableau XXXVI. Teneurs des eaux usées à la date du 12/10/1995 (Industrie alimentaire).	82
Tableau XXXVII. Teneurs des eaux usées de COQIVOIRE (25/07/1995).	83
Tableau XXXVIII. Teneurs des eaux usées du 22/08/1995 (Industrie cosmétique).	84
Tableau XXXIX. Teneurs des eaux usées du 14/07/1995 (Industrie cosmétique).	84
Tableau XXXX. Teneurs des eaux usées des usines SAPH.	85
Tableau XXXXI. Pollution organique, exprimée en DCO, par secteur d'activité.	85

ANNEXES

ANNEXE I : Types de déchets produits par les installations classées [4].

Types d'industrie	Exemples	Déchets		
		Solides	Liquides	Gazeux
Spiritueux et autres	Brasseries, limonades, boissons alcooliques, jus de fruits et légumes.	Matières organiques biodégradables, emballage.	Alcalins inorganiques, eaux fortement chargées en matières organiques, H ₂ SO ₄ , HCl, H ₃ PO ₄ .	
Produits alimentaires	Laiterie	Matières organiques biodégradables.	Alcalins inorganiques, eaux fortement chargées en matières organiques.	Odeurs, gaz de la décomposition biologique.
	Abattoir	Matières organiques biodégradables, graisses, contaminées de germes pathogènes.	Eaux de lavage fortement chargées en matières organiques et contaminées de germes pathogènes.	Odeurs
	Torréfaction	-	-	Gaz rejetés
	Tabacs	Matières organiques	Eaux acides	-
	Pêche	Alcalins	Eaux de rinçage	Odeurs
	Huilerie	Matières organiques biodégradables	Eaux acides, alcalines.	-
	Complexes sucriers	Matières organiques biodégradables	Solvants organiques, eaux de lavage alcaline, eaux chargées de matières organiques.	-
	Conserves	Matières organiques biodégradables, déchets métalliques.	Eaux acides, alcalines.	Odeurs, gaz de la décomposition biologique.
Production d'énergie	Usine thermique, barrage hydraulique.	-	Hydrocarbures	CO, CO ₂ , NO _x .
Industrie de la pierre et de la terre	Gravières	Poussières inorganiques	-	-
	Cimenterie	Poussières	-	-
	Production de chaux	Poussières	Eaux alcalines de la fabrication de la chaux éteinte	Poussières inorganiques fines

ANNEXE I (suite)

Types d'industries	exemples	Déchets		
		Solides	Liquides	gazeux
Matières plastiques	Distribution de carburants mousses synthétiques, produits de PVC, polyéthylène, etc...	-	Acides, alcalins.	Poussières fines
		Matières plastiques	Eau de refroidissement polluée	Hydrocarbures volatiles, vapeurs de solvants chlorés.
Textiles, Cuir	Tannerie	Boues organiques sulfurées	Sulfures et sulfites de métaux alcalins, composés de chrome.	-
	Coton, vêtements, chaussures, buanderies, nettoyage à sec.	Matières biodégradables	Alcalins, détergents, hydrocarbures chlorés.	Odeurs, Hydrocarbures volatiles
Bois	Cellulose, papeterie	Boues de lignine	Hg, eaux chargées en matières organiques, phénols, hydrocarbures chlorés, fluorures.	-
	Construction, industrie du bois.	Déchets de bois	Hydrocarbures	Formaldéhydes, poussières fines (bois, abrasifs de peinture)
Santé	Hôpital, cliniques privées, laboratoires.	Cellulose contaminée microbiologiquement, emballages.	Alcools, esters, cétones, eaux contaminées.	-
Eau potable	Service des eaux	Boues de filtration, sels ferriques.	-	-
Evacuation des déchets	Station d'épuration	Boues d'épuration chargées de métaux lourds.	Eaux chargées en substances non biodégradables, nitrates, phosphates.	Produits de décomposition biologique (méthane, CO ₂).
	Décharge publique	-	liquide de percolation	Méthane, odeurs, H ₂ S.
	Incinération des déchets	Scories, poussières, cendres, déchets des filtres.	-	HCl, SO ₂ , NO _x , CO, composés organiques (dioxines, furanes)

ANNEXE I (suite)

Types d'industries	Exemples	Déchets		
		Solides	Liquides	Gazeux
	Produits pharmaceutiques	sels de métaux lourds	Hydrocarbures aromatiques polycycliques, hydrocarbures.	hydrocarbures volatiles
	Savonnerie, poudre à lessive.	-	Alcalins, acides.	-
Industrie pharmaceutique, cosmétique et chimique.	Produits phytosanitaires	-	Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Hydrocarbures chlorés, acides, alcalins, cyanures, huiles minérales.	-
	Insecticides	-	Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Hydrocarbures chlorés, acides, alcalins, cyanures, huiles minérales	-
	Peintures, vernies.	-	Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Hydrocarbures chlorés, acides, alcalins, cyanures, huiles minérales	-
Métallurgie	Fonderie, tôlerie, profilage.	Métaux lourds ou inflammables (Mg, Cu)	Hydrocarbures aromatiques	CO, SO ₂ , NO _x , poussière fine.
	Assemblage	-	Alcalins inorganiques, huiles et graisses.	-
	trempe	-	Sels de trempe, cyanures, hydrocarbures.	-
	Batteries et piles	Matières plastiques, Cd, Pb, Hg.	-	-
	Galvanisation	sels de cyanures, sels de métaux lourds.	Bains acides et chargés en métaux lourds, cyanures,...	Hydrogène
Minerais	Extraction de minerais	Déchets de métaux lourds sous forme de poussière ou de boue.	Cyanures	Mercure
Industrie pétrolière	Forages pétroliers	Additifs arsenic, benzol, phénols.	Liquides de forages acides, alcalins.	Hydrocarbures volatiles.
	Raffinerie, produits lubrifiants.	Métaux lourds (Pb), sulfures, goudron.	Hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures chlorés.	Hydrocarbures volatiles, NO _x .

INTRODUCTION : POURQUOI CE COURS ?

La Côte d'Ivoire a fait de la décentralisation un volet majeur de sa politique de développement. En effet, depuis 1980, les régimes qui se sont succédé à la tête du pays ont inscrit la décentralisation au premier rang de leur programme de gouvernement.

Les objectifs d'une telle politique agréée par tous sont multiples :

- 1 – rapprocher davantage l'administration des citoyens afin de mieux les encadrer ;
- 2 – créer des espaces de développement homogènes et aisément maîtrisable au plan de leur administration et leur promotion économique ;
- 3 – connaître et valoriser au mieux les ressources et les potentialités des différentes régions ;
- 4 – réduire les disparités régionales afin de promouvoir et renforcer l'unité nationale ;
- 5 – rompre avec l'image de l'Etat-Providence qui s'est forgée dans l'esprit de nombre d'Ivoiriens ayant connu la période faste du miracle ivoirien ;
- 6 – rechercher en conséquence l'initiative et la participation des populations à leur propre développement ;
- 7 – Mieux répondre aux aspirations et aux besoins des populations.

A ce jour, trois niveaux de collectivités territoriales décentralisées ont été créés:

- le premier niveau est la commune : 196 communes exercent sur le territoire ivoiriens ;
- le second niveau est le district : les villes d'Abidjan et de Yamoussoukro ont été érigées en districts autonomes gérés par des gouverneurs ;
- le troisième niveau est le département : les 58 départements du pays sont devenus depuis le 9 août 2001 des collectivités territoriales décentralisées dotées de la personnalité morale et de l'autonomie financière. Ils sont gérés par des conseils généraux.

D'autres niveaux sont prévus : il s'agit de la région et de la communauté rurale. Celles-ci sont appelées à voir le jour les années à venir dans le cadre de la décentralisation totale de l'administration territoriale du pays. Mais avant ces échéances, 19 régions administratives ont été créées dans le cadre de la déconcentration, dirigées par des préfets de régions nommés.

A l'heure où les populations sont invitées à se prendre en charge, à prendre en charge leur propre développement c'est à dire à prendre en charge le développement de leurs régions respectives, il apparaît nécessaire de faire connaître ces régions, de faire connaître leur personnalité de base aux étudiants qui en sont les futurs animateurs.

Un autre souci nous a également animé pour programmer ce cours. C'est celui de faire connaître la Côte d'Ivoire à ses habitants. Certes, il est bon de connaître le monde, notamment

RESUME

Le travail que nous avons réalisé montre que l'acide sulfurique peut être utilisé comme électrolyte support pour fixer la force ionique des eaux à analyser par électrode spécifique des halogénures. En se plaçant à pH 2, les ions fluorures, chlorures, et bromures de concentrations comprises entre 10^{-2} et 2.10^2 mg/l peuvent être dosés avec une bonne précision. Des eaux industrielles d'appoint ont été ainsi étudiées.

L'étude comparative des eaux industrielles en amont et en aval des installations classées à travers différents paramètres montre que la plupart des eaux rejetées sont fortement polluées. Il faut donc encourager à la fois les traitements physiques et chimiques pour réduire notablement les valeurs de MES, DCO et DBO notamment et ramener le pH à des valeurs conformes aux normes généralement admises.

MOTS CLES : Electrodes spécifiques - milieu sulfurique - halogénures - eaux industrielles - eaux usées - MES - DCO - DBO.