

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE OUTRE-MER
47, bld des Invalides
PARIS VII°

COTE DE CLASSEMENT n° 3734

OCEANOGRAPHIE PHYSIQUE

L'EAU DE LA RIVIERE BIA EN SAISON SECHE - COMPOSITION CHIMIQUE -
AGRESSIVITE

par

F. VARLET

IFAN - Abidjan
14-6-57

L'EAU DE LA RIVIERE BIA EN SAISON SECHE
COMPOSITION CHIMIQUE - AGRESSIVITE

I - RESULTATS D'ANALYSE

I) Une première série de mesures a été faite le 8 Février 1957, donc en période d'étiage, à l'emplacement du futur barrage. On a choisi trois parties nettement différentes du cours :

A : Section assez profonde (1,5m environ), courant insignifiant.

B : Section très peu profonde (0,3m environ), courant rapide, remous.

C'est une zone d'homogénéisation et d'aération.

C : Contrairement aux précédentes, cette partie ne correspond pas au cours principal. Il s'agit d'un petit bras mort, très peu profond (0,2m) encombré de débris végétaux, où l'eau stagne.

Tous les prélèvements ont été faits en surface.

TABLEAU I

	Prélèvement A	Prélèvement B	Prélèvement C
Température	{ 27°5 } (à 10h) { 29°0 } (à 12h)	27°0 (à 11h50)	29°0 (à 11h20)
pH (mesuré sur place)	6,80	6,75	6,30
{ Alcalinité de titration ou T A C	{ 0,51 milliéquiv./litre { ou 2,55 degrés français		
TA	0		
Calcium (en Ca)	{ 3mg/litre ou 0,15 { milliéquiv./litre		
Matières en solution	100 mg/litre		
Teneur en oxygène dissous	3,29 cc/litre	3,94 cc/litre	Dosage rendu impossible par des réactions parasites
% de saturation en oxygène	57 %	68 %	

a) En B, la diminution de température et de pH par rapport aux valeurs trouvées en A confirme qu'il se produit un mélange des différentes couches d'eau.

b) L'aération de l'eau se marque évidemment par une plus grande teneur en oxygène en B. On notera que l'eau de surface est cependant loin d'être saturée, même dans la zone aérée. Nous verrons plus loin que cette même eau est sursaturée, en gaz carbonique : biologiquement, cette opposition entre les concentrations des deux gaz est normale et s'accorde bien avec le caractère dystrophe (eau brune, à réaction acide, contenant peu de sels...) de la rivière. On trouve une confirmation du fait que l'aération est incomplète en B dans la valeur du pH qui reste acide. En effet, si l'aération était très poussée, l'excès de CO₂ contenu dans l'eau s'échapperait dans l'air, et (voir plus loin

.....:/

le pH deviendrait nettement alcalin.

Le Memento Technique de l'eau Degrémont indique (p.182) qu'une teneur minima en oxygène de 5 mg/l c'est-à-dire 3,5 cc/l semble indispensable à la formation d'une couche carbonatée protectrice sur les conduites métalliques. Le tableau I montre que cette concentration est tout juste atteinte dans le cas présent.

c) Les valeurs du pH et de l'alcalinité de titration (T A C des techniciens de l'eau), faibles toutes deux, sont typiques d'une eau agressive. L'analogie est grande avec, par exemple, les eaux du Congo Belge (cf Livre de l'Eau vol III, p.44 et suivantes).

D'une façon très grossière, on peut dire que notre eau, faiblement minéralisée et à pH acide, se rapproche de l'eau distillée qui, en équilibre avec le gaz carbonique atmosphérique, possède un pH égal à 5,7 et où tout le CO₂ est évidemment du CO₂ agressif.

Alors que T A C indique la quantité d'ions carbonates et bicarbonates, T A est relatif aux seuls ions carbonates. Comme ces ions ne peuvent se former que si le pH est au moins égal à 8,3, T A est nul pour l'eau examinée ici (et pour la plupart des eaux naturelles d'ailleurs).

d) Dans le petit bras mort où a été fait le prélèvement C, les conditions sont plutôt celles d'un marais et l'acidité est nettement plus forte qu'en A et B.

2) Quelques analyses complémentaires ont été faites sur un échantillon d'eau prélevé en Mars 1957 (toujours en étiage) dans la partie A du cours. Elles sont résumées dans le tableau 2

TABLEAU 2

pH (après quelques jours)	6,55
Résistivité électrique à 29°4	11.440 ohms/cm
Matières organiques (oxygène cédé par le permanganate en milieu acide)	8,4 mg d'oxygène pour 1 litre d'eau
Matières en suspension (sous réserve)	9 mg/litre
Chlorures exprimés en Cl	15 mg/litre
Silice en Si	7 mg/litre
Calcium en Ca (complexon)	4,2 mg/l ou 0,21 milliéquiv. ou 1 degré français
" " (photomètre de flamme)	4,15 mg/l, accord presque trop bon avec la valeur obtenue au complexon
Magnésium en Mg (complexon)	2,9 mg/l ou 0,24 milliéquiv. ou 1,2 degrés français
T H (titre hydrotimétrique total)	1 + 1,2 = 2,2 degrés français
Potassium en K	0,6 mg/litre
Sodium en Na	2,7 mg/litre
Phosphates en P	5 mg/m ³
Nitrates en N	163 mg/m ³
Nitrites en N	2mg/m ³ environ

composants secondaires

La baisse apparente du pH par rapport à la valeur de Février provient certainement du retard avec lequel il a été mesuré : l'acidification en quelques jours, ^{voire en} quelques heures, d'un échantillon d'eau sous les actions bactériennes est ~~un~~ un phénomène ^{assez} général.

La valeur assez élevée de la résistivité électrique confirme la faible minéralisation de l'eau.

La teneur en calcium est passée de 3 mg/l en Février à 4,2 mg/l il est difficile de dire à quel correspond cette variation. Quant au titre hydrotimétrique total, T H, qui dépasse à peine 2 degrés, il est extrêmement faible.

Le chiffre de 7 mg/l trouvé pour la Silice est l'ordre de grandeur habituel en basse Côte d'Ivoire. De même pour la quantité d'oxygène cédée par le permanganate.

Les faibles valeurs trouvées pour les Nitrates et Phosphates, les "sels nutritifs" de l'eau, montrent bien qu'il s'agit d'un milieu biologiquement pauvre. La très faible teneur en nitrites (tout juste mesurable) est l'indice du bon fonctionnement du pouvoir auto-épurateur de l'eau: s'il y avait trop de matières organiques ^{ajoutées}, les bactéries n'arriveraient pas à les transformer rapidement en Nitrates (stade ultime de la minéralisation) et il y aurait apparition de nitrites qui sont une des étapes de la minéralisation.

II APERCU SUR LES METHODES DE DOSAGE

pH : Colorimétrie à partir d'une gamme étalon nouvellement préparée au laboratoire . Précision absolue: ($\pm 0,01$ pH); la précision relative est meilleure ($\pm 0,05$ pH au moins). A noter qu'une mesure qui n'est pas faite tout de suite après le prélèvement n'a plus grande signification.

Résistivité électrique : Pont de mesure Philips alimenté sous 1000 périodes.

Matières organiques (attaque au permanganate acide): D'après "Standard Methods for the examination of water and Sewage"

Matières en solution : Evaporation d'un litre d'eau préalablement filtrée. Sèchage à 110° .

Alcalinité de titration (T A C) : Titrage en retour par la soude (avec un mélange d'indicateurs donnant un visage net à pH 5), après addition d'un volume connu d'une solution titrée d'acide chlorhydrique et ébullition pour chasser le gaz carbonique.

Calcium, Magnésium, T H : Titrage au complexon. Pour Mg, vérification au photomètre à flamme.

Potassium, Sodium : Photomètre à flamme.

Oxygène dissous : Méthode de Winkler avec la microtechnique de Nicro

Chlorures : Titrage par le nitrate d'argent.

Silice : Dosage colorimétrique au molybdate d'ammonium.

Nitrates : Dosage colorimétrique à la strychnine réduite.

Nitrites : Colorimétrie suivant réaction de GRIESS-ILOSVAY.

Phosphates: Colorimétrie par molybdate d'ammonium et réduction.

III - AGRESSIVITE - L'ACIDE CARBONIQUE ET SES SELS

La faible valeur de T A C, le pH acide, montrent qu'en est éloigné les conditions de précipitation du carbonate de calcium; l'eau sera donc agressive à l'égard du béton.

I) Le calcul de l'index de saturation selon Hoover - Langelier nécessite les valeurs suivantes, toutes tirées du tableau I.

Température: 27°C

pH : 6,80

Ca : 3 mg /l

Alcalinité totale en Co_3Ca , ~~vaut à dire~~ $0,51 \times 50 = 25,5$ mg/l

Matières en solution: 100 mg/l

Les abaques (Memento Degrémont p.182) donnent alors pour le pH de saturation ou pH d'équilibre :

$$\text{pH}_s = 9,5$$

...../

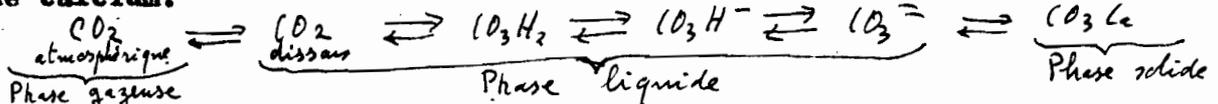
C'est à cette valeur qu'il faudrait porter le pH de l'eau considérée pour que le carbonate de calcium soit juste sur le point de se déposer.

La différence (index de saturation) :

pH de l'eau - pH saturation = 6,8 - 9,5 = - 2,7 constitue un repère de l'agressivité de l'eau. Une eau incrustante serait évidemment caractérisée par un index de saturation positif.

On obtiendrait un résultat analogue en utilisant la table de Tillmans (d'ailleurs moins exacte).

2) Il est plus instructif d'examiner la suite des équilibres chimiques qui conduisent à la précipitation ou à la dissolution du carbonate de calcium:



On peut admettre que notre eau constitue une solution suffisamment diluée (100mg/l de sels) pour qu'il soit permis de confondre l'activité des ions avec leur concentration, et on écrira (première dissociation de l'acide carbonique) :

$$(I) \quad \frac{(\text{CO}_3\text{H}^-)(\text{H}^+)}{(\text{CO}_2)} = K_1 \quad \text{constante apparente de dissociation (dépend de la température)}$$

Les symboles entre parenthèses représentent des concentrations en ions - grammes ou molécules - grammes par litre. Appliquons cette formule au calcul de (CO₂).

Les tables donnent K₁ = 0,372.10⁻⁶ à la température de 27°5.

De pH = 6,80, on déduit : (H⁺) = 0,158.10⁻⁶

Nous avons vu antérieurement qu'il n'y avait pas d'ions carbonates en solution (plus exactement leur concentration est négligeable devant celle des ions bicarbonates), puisqu'on avait T A = 0. Donc toute l'alcalinité de titration (T A C) provient des ions bicarbonates et on peut écrire (cf tableau I) :

$$(\text{CO}_3\text{H}^-) = 0,51. 10^{-3}$$

L'équation (I) donne alors :

$$(2) \quad (\text{CO}_2) = 0,217. 10^{-3} \text{ molécule-gramme/litre}$$

Telle est la quantité de gaz carbonique libre (dont une petite partie est d'ailleurs sous forme de CO₃H₂) en solution dans notre eau.

Si l'eau était en équilibre avec le gaz carbonique atmosphérique dont la pression partielle est 3.10⁻⁴ atmosphères, elle contiendrait 3.10⁻⁴. α molécules-grammes/litre de gaz carbonique, α étant le coefficient de solubilité moléculaire du gaz carbonique

$$\text{A } 27^\circ 5, \text{ on a : } \alpha = 0,0318$$

$$(3) \quad \text{Donc : } 3.10^{-4} \cdot \alpha = 0,0954. 10^{-4}$$

En comparant les valeurs (2) et (3), il apparaît que nous avons affaire à une eau très fortement sursaturée en CO_2 , puisqu'elle en contient presque 23 fois plus que ce qui correspondrait à l'équilibre avec l'atmosphère.

D'où provient ce CO_2 ? L'équation (I) nous le montre: quand le pH diminue (c'est à dire quand (H^+) augmente), les ions bicarbonates se transforment en CO_2 .

Il peut sembler étrange qu'une telle sursaturation persiste, mais la diffusion d'un gaz dans ou hors d'un liquide est toujours très lente.

3) Pour fixer les idées, calculons le pH d'une eau qui aurait même alcalinité que celle que nous venons d'étudier, mais qui serait en équilibre avec le gaz carbonique de l'atmosphère.

Dans la formule (I), nous remplaçons donc (CO_2) par la valeur (3), (CO_3H) restant égal à $0,51 \cdot 10^{-3}$. Il vient :

$$(\text{H}^+) = 0,695 \cdot 10^{-8}$$

d'où :

$$\text{pH} = 8,16$$

Un calcul plus exact montrerait que l'influence des ions $\text{CO}_3^{=}$, dont nous n'avons pas tenu compte, reste encore pratiquement négligeable à pH 8,16.

4) Calculons directement le pH de saturation ou pH d'équilibre que nous avons déjà déterminé à partir des abaques Hoover-Langelier.

Pour cela, nous considérerons la dissociation des ions bicarbonates en ions carbonates, qui conduit à l'équilibre :

$$\frac{(\text{CO}_3\text{H}^-)(\text{H}^+)}{(\text{CO}_3\text{H}^-)} = K_2 = 0,044 \cdot 10^{-9} \text{ à } 27^\circ\text{C}$$

Cette expression pourra nous donner (H^+) si nous déterminons (CO_3H^-)

Or, puisqu'au pH d'équilibre, le produit de solubilité du carbonate de calcium est tout juste atteint, nous pouvons écrire :

$$(\text{CO}_3^{=}) \cdot (\text{Ca}^{++}) = K = 5 \cdot 10^{-9}$$

(A noter qu'il règne une certaine incertitude dans la littérature sur la valeur exacte de K).

$$\text{D'après le tableau I, } (\text{Ca}) = \frac{3}{40 \times 1000} = 0,75 \cdot 10^{-4}$$

Donc :

$$(\text{CO}_3^{=}) = 6,67 \cdot 10^{-5}$$

Par ailleurs on a, d'une façon générale :

$$\text{Alcalinité de titration} = (\text{CO}_3\text{H}^-) + 2 (\text{CO}_3^{=})$$

En prenant toujours pour l'alcalinité la valeur du tableau I, on tire de l'égalité précédente :

$$(\text{CO}_3\text{H}^-) = 37,66 \cdot 10^{-5}$$

L'équation (4) donne alors :

$$(\text{H}^+) = 0,248 \cdot 10^{-9}$$

c'est à dire pH de saturation = 9,60

Cette valeur diffère de 0,1 pH de celle donnée par les abaques Hoover-Langelier: il n'y a pas lieu de s'en étonner, car la seule incertitude sur le produit de solubilité du carbonate de calcium justifierait des écarts supérieurs.

7

Comment rendre notre eau moins agressive ? A la lumière de ce qui précède, on retrouve les procédés bien connus du traitement des eaux :

a) Aération : Nous avons vu qu'une aération complète de l'eau, qui ferait cesser la sursaturation en gaz carbonique, augmenterait la valeur du pH jusque vers 8,16, le rapprochant donc beaucoup du pH de saturation.

b) Un procédé assez voisin consisterait à cultiver des organismes végétaux dans l'eau. Leur action photosynthétique conduirait à la décomposition d'une partie du CO_2 libre.

c) Augmenter la teneur en calcium pour que $(\text{CO}_3^{--})(\text{Ca}^{++})$ atteigne la valeur du produit de solubilité du carbonate de calcium.

d) Agir directement sur le pH. C'est ainsi que dans les chaudières où l'on utilise de l'eau adoucie, donc incapable de former une couche protectrice, la corrosion ne peut être évitée qu'en maintenant le pH supérieur à 9,5 (Memento Degrémont p.183).

En somme lorsqu'on ne peut aboutir au dépôt d'une couche de CO_3Ca , faute de Calcium on cherche à réduire au maximum le CO_2 libre en augmentant beaucoup le pH, tout le gaz carbonique est alors sous la forme CO_3H^- et CO_3^{--} .

*) Dans le tableau suivant, nous avons résumé les éléments du système gaz carbonique - carbonates pour les trois cas : eau dans la rivière, eau en équilibre avec le gaz carbonique de l'atmosphère, eau ayant atteint le pH de saturation, toujours pour une alcalinité égale à 0,51 milliéquivalent par litre.

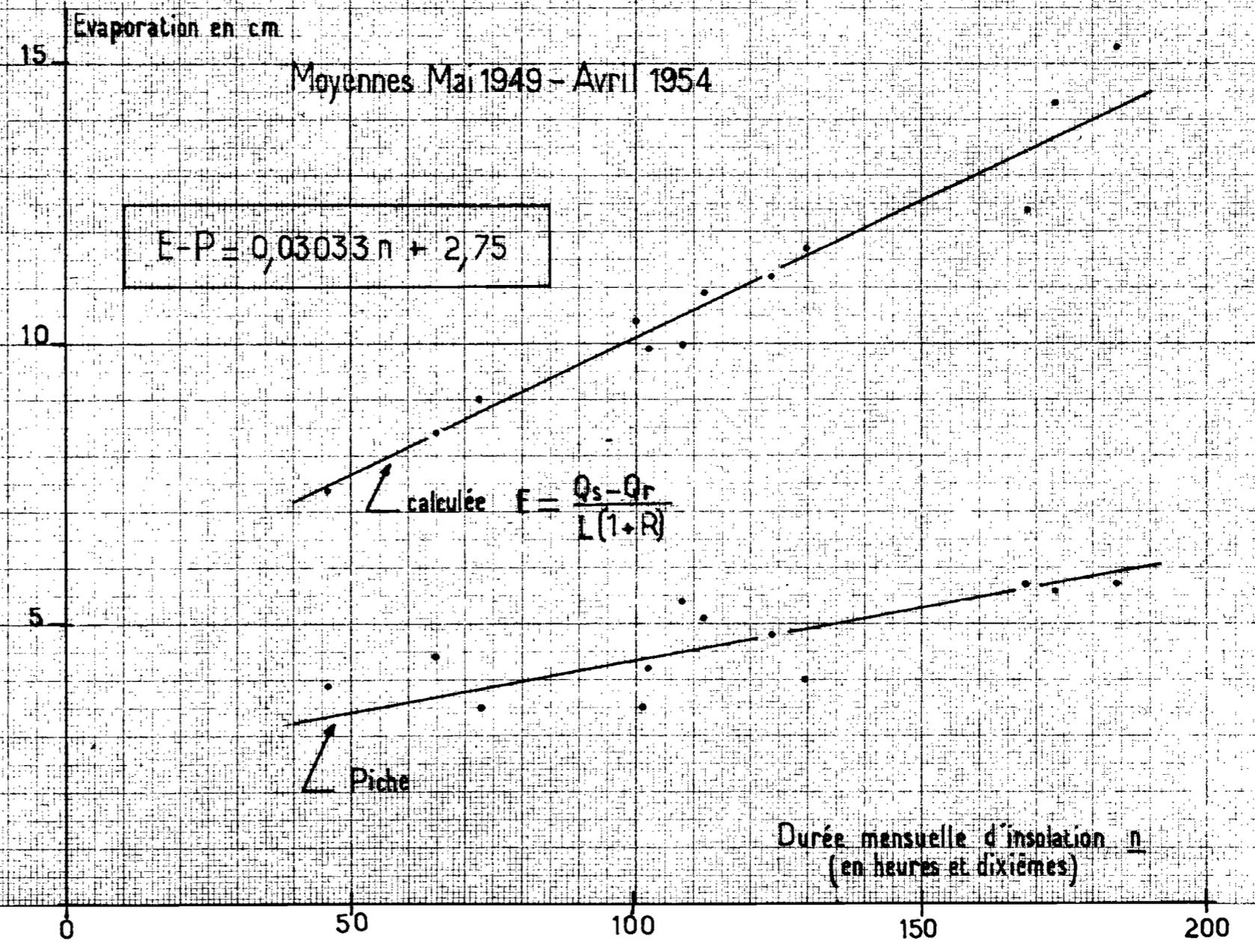
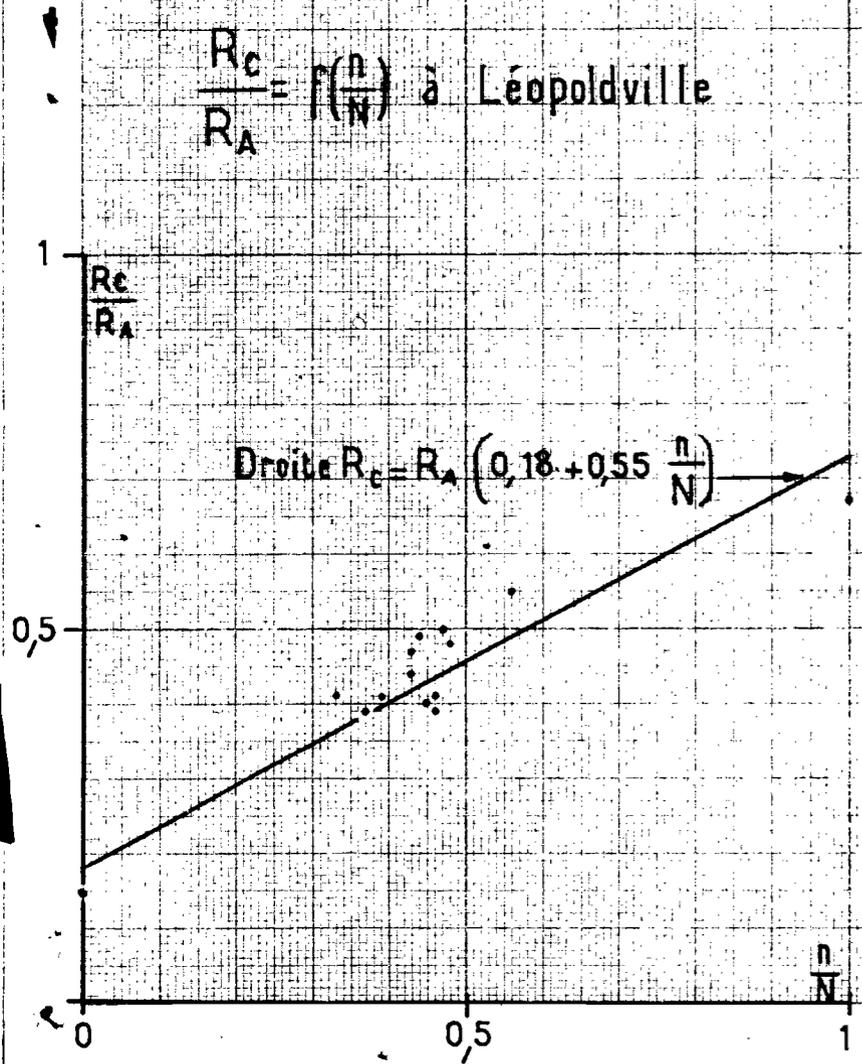
Toutes les valeurs concernant CO_2 sont en millimolécules par litre. 1 millimolécule vaut 44 mg de gaz carbonique.

TABLEAU- 3

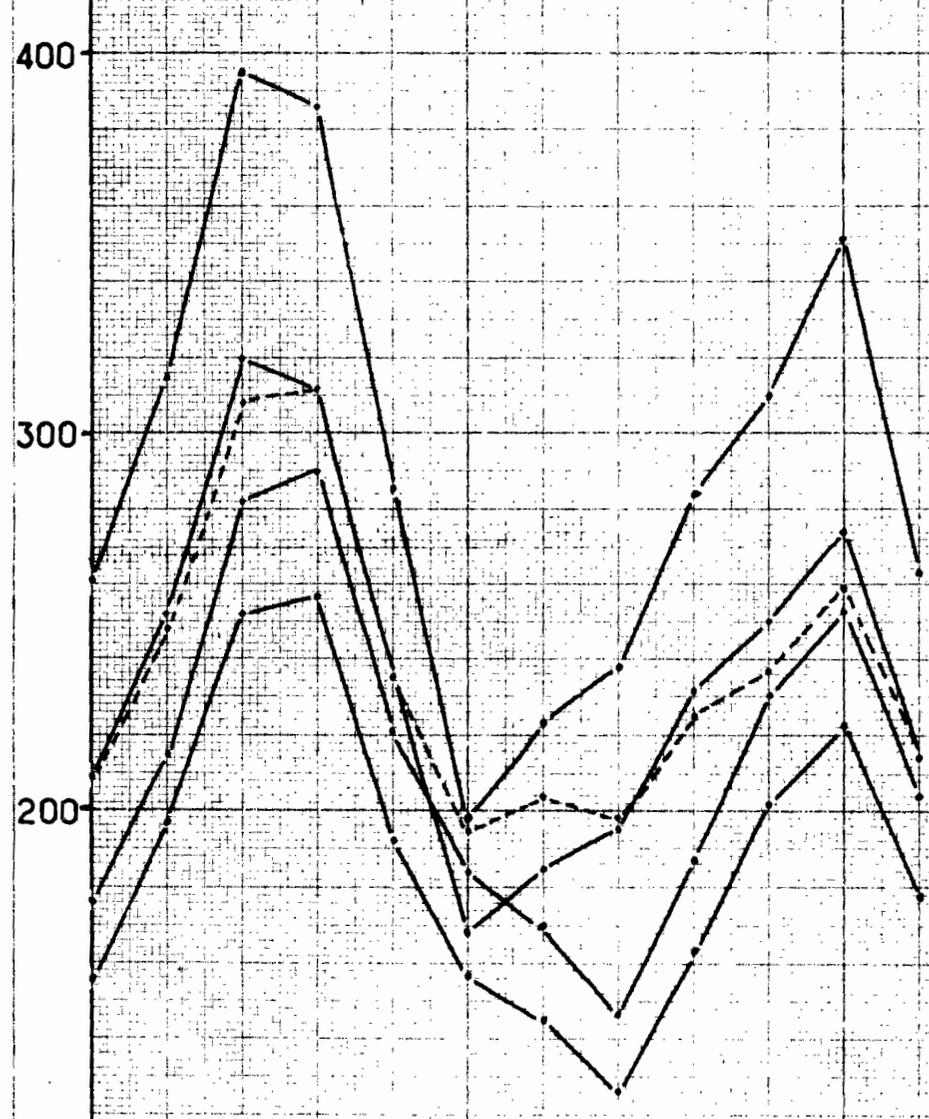
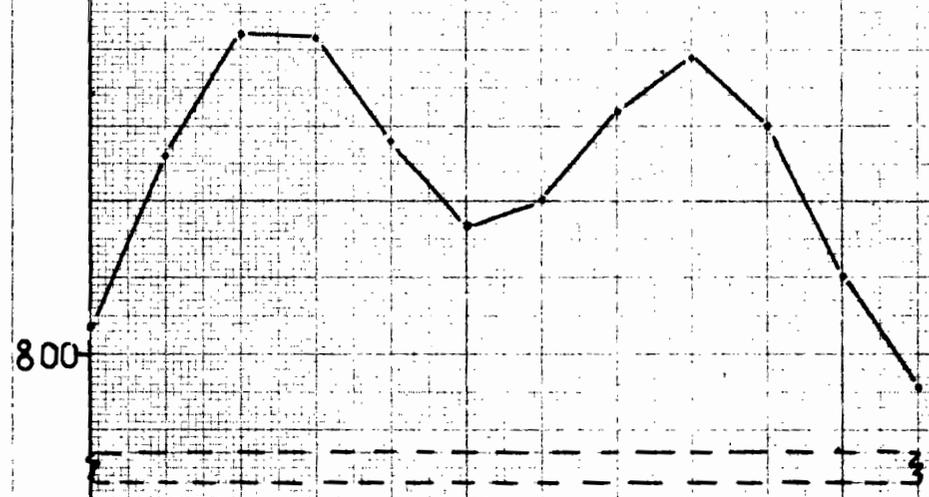
	Dans la rivière	En équilibre avec CO_2 atmosphère	Au point de saturation
pH	6,80	8,16	9,60
CO_2 libre	0,22	0,01	Négligeable
CO_2 des bicarbonates	0,51	0,51	0,337
CO_2 des carbonates	0	Négligeable	0,067
CO_2 total	0,73	0,52	0,444
CO_3Ca	Saturation non atteinte	Saturation non atteinte	Saturation

Abidjan le 14 Juin 1957

F. V A R L E T



900 cal/cm²/ jour

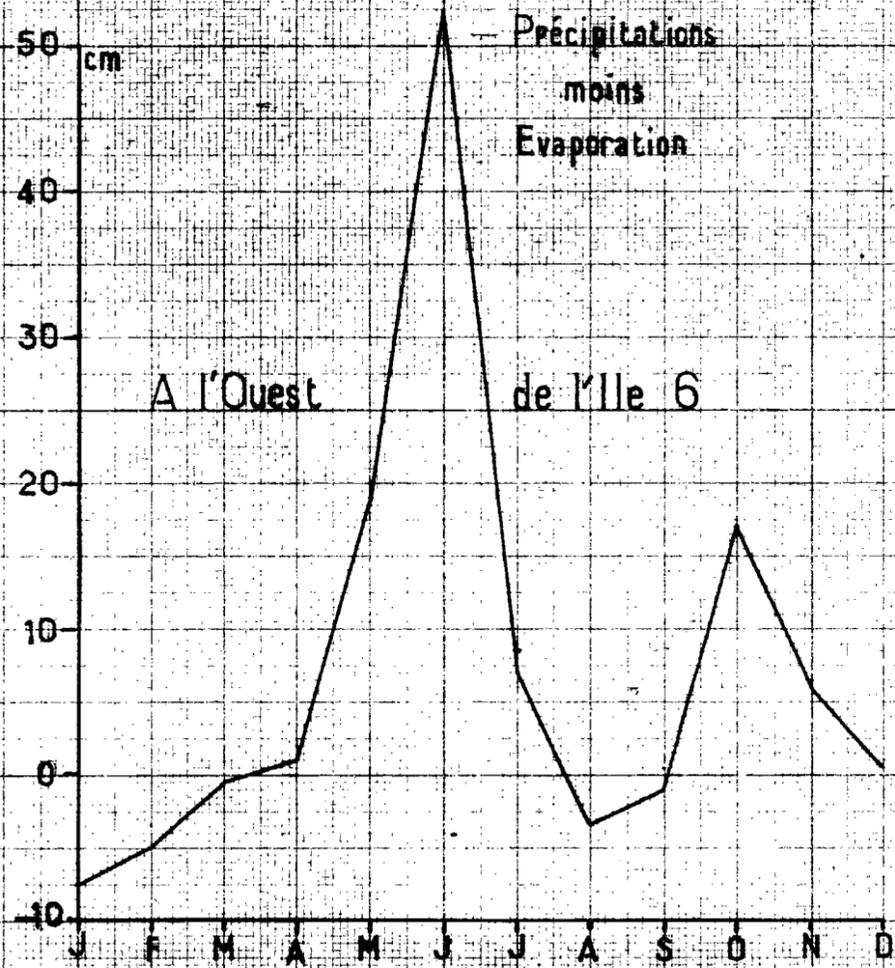
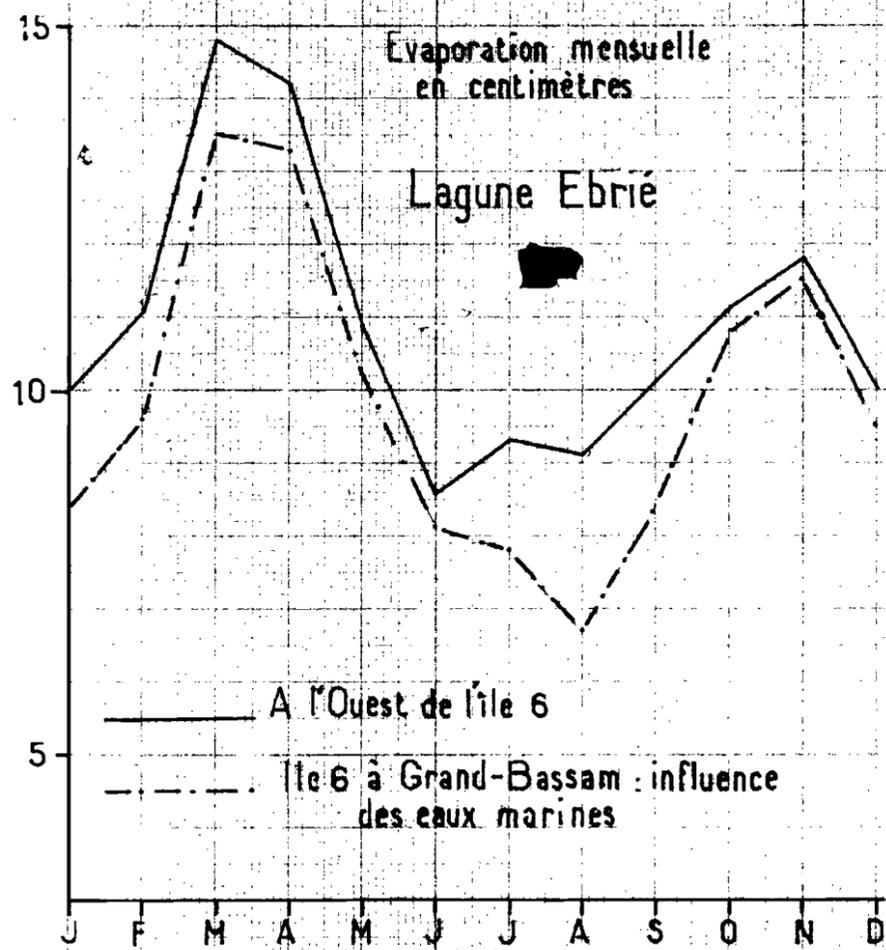


De haut en bas :

- RA
- Qs
- Qs - Qz
- Qs - Qz - Qt
- Qs - Qz - Qt - Qm
- $\frac{Qs - Qz - Qt - Qm}{1 + B} = Qe$

Bilan thermique à Abidj

J F M A M J J A S O N D



Les courbes "Ouest et Est de l'île 6" sont presque confondues à l'échelle du dessin