

Table des matières

Introduction :	1
Chapitre I :	2
Présentation du laboratoire QEE.....	2
1 Description :	2
2 Fiche signalétique du laboratoire QEE :	2
3 Activité :	3
4 Organigramme du laboratoire QEE :	3
Chapitre II :	4
Généralité sur les eaux.....	4
1 Eaux Naturelles :	4
1.1 Eaux souterraines :	4
1.2 Eaux de surface :	4
1.3 Eaux des mers et océans :	4
2 Eaux de consommation :	5
3 Eaux usées :	5
Chapitre III :	7
Les analyses physico-chimiques	7
1 Détermination du pH :	7
2 Détermination de la conductivité	7
3 Détermination de la turbidité :	7
4 Dosage des chlorures (méthode de Mohr) :	8
5 Détermination de la concentration totale en calcium et Magnésium (THT):	9
6 Dosage des matières en suspension – Méthode par filtration sur filtre en fibre de verre (MES):	11
7 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) :	12
8 Détermination de la demande biologique en oxygène (DBO5) :	13
Chapitre IV : Les sulfates	16

1	Généralité :.....	16
1.1	Définition :.....	16
1.2	Domaine d'application des sulfates :	16
1.3	L'influence des sulfates sur la santé :.....	16
1.4	L'influence des sulfates sur l'environnement :	17
2	Dosage des sulfates par méthode gravimétrique au chlorure de baryum :	17
3	Dosage des ions sulfates par la méthode néphélométrie :.....	18
	Chapitre V.....	21
	Introduction aux plans d'expériences :	21
	Chapitre VI.....	24
	Etude expérimentales	25
1	Problématique :.....	25
2	Objectif :	25
3	Démarche :	25
4	Réalisation des expériences :	25
5	Résultats :	27
6	Interprétation des résultats :	28
	Conclusion :	30
	Bibliographie	

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Organigramme du laboratoire QEE	3
Figure 2 : Logigramme du mode opératoire de dosage des chlorures	8
Figure 3 : Logigramme du mode opératoire de THT.....	9
Figure 4 : Logigramme du mode opératoire de la DCO.....	12
Figure 5 : Principe de spectroscopie UV visible	19
Figure 6 : Logigramme du mode opératoire de dosage des sulfates (M néphélométrie)	19
Figure 7 : Courbe d'étalonnage des sulfates	24

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Facteur de dilution et volume d'échantillon à prélever à partir de la plage de la DBO ₅	14
Tableau 2 : Matrice d'un plan factoriel complet 2 ³	21
Tableau 3 : La préparation des solutions d'étalonnage.....	24
Tableau 4 : Niveaux d'études des facteurs.....	25
Tableau 5 : Matrice d'un plan 2 ³	25
Tableau 6 : Les résultats trouvés	26
Tableau 7 : Matrice du plan 2 ³ avec interactions	27

Je dédie ce modeste travail

A mes parents

Qui m'ont donné beaucoup de soutien et d'encouragement, symbolisant pour moi le sacrifice et la source d'où naît la lumière qui éclaire ma vie, et pour qui aucune dédicace n'exprimera la profondeur de mon amour,

A mes formateurs

Qui m'ont dirigé vers le chemin de succès par leur compréhension et leur conseil. Veuillez trouver dans ce travail, l'expression de mes profondes reconnaissances et ma grande estime

Aussi

A tous mes amis et collègues, pour les moments forts et agréables que nous avons passés ensemble et à tous ceux qui m'aiment et me souhaitent le bonheur, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à l'élaboration de ce rapport

REMERCIEMENTS

Avant tout développement sur cette expérience professionnelle, il apparaît opportun de commencer ce rapport de stage par des remerciements, à ceux qui m'ont beaucoup appris au cours de ce stage, et même à ceux qui ont eu la gentillesse de faire de ce stage un moment très profitable.

Mes remerciements vont à **Monsieur le directeur FARHAT Kamal** de m'avoir accepté au sein de ce laboratoire pour effectuer mon stage, pour ses pertinentes observations et remarques qui ont permis l'amélioration de ce travail.

Je remercie **Mr Ermaidi Reda** responsable du laboratoire de chimie qui m'a accompagné tout au long de cette expérience professionnelle avec beaucoup de patience et de sympathie.

Mes sincères remerciements s'adressent à **Monsieur IDRISSI KANDRI Noureddine** professeur à la faculté des sciences et technique de Fès qui n'a épargné aucun effort pour nous porter aide et assistance le long de la réalisation de ce travail, et pour ses conseils qui étaient d'une utilité incontestable.

Mes remerciements vont également à messieurs les membres de jury : **Pr Abdelaziz ZEROUALE et Pr Ahmed EL GHAZOUALI**.

Je remercie **Mme KHARCHAFI Ghizlane** administratif pour son aide et son soutien.

Je présente également mes sincères remerciements et reconnaissance à tout le personnel du laboratoire pour les conseils qu'ils ont pu nous prodiguer au cours de ce mois.

Chapitre I

Présentation du laboratoire QEE

1 Description :

Le laboratoire Qualité- Eau- Environnement (**Q.E.E**) est une société à responsabilité limitée créée en 2008. Situé à HAY LALA SOUKAYNA ZOUAGHA – FES, accrédité selon la norme NM 17025, agréé et reconnue par l'ONSSA, propose de large gamme de présentations analytiques, de conseils, d'expertises et de formations dans la chimie et la microbiologie des eaux : naturelles, potables, industrielles et usées.

La partie administrative comporte une direction, un service secrétariat et un service comptabilité, La partie réservée au Laboratoire comporte plusieurs salles de : microbiologie, d'analyses physico-chimiques, de stérilisation, de stockage et une salle de lavage.

2 Fiche signalétique du laboratoire QEE :

La fiche suivante résume les informations sur laboratoire QEE :



Logo :

Capital : 780 000,00

Date De Création : Novembre 2008

Siège Social : 12, rue 11 Bureau1 quartier Lalla Soukaina – Zouagha - FES

Tél : 05 35 60 80 17

Fax : 05 35 60 81 32

E-mail : qee.info@gmail.com

Site Web: www.laboratoire-qee.com

Forme Juridique : SARL

N° De Registre Commerce : 3063

Identification fiscale : 40272181

3 Activités :

Le laboratoire Qualité Eau et Environnement réalise le prélèvement, les analyses physico-chimiques et microbiologiques des différents types d'eaux (usée, naturelle, potable...) et d'aliments et des produits cosmétiques. (1)

4 Organigramme du laboratoire QEE :

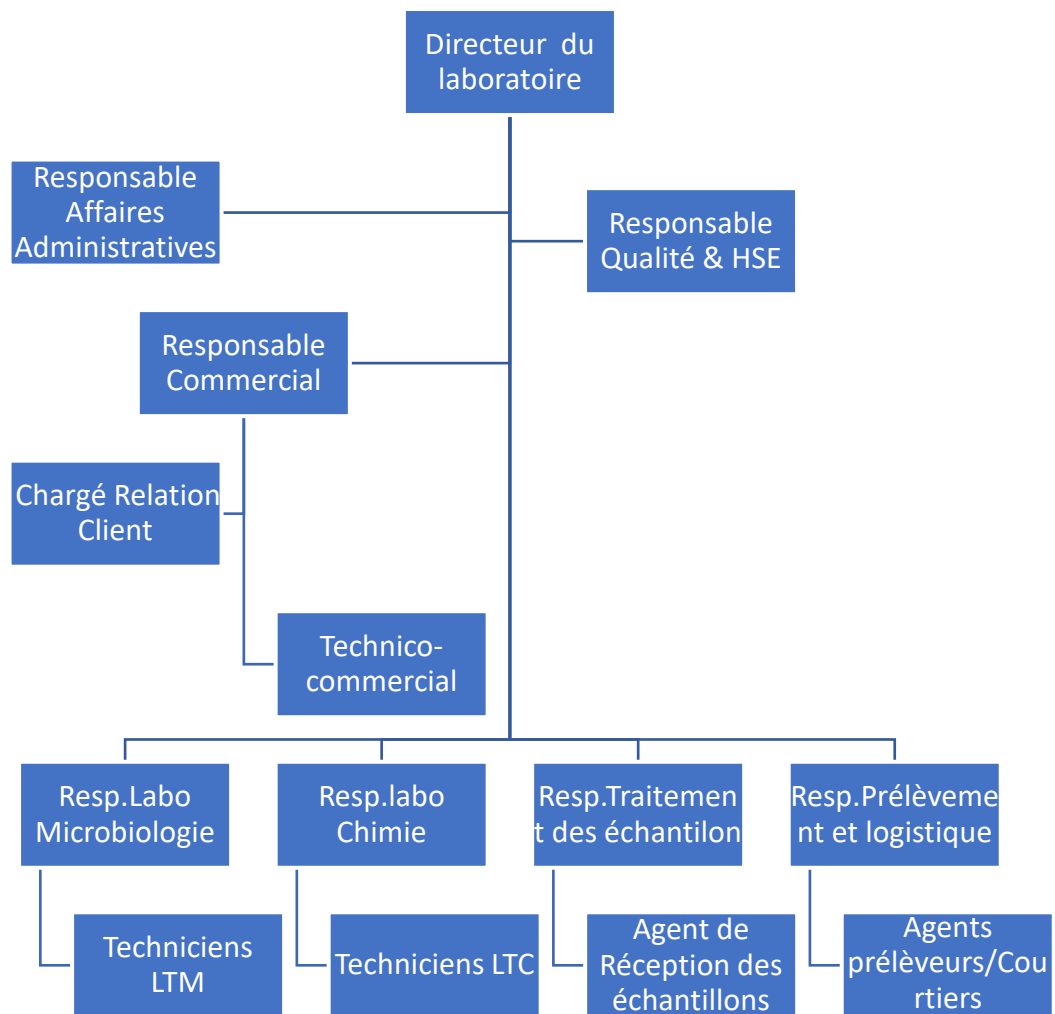


Figure 1 : Organigramme du laboratoire QEE

Chapitre II

Généralités sur les eaux

L'eau constitue un élément essentiel dans la vie et l'activité humaine. Elle est une composante majeure des mondes minéral et organique. Dans le monde présent, l'eau participe à toutes les activités quotidiennes notamment, domestiques, industrielles et agricoles ce qui la rend un élément récepteur exposé à tous les genres de pollution. Il existe différents types d'eaux :

1 Eaux Naturelles :

1.1 Eaux souterraines :

Omniprésentes dans le sous-sol dans les interstices des particules de roches et de sol, ou dans les crevasses et fissures des roches. La nature du terrain sous lequel se trouvent ces eaux est un facteur déterminant de leurs compositions chimiques, cependant elles sont appelées aussi les eaux propres car elles répondent « en général » aux normes de potabilité. Pourtant, ces eaux sont moins sensibles aux pollutions accidentelles. Elles perdent totalement leur pureté originale dans le cas de contamination par des polluants.

1.2 Eaux de surface :

Ces types des eaux englobe toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents (rivières, lacs, étangs, barrages,). La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants. Ces eaux sont le siège, dans la plupart des cas, d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés dedans et de l'importante surface de contact avec le milieu extérieur. C'est à cause de ça que ces eaux sont rarement potables sans aucun traitement.

1.3 Eaux des mers et océans :

Les mers et les océans constituent des énormes réservoirs d'eau, elles représentent près de 97,4% du volume d'eau existant actuellement sur notre planète. Le reste est la part des eaux continentales (eaux souterraines et superficielles). Les eaux de mers sont caractérisées par une grande salinité, elles sont dénommées aussi « eaux saumâtres », ce qui rend leur utilisation difficile, notamment leur coût très élevé pour leur traitement.

2 Eaux de consommation :

Ce sont les eaux destinées à la consommation domestique, elles ont connu une énorme croissance suite au développement démographique et à l'amélioration des conditions de vie des populations. Même si ce n'est qu'une petite quantité qui va être bu, jamais ces eaux ne sont distribuées qu'après traitement, trois facteurs déterminent le choix

D'un traitement :

- La quantité : La source doit couvrir la demande, en toute circonstance.
- La qualité : La qualité de l'eau brute dont on dispose doit être compatible avec la législation en vigueur.
- L'économie : Le coût d'investissement et de fonctionnement du procédé de traitement relatif à chacune des ressources disponibles est déterminant lors de la prise d'une décision.

Il faut signaler que les établissements distributeurs des eaux de consommation sont responsables de la conformité de ces eaux aux normes jusqu'à leurs arrivées au consommateur.

3 Eaux usées :

L'utilisation des eaux engendre un nouveau produit appelé effluent ou eau usée. Les problèmes liés aux eaux usées sont aussi anciens que ces eaux elles même et ils s'aggravent suivant la croissance démographique, l'amélioration de la qualité de vie des populations et le développement des activités industrielles.

Les eaux usées se divisent en deux grandes catégories :

Les eaux résiduaires urbaines (ERU) : regroupent les eaux ménagères, les eaux vannes et les eaux de ruissellement.

Eaux résiduaires industrielles (ERI) : les caractéristiques des eaux usées industrielles subissent des grandes variations, elles dépendent d'une multitude de paramètres (type de l'industrie, production, nettoyage, les différentes étapes du procédé industriel, l'état des appareils, ...). Par ailleurs, il existe des caractéristiques communes entre les effluents de la même industrie. En termes de volume et type de polluants, les effluents industriels présentent le plus souvent une charge importante et un risque de dysfonctionnement structurel et fonctionnel des réseaux d'assainissement et des dispositifs de traitement des eaux usées. Ces risques sont d'autant plus grands que les industries sont localisées en amont du réseau d'assainissement.

Les principaux polluants transitant dans les eaux usées d'origine industrielle sont : Les métaux toxiques, Les toxines organiques, Les matières colorées, Les huiles et graisses, Les sels, La pollution organique. (2)

Chapitre III

Les analyses physico-chimiques

La vérification de la conformité des eaux aux normes exigées se pratique à travers multiples analyses physico-chimiques qu'on propose de découvrir dans ce chapitre.

1 Détermination du pH :

La détermination de la valeur du pH est basée sur la mesure de la différence de potentiel d'une cellule électrochimique à l'aide d'un pH mètre approprié.

Le pH d'un échantillon dépend également de la température en raison de l'équilibre de dissociation. C'est pourquoi la température de l'échantillon est toujours indiquée avec la mesure du pH. (3)

2 Détermination de la conductivité :

A l'aide d'un conductivimètre, la conductivité électrique de solutions aqueuses est déterminée. La conductivité électrique est une mesure du courant conduit par les ions présents dans l'eau et dépend de la concentration et la nature des ions, elle dépend aussi de la température et la viscosité de la solution. (4)

3 Détermination de la turbidité :

3.1 Principe :

Réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matière non dissoutes. Elle est déterminée à l'aide d'un turbidimètre optique. Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension par rapport au faisceau de lumière incident. (5)

4 Dosage des chlorures (méthode de Mohr) :

4.1 Principe :

Réaction des ions chlorure avec des ions argent pour former du chlorure d'argent insoluble qui est précipité quantitativement.

Addition d'un petit excès d'ions argent et formation du chromate d'argent **Ag₂CrO₄ brun-rouge** avec des ions chromate qui ont été ajoutés comme indicateur. Cette réaction est utilisée

pour l'indication du virage. Durant le titrage, le pH est maintenu entre 5 et 9,5 afin de permettre la précipitation. (6)

4.2 Mode opératoire :

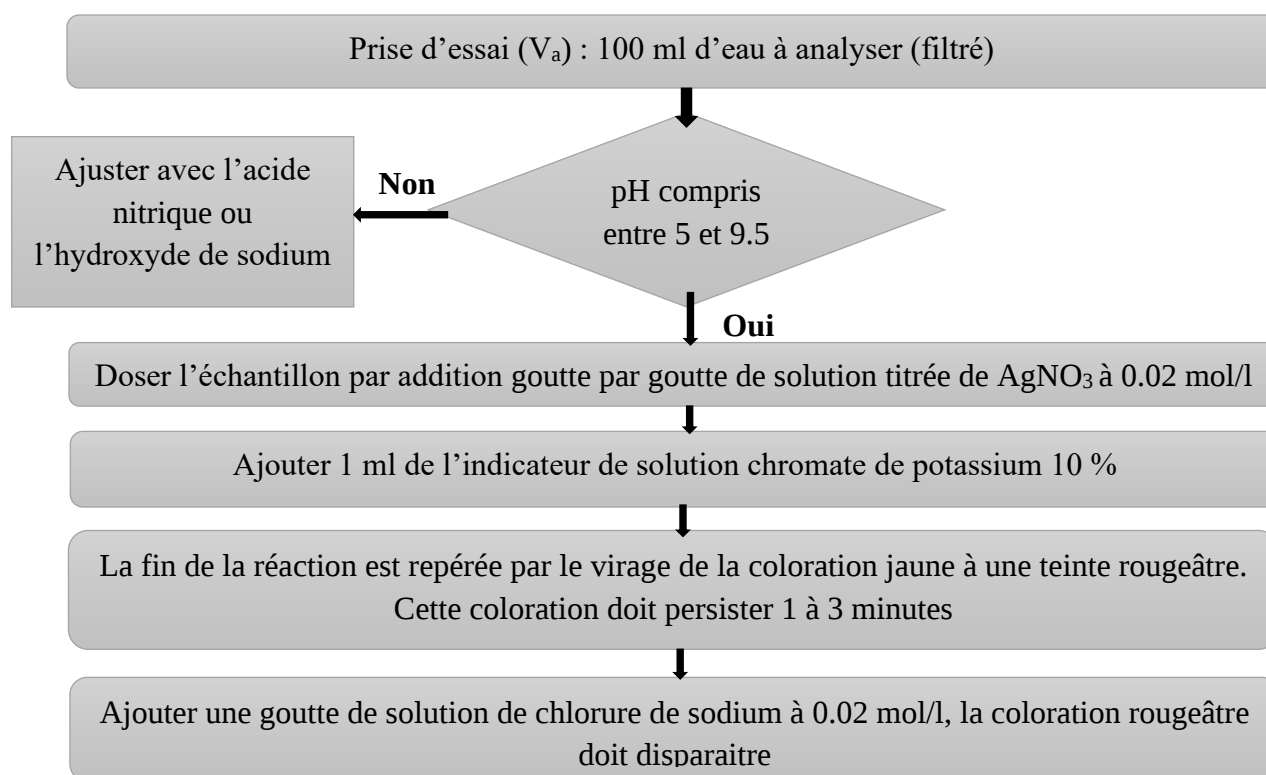


Figure 2 : Logigramme du mode opératoire de dosage des chlorures

4.3 Réaction de titrage :

La réaction globale de la précipitation du chlorure d'argent (AgCl) est donnée selon la réaction :



Lorsque les ion Cl^- sont totalement consommés les ions Ag^+ réagissent avec les ions CrO_4^{2-} selon la réaction suivante :



4.4 Résultat :

$$[\text{Cl}^-] \text{ en mg/l} = \frac{V_s - V_b}{V_a} \times c \times 35453$$

V_a : Le volume en ml d'échantillon pour d'essai (100 ml)

V_s : le volume en ml de la solution titrée de nitrate d'argent à 0,02 mol/l, utilisé pour le titrage de l'échantillon (Volume à l'équivalence)

V_b : le volume en ml de la solution titrée de nitrate d'argent à 0,02 mol/l, utilisé pour le titrage du blanc

C : la concentration réelle, exprimée en mol/l de la solution de nitrate d'argent

5 Détermination de la concentration totale en calcium et Magnésium (THT)

5.1 Principe :

Titration molaire des ions calcium et magnésium avec une solution de sel disodique de l'acide éthylenediaminetétraacétique (EDTA) à pH 10. Le noir ériochrome T, qui donne une couleur rouge foncé ou violette en présence des ions calcium et magnésium, est utilisé comme indicateur. (7)

5.2 Mode opératoire :

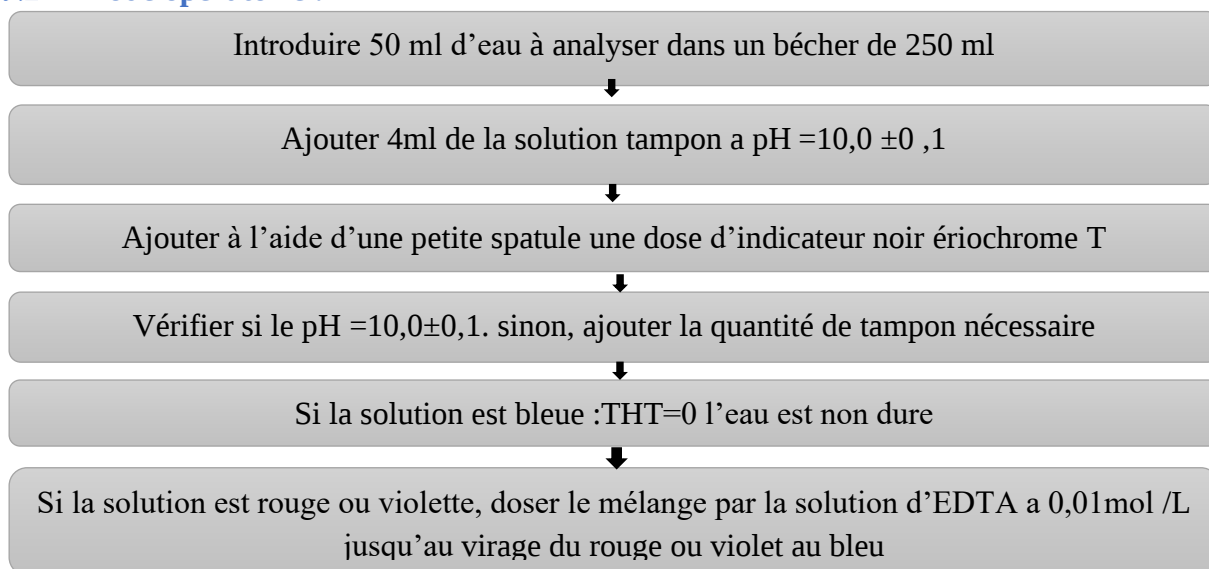
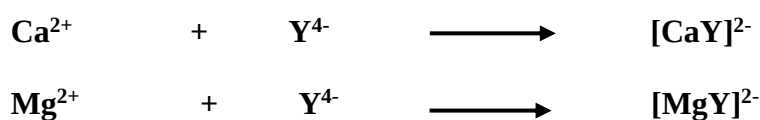


Figure 3 : Logigramme du mode opératoire de THT

5.3 Réaction de titrage :



5.4 Résultat :

$$\text{THT en} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right) = \frac{C \times V_1}{V_2} \times 1000$$

C : la concentration de l'EDTA titrée exprimée en mol/l

V1 : le volume en ml, de l'EDTA utilisé par le titrage

V2 : le volume en ml d'échantillon dosé en général (50 ml)

6 Dosage des matières en suspension – Méthode par filtration sur filtre en fibre de verre (MES)

6.1 Principe :

A l'aide d'un équipement de filtration sous vide ou sous pression, l'échantillon est filtré sur un filtre en fibres de verre. Le filtre est ensuite séché à (105 ± 2) °C et la masse du résidu retenue sur le filtre est déterminée par pesée.

6.2 Mode opératoire :

- Laisser les échantillons s'équilibrer à température ambiante.
- Laisser le filtre s'équilibrer à température ambiante à proximité de la balance, et le peser à 0,1 mg près à l'aide de la balance, éviter soigneusement de contaminer le filtre par des poussières, par exemple en utilisant un dessiccateur.
- Placer le filtre (la partie lisse en bas) dans l'entonnoir du dispositif de filtration, et connecter à un dispositif d'aspiration sous vide
- Agiter vigoureusement le flacon et transférer immédiatement et d'un seul coup un volume convenable d'échantillon dans une éprouvette graduée.
- Filtrer l'échantillon, puis rincer l'éprouvette graduée avec environ 20 ml d'eau distillée, et utiliser cette portion pour laver le filtre. Rincer les parois internes de l'entonnoir avec un autre volume de 20 ml de l'eau distillée.
- Libérer le dispositif sous vide (ou sous pression) lorsque le filtre est pratiquement sec.

Retirer avec précaution le filtre de l'entonnoir à l'aide de pinces à extrémités plates. Si nécessaire, le filtre peut être plié. Placer le filtre sur le support de séchage et le mettre à sécher dans l'étuve (105 ± 2) °C pendant au moins 1 h et au plus 14 h à 16 h. Retirer le filtre de l'étuve, le laisser s'équilibrer à température ambiante à proximité de la balance et le peser comme indiqué précédemment.

NB : la filtration s'effectue généralement en moins d'1 minute. Cependant certains types d'eaux contiennent des particules qui bouchent les pores du filtre ou réduisent leurs diamètres d'ouverture. Ceci ralentit la filtration, et les résultats peuvent être fonction du volume de

l'échantillon. Si l'on constate que le filtre a été bouché, il convient de répéter le dosage avec des petites volume d'échantillons.

6.3 Résultat :

Calculer la teneur en matière en suspension d'après l'expression :

$$\rho = \frac{1000 \times (b - a)}{V}$$

ρ est la teneur en matière en suspension, en mg/l

b est la masse du filtre après filtration en mg

a est la masse du filtre avant filtration en mg

V est le volume de l'échantillon, en ml. Si l'échantillon a été pesé, 1 g est considéré comme équivalent à 1 ml. (8)

7 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) :

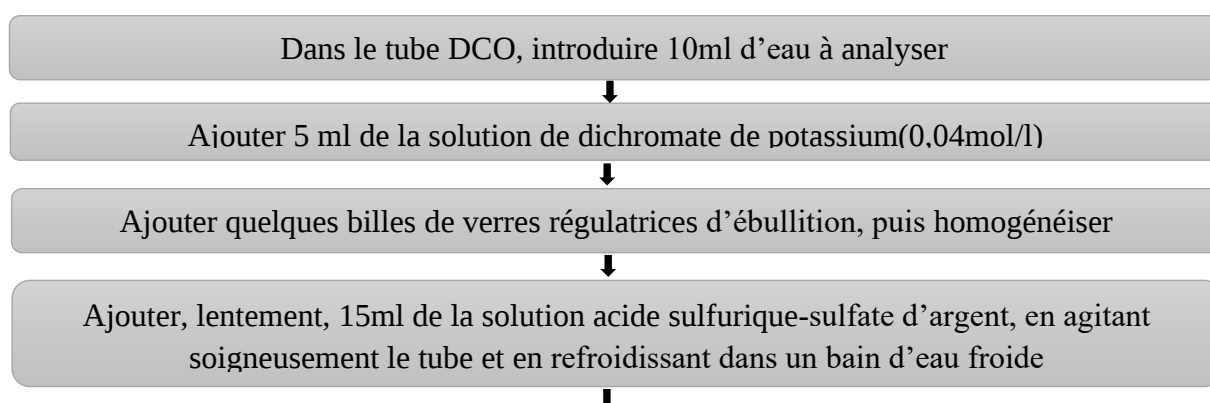
7.1 Principe :

Ebullition a reflux, dans les conditions définies dans le présent document, d'une prise d'essai de l'échantillon, en milieu acide, en présence d'une quantité connue de Dichromate de potassium, de sulfate d'argent jouant le rôle d'un catalyseur d'oxydation et de sulfate de mercure (II) permettant de complexer les ions chlorures.

Détermination de l'excès de dichromate avec une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence de la solution d'indicateur ou par un système de mesure potentiométrique.

Calcul de la DCO à partir de la quantité de dichromate de potassium réduite. (9)

7.2 Mode opératoire :



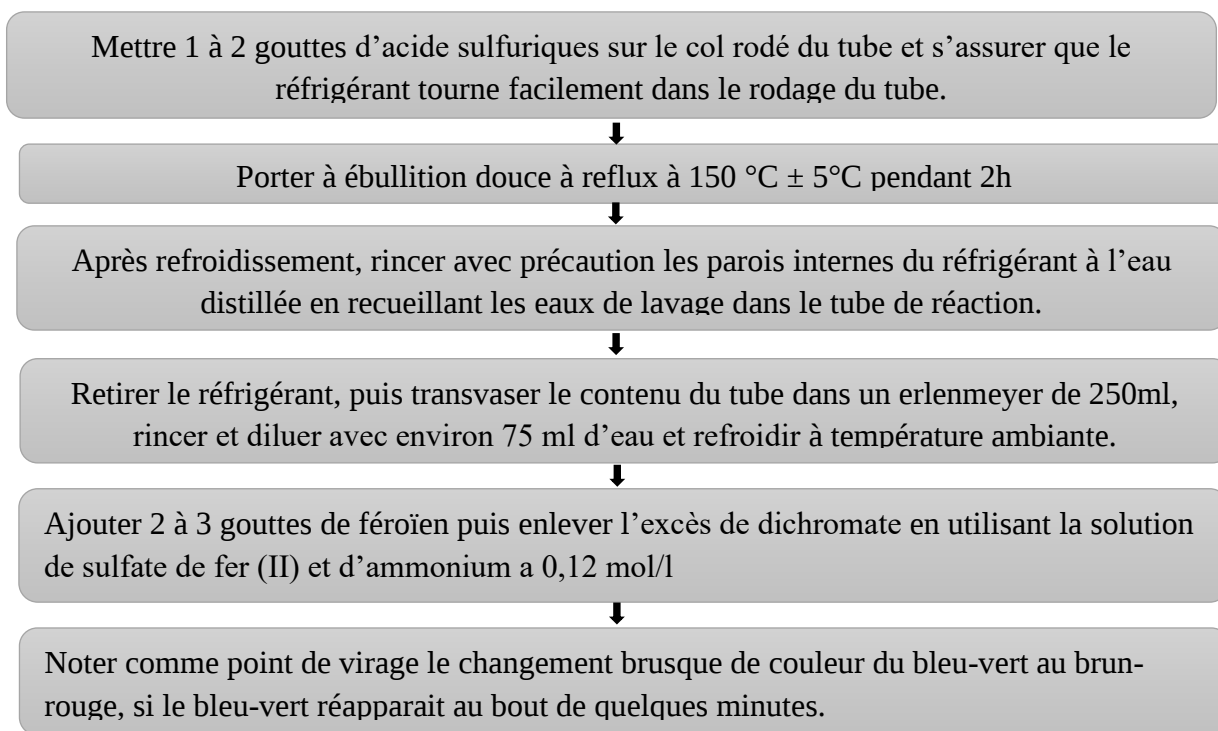
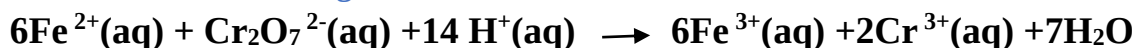


Figure 4 : Logigramme du mode opératoire DCO

7.3 Réaction de dosage :



7.4 Résultat :

$$\text{DCO (mg/l)} = \frac{T \times (V1 - V2)}{V0} \times 8000$$

T : titre de la solution sulfate de fer (II) et d'ammonium (en mol/l)

V0 : volume de la prise d'essai avant dilution éventuelle (ml)

V1 : volume de sulfate de fer (II) et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml)

V2 : Volume de sulfate de fer (II) et d'ammonium nécessaire au dosage (ml)

8 Détermination de la demande biologique en oxygène (DBO5) :

8.1 Principe :

La mesure de la DBO5 par respirométrie repose sur une mesure de la pression dans un système clos. Les microorganismes qui se trouvent dans l'échantillon consomment l'oxygène dissous dans l'échantillon. Celui-ci est remplacé en permanence par de l'oxygène du volume d'air du flacon. Lors de la biodégradabilité d'un échantillon le CO_2 est formé, ce dernier est piégé par l'hydroxyde de sodium ou de potassium qui se trouve dans la nacelle. Cette

consommation en oxygène provoque une diminution de pression mesurée à l'aide d'un manomètre. Ce dernier enregistre la quantité d'oxygène en mg/l.

8.2 Mode opératoire :

Préparation de l'échantillon et remplissage des flacons comme suit :

- Pour mesurer un volume d'échantillon, on utilise généralement une fiole jaugée ou une éprouvette graduée. Le volume est choisi selon la valeur estimée de la DBO_5 (80% de la DCO pour les eaux usées biodégradables).
- Choisir le volume maximum de la valeur que vous souhaitez mesurer. Une plage de mesure trop large entraînerait des résultats imprécis.
- Le pH de l'échantillon doit être compris entre 6 et 8. Dans le cas contraire, l'utilisation des solutions HCl ou NaOH à 0,5 mol/l permettra de stabiliser la valeur du pH dans cet intervalle.
- Rincer le flacon avec l'eau distillée puis avec l'échantillon
- Dans un flacon contenant un barreau magnétique on introduit l'échantillon (homogénéisé). Le volume introduit dans le flacon dépend de la DBO_5 estimée et l'appareil utilisé (selon les instructions de l'appareil)
- Dans la nacelle qui est à placer dans le goulot de la bouteille, on introduit 2 à 3 grains d'hydroxyde de sodium ou de potassium sur lesquels on ajoute 1 à 2 gouttes d'eau.
- Fermer hermétiquement le flacon.

Attention : les grains ne doivent jamais être en contact avec l'échantillon.

Programmation de DBO mètre :

- Presser simultanément les touches M et S pendant 2 secondes (l'afficheur indique 00)
- Garder le flacon avec l'Oxitorp 5 jours à 20°C

Après avoir atteint la température souhaitée (1h ou plutôt 3h au plus tard : fonction auto-temps), l'Oxitorp démarre automatiquement la mesure de la consommation en oxygène.

Pendant 5 jours, l'échantillon est agité en continu, l'Oxitop enregistre automatiquement une valeur toutes les 24 h pendant 5 jours. Pour connaître la valeur actuelle, presser la touche M (10)

8.3 Résultats :

Après 5 jours, presser la touche S pour lire les valeurs mémorisées

Convertir la valeur affichée en DBO à l'aide du tableau suivant :

$$\text{DBO}_5 \text{ en mg/l} = \text{la valeur affichée} \times \text{facteur}$$

Tableau 1 : Facteur de dilution et volume d'échantillon prélever à partir de la plage de la DBO₅

Plage de la DBO ₅	Volume d'échantillon à prélever (ml)	Facteur de dilution
0 – 40	432	1
0 – 80	365	2
0 – 200	250	5
0 – 400	164	10
0 – 800	97	20
0 – 2000	43,5	50
0 – 4000	22,7	100

Chapitre 4

Les sulfates

1 Généralité :

1.1 Définition :

Le sulfate est un composé chimique naturellement présent dans presque toutes les eaux naturelles. Il provient de l'oxydation des minerais sulfurés (sulfate de sodium, sulfate de magnésium et sulfate de calcium), de la présence de schiste ou de déchets industriels. Le sulfate se trouve également dans l'eau de pluie et malheureusement trop souvent dans l'eau que nous buvons. (11)

1.2 Domaine d'application des sulfates :

La première utilisation du sulfate de sodium à l'heure actuelle est probablement dans le domaine des détergents, très utilisé dans les produits cosmétiques comme savons, shampoings, dentifrices, mascaras, crèmes de rasage, bains de bouche, nettoyants pour la peau, lotions hydratantes, crèmes hydratantes, crèmes solaires ..., aussi dans l'industrie de la pâte à papier.

1.3 L'influence des sulfates sur la santé humaine :

Les sulfates représentent la source majeure de soufre, un composant essentiel de nombreuses protéines de la peau des ongles, des cheveux, et des hormones comme l'insuline. Sans lui ces molécules n'ont pas la bonne forme et ne peuvent pas fonctionner. Il entre également dans la composition de certaines vitamines, du cartilage, des tendons et des os. Par ailleurs, les sulfates accélèrent le transit intestinal. (11)

Carence en sulfates :

Une carence en soufre provoque souvent un ralentissement de la pousse des cheveux et des ongles. Un manque de soufre augmente aussi la vulnérabilité aux infections car les échanges entre cellules sont moins bien assurés. (11)

Surdose en sulfates :

Le soufre est éliminé par les urines, mais au-delà de 200 mg/l, il peut provoquer des diarrhées entraînant la langue en grave déshydratation. (11)

1.4 L'influence des sulfates sur l'environnement :

Des sulfates sont rejetés dans l'environnement aquatique avec les déchets des industries qui emploient des sulfates et de l'acide sulfurique, comme les industries minières et les fonderies, les usines de papeterie, les usines textiles et les tanneries. Ces rejets ont un effet nocif sur l'environnement. (12)

2 Dosage des sulfates par méthode gravimétrique au chlorure de baryum :

2.1 Principe :

Acidification de l'échantillon avec de l'acide chlorhydrique, suivie d'une ébullition avec une solution de chlorure de baryum pendant au moins 20 min, afin de favoriser la coagulation du précipité de sulfate de baryum. Filtration sur un creuset taré en verre fritté, élimination des chlorures du précipité par lavage, séchage à 105 °C et pesage à nouveau lorsque le précipité est froid. L'augmentation de la masse du creuset est due au précipité de sulfate de baryum qui se forme par réaction du baryum avec les ions sulfates de l'échantillon.

2.2 Réactifs :

Acide chlorhydrique [HCl]=6mol/l :

Mélanger avec précaution 500 ml $\pm$ 10 ml l'acide chlorhydrique concentré avec l'eau et diluer à 1 litre dans une éprouvette graduée.

Conserver dans une bouteille de verre ou de polyéthylène. la solution est stable indéfiniment.

Chlorure de baryum dihydraté (solution à 100 g/l) :

Le chlorure de baryum est toxique et nocif par ingestion, il est soluble dans l'eau.

Dissoudre 100 g $\pm$ 1g de chlorure de baryum dihydraté ($\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) dans environ 800 ml d'eau en chauffant le mélange pour faciliter la dissolution, refroidir la solution et diluer à 1 litre avec de l'eau dans une éprouvette graduée.

Conserver dans une bouteille de verre ou de polyéthylène. la solution est stable indéfiniment

Hydroxyde de sodium [NaOH]=5 mol/l :

Dissoudre 20 g d'hydroxyde de sodium dans 100ml d'eau en agitant

Indicateur d'orange de méthyle (solution à 1 g/l) :

Dissoudre 100 mg d'orange de méthylène dans environ 50 ml d'eau, en chauffant le mélange pour faciliter la dissolution. Refroidir la solution et diluer à 100 ml avec de l'eau dans une éprouvette graduée.

Nitrate d'argent (solution environ 0,1 mol/l) :

Dissoudre 17 g $\pm$ 1 g de nitrate d'argent AgNO_3 , dans environ 800 ml d'eau et diluer à 1 litre avec de l'eau dans une éprouvette graduée.

Conserver dans une bouteille en verre inactinique, La solution est stable indéfiniment si elle est protégée de la lumière.

Ethanol

Chlorure de sodium, solution à 100 g/l :

Dissoudre 10 g $\pm$ 0,1 g de chlorure de sodium, NaCl , dans environ 100 ml d'eau.

Conserver dans une bouteille en verre ou en polyéthylène.

Carbonate de sodium anhydre, Na_2CO_3 .

2.3 Mode opératoire :

Prise d'essai :

La prise d'essai doit avoir un volume compris entre 10 ml et 200 ml et ne doit pas contenir plus de 50 mg d'ions sulfate.

Prétraitement :

Mesurer la prise d'essai dans un bécher de 500 ml et ajouter 2 gouttes d'indicateur orange de méthyle, neutraliser la prise d'essai avec de l'acide chlorhydrique ou une solution hydroxyde de sodium selon le pH initial, ajouter 2 ml d'acide chlorhydrique puis, si nécessaire, ajouter de l'eau afin de porter le volume total dans le bécher à 200 ml. Faire bouillir le contenu du bécher pendant au moins 5 min.

Si la solution est claire après l'ébullition, passer à la précipitation.

S'il y a des matières insolubles, filtrer le mélange chaud à l'aide d'un filtre sans cendres à texture serrée et laver le filtre dans une petite quantité d'eau en ajoutant les produits de lavage au filtrat. Transférer quantitativement dans un bécher de 500 ml et passer à l'étape de précipitation.

Précipitation :

Faire bouillir la solution obtenue à la fin du prétraitement et ajouter lentement 10 ml de solution de chlorure de baryum. Chauffer pendant au moins une heure, recouvrir et laisser refroidir et reposer jusqu'au lendemain.

Filtration :

Sécher un creuset en verre fritté en le chauffant à 105 °C pendant 1 heure et laisser refroidir dans un dessiccateur. Peser le creuset avec précision puis le placer sur une fiole à filtrer et filtrer le précipité sous vide modéré.

Séchage et pesage :

Retirer le creuset et le sécher à 105°C ± 2°C pendant environ 1h. Transférer le creuset dans un dessiccateur et le peser lorsqu'il est revenu à la température ambiante.

Essai à blanc :

Suivre un mode opératoire identique à celui indiqué en précipitation à séchage et pesage mais en utilisant 200 ml d'eau.

2.4 Résultats :

$$m = m_2 - m_1 - m_0$$

m_0 : la masse de l'essai à blanc (g)

m_1 : la masse du creuset (g) relevée en filtration

m_2 : la masse du creuset en (g) relevée en séchage et pesage (13)

3 Dosage des ions sulfates par méthode néphélométrie :

3.1 Définition de la méthode néphélométrie :

La néphélométrie est une méthode de mesure fondée sur la diffusion de la lumière par des petites particules en suspension.

La néphélométrie nécessite l'emploi d'un fluorimètre ou d'un spectromètre à laser permettant la mesure du faisceau lumineux diffusé perpendiculairement au faisceau lumineux incident.

L'intensité du faisceau diffusé est proportionnelle à la concentration de particules présentes.

(14)

3.2 Objet et domaine d'application :

La présente norme décrit une méthode de dosage des ions sulfates dans les eaux par néphélométrie. Elle est applicable à des eaux essentiellement limpides et non colorées, pour des concentrations en ions sulfates de 5 à 40 mg/l.

3.3 Principe :

Précipitation des ions sulfates en présence de chlorure de baryum en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. Stabilisation du précipité à l'aide d'un agent stabilisant.

Mesurage néphélométrique de la solution d'essai à une longueur d'onde de 650 nm. Détermination de la concentration à l'aide de la courbe d'étalonnage.

3.4 Réactifs :

Les produits chimiques utilisés doivent être de qualité analytique reconnue.

- Solution d'acide chlorhydrique à 10 %
- Agent stabilisant
- Solution de chlorure de baryum stabilisée
- Solution mère étalon d'ions sulfates $[\text{SO}_4^{2-}] = 150 \text{ mg/l}$. (15)

Principe de spectrophotomètre UV visible :

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon l C$), qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée. (14)

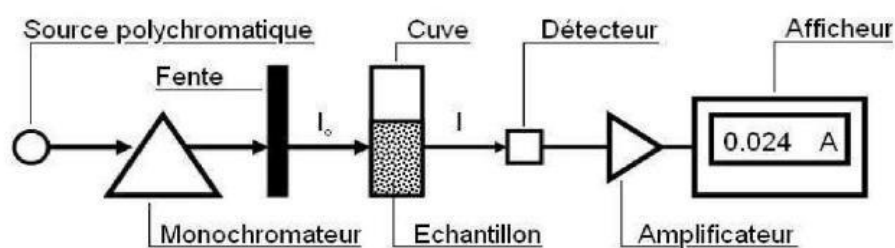


Figure 5 : Principe de spectroscopie UV visible

3.5 Mode opératoire :

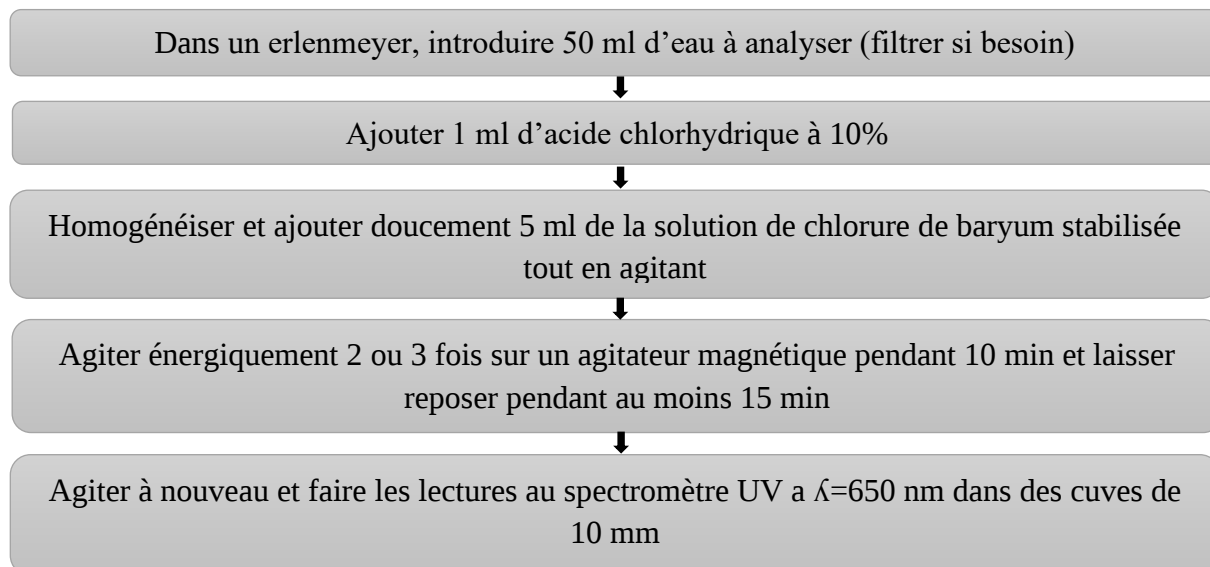


Figure 6 : Logigramme du mode opératoire de dosage des sulfates (M néphélométrie)

3.6 Réaction mise en jeu :



3.7 Résultat :

Pour une prise d'essai de 50 ml, la courbe donne directement la teneur en ions sulfate en mg/L (après déduction de la valeur lue pour le blanc).

3.8 Les facteurs qui influencent la fiabilité des résultats :

Plusieurs paramètres peuvent influencer la fiabilité des résultats. Parmi ces paramètres on peut citer : la température, le temps de repos, le temps de préparation de la solution BaCl_2

Et pour étudier l'effet de ces facteurs on peut utiliser **l'expérimentation classique** dans laquelle on ne fait varier qu'un seul facteur à la fois mais cette méthode donne des résultats médiocres avec faible précision et temps et coûts élevés. Cependant, **la méthodologie des plans d'expériences** dans laquelle on fait varier tous les facteurs à la fois selon certaines règles permet d'obtenir des résultats corrects. Cette méthode tient compte des interactions des facteurs avec une grande précision et un gain de temps et d'argent.

Chapitre V

Introduction aux plans d'expériences

1 Définition :

La méthodologie des plans d'expériences correspond à une série d'essais définis à partir d'une stratégie optimale permettant la prédiction d'une réponse avec le minimum d'erreurs et un minimum d'essais sur la base d'un modèle postulé.

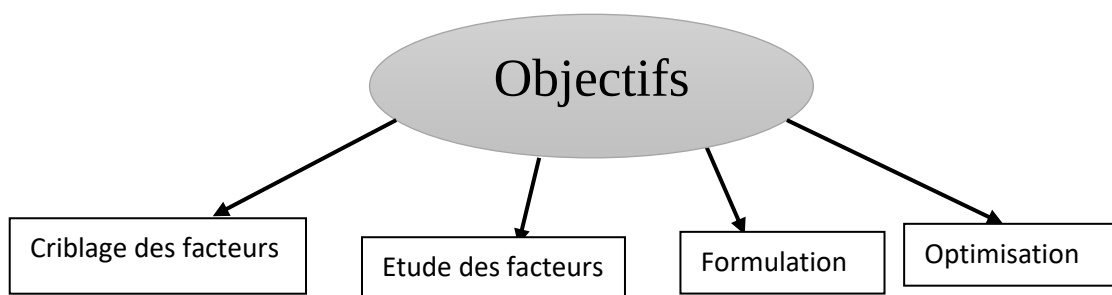
2 Selon la norme ISO 3534-3 :

Les plans d'expériences constituent essentiellement une planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique.

3 Conception :

La répartition des essais n'est pas une sélection au hasard ou à l'intuition, elle respecte des critères statistiques.

4 Objectifs :



5 Les différents types des plans d'expériences :

- Plan de criblage
- Plan factoriel complet
- Plan pour surface de réponse

Dans notre cas d'étude des facteurs, on s'intéresse au plan factoriel complet.

Le plan factoriel complet :

Le plan factoriel complet à 2 niveaux

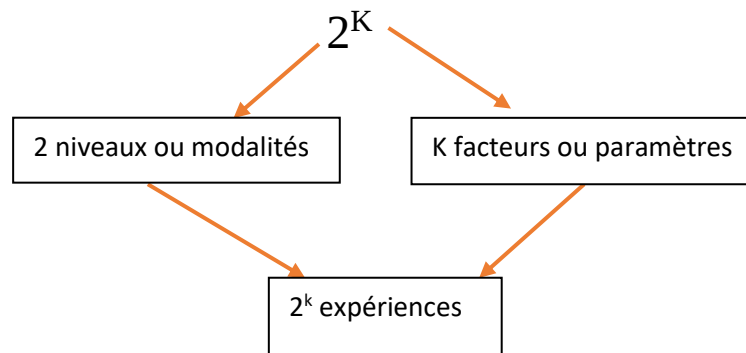


Tableau 2 : Matrice d'un Plan factoriel complet 2^3 :

N	X ₁	X ₂	X ₃
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

K=3
 $2^3 = 8$ expériences

Numéro d'expériences

2^3

8 combinaisons
linéaires
indépendantes

8 effets

a_0

Terme constant

a_1, a_2, a_3

Effet principal

a_{12} , a_{13} , a_{23}

Interaction du premier ordre (double)

a_{123}

Interaction de deuxième ordre (triple)

Les étapes d'une étude de plan factoriel complet :

1^{ère} étape :

On cherche les facteurs qui peuvent influencer le phénomène, qui ont une influence significative, la valeur de cette influence, l'existence de l'interaction

2^{ème} étape :

On cherche l'équation $Y=f(x)$

3^{ème} étape :

Recherche des conditions expérimentale qui donnent le meilleur résultat.

Un plan factoriel est un type de plan d'expériences qui nous permet d'étudier les effets que plusieurs facteurs peuvent avoir sur une réponse. Lorsqu'on réalise une expérience, on fait varier les niveaux de tous les facteurs simultanément plutôt qu'un à la fois. Cela nous permet d'étudier les interactions entre les facteurs. C'est ce qu'on va voir dans la partie expérimentale.

Chapitre VI

Etude expérimentale

Dans cette partie, nous allons étudier les facteurs qui influencent la fiabilité des résultats de la méthode intitulée dosage des ions sulfates par méthode néphélométrie en appliquant le plan factoriel complet à deux niveaux et trois facteurs : la température, le temps de repos et la préparation de BaCl_2 .

1 Problématique :

Variation de la concentration des ions sulfates d'une solution étalon en fonction des facteurs suivant : la température, le temps de repos, la préparation de la solution de BaCl_2 .

2 Objectif :

Evaluer l'effet des trois facteurs et leurs interactions par l'approche des plans des expériences.

3 Démarche :

On va procéder avec le plan factoriel complet à 2 niveaux et à 3 facteurs : la température, le temps de repos, et le réactif BaCl_2 . Donc 2^3 expériences.

Le modèle utilisé est : $Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{j>i}^n a_{ij} X_j * X_i$

Avec Y : La réponse, a_0 : Effet moyen de Y , X_i : Le facteur i X_j : le facteur j
 a_i : Effet principal du facteur i , a_{ij} : Effet de l'interaction de i et j

4 Réalisation des expériences :

Préparation de la solution mère étalon d'ion sulfate $[\text{SO}_4^{2-}] = 150\text{mg/l}$:

Une masse de 0,2219 g de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) a été pesée et mise dans une fiole de 1L puis l'eau distillée a été ajoutée jusqu'au trait de jauge.

Préparation de la Solution de chlorure de baryum stabilisée :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, 10 g de chlorure de baryum ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ont été dissouts dans l'eau distillée. La solution a été mélangée par la suite avec 5 ml de tween 20 (solution de polyvinylrolidone) et pour compléter le volume l'eau distillée a été ajoutée.

Préparation de l'acide chloridrique à 10 % :

10 ml de l'acide chloridrique concentré a été mis dans une fiole de 100 ml et l'eau distillée a été ajoutée pour remplir jusqu'au trait de jauge.

Traçage de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de fioles jaugées de 50ml, un essai à blanc et 6 solutions d'étalonnage dont la concentration encadre la gamme des concentrations à doser ont été préparés (voir tableau ci-dessous) :

Tableau 3 : la préparation des solutions d'étalonnage.

Fioles	Solution étalon (ml)	Eau distillée (ml)	Acide chlorhydrique (ml)	Chlorure baryum (ml)	SO ₄ ²⁻ prise d'essai(μg)	Concentration en SO ₄ ²⁻ (mg /L)
Blanc	0	50	1	5	0	0
1	1	49	1	5	150	3
2	3	47	1	5	450	9
3	5	45	1	5	750	15
4	7	43	1	5	1050	21
5	9	41	1	5	1350	27
6	10	40	1	5	1500	30

Une fois les solutions sont préparées, on agite 3 fois et on laisse reposer les solutions 15 min, on agite à nouveau et on fait la mesure au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm, dans une cuve de longueur de parcours optique de 10 mm, Et le blanc comme référence dans le cas de l'utilisation d'un spectrophotomètre équipé d'un double faisceau.

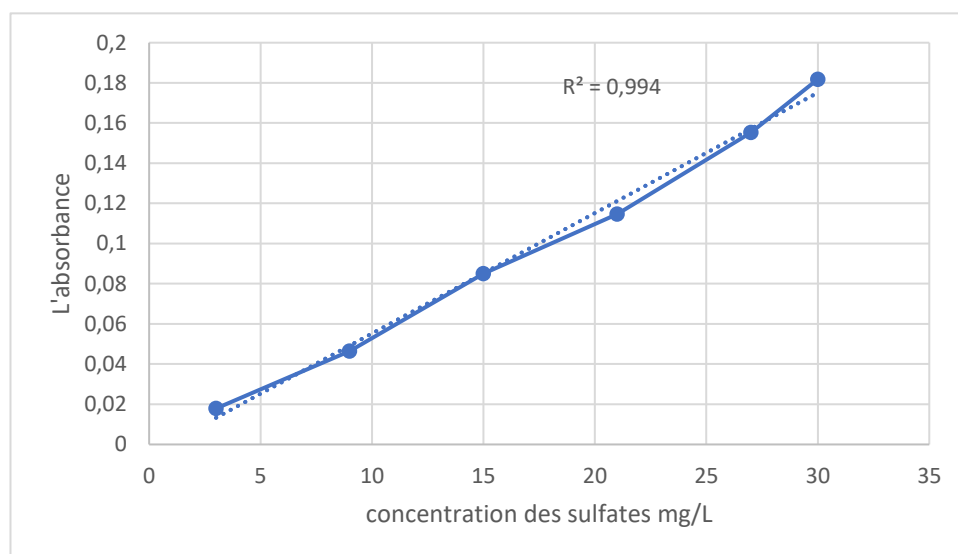


Figure 7 : courbe d'étalonnage des sulfates

Domaine d'étude :

Détermination des niveaux d'étude des facteurs

Tableau 4 : Les niveaux d'étude des facteurs

	Niveau haut +1	Niveau bas -1
La température	30 °C	20°C
Le temps de repos	30 min	15 min
Le temps de préparation de la solution BaCl₂	Préparer le même jour de l'utilisation	Préparer 5 jours avant l'utilisation

Matrice d'essais :

On a deux niveaux et trois facteurs donc huit expériences :

Tableau 5 : Matrice d'un plan 2³

N° d'essai	La température	Le temps de repos	BaCl ₂
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1

5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Préparation des essais :

Pour les huit essais :

Dans une fiole de 50 ml, on met 5 ml, à l'aide d'une pipette, de la solution mère des sulfates déjà préparée, on complète la fiole au trait de jauge avec de l'eau distillée, ensuite on verse la solution un erlenmeyer, on ajoute **1 ml** d'acide chloridrique (10%), **5ml** de BaCl₂.

Le blanc :

Dans un erlenmeyer, on verse 50 ml de l'eau distillée puis on ajoute **1 ml** d'acide chloridrique (10%), **5 ml** de BaCl₂.

NB : Après chaque utilisation, on rince le matériel avec de l'eau distillée pour éviter les contaminations.

Après l'agitation des essais, on met les essais **1, 3, 5 et 7** dans le réfrigérateur pour avoir une température de **20°C** et à l'aide d'un thermomètre, on vérifie la température qu'on souhaite atteindre.

Les essais **2, 4, 6 et 8**, quant à eux, on les met dans un bain marie pour avoir une température de **30 °C**, et on vérifie la température à l'aide d'un thermomètre aussi.

Les 8 essais sont protégés par le papier aluminium de la dilution qui peut se produire soit dans le bain marie, soit dans le réfrigérateur.

Après **15 min de repos** on agite les essais **1, 2, 5 et 6** à nouveau et on fait la mesure au spectrophotomètre à la longueur d'onde 650 nm, dans une cuve de 10 mm (rincée deux fois après chaque essai).

On utilise le blanc qu'on a préparé comme référence.

Après **30 min de repos**, on mesure les essais **3, 4, 7 et 8** dans le spectrophotomètre.

5 Résultats :

La réponse Y est la concentration des ions SO₄²⁻ (mg/l) présents dans les solutions, elle est affichée directement par le spectrophotomètre. On réalise la mesure trois fois afin d'être le plus correcte possible.

Tableau 6 : Les résultats trouvés

N° expériences	La température (°C)	Le temps de repos (min)	La préparation de BaCl ₂	Y ₁ (mg/l)	Y ₂ (mg/l)	Y ₃ (mg/l)	La moyenne des Y (mg/l)
1	20	15	5 jours avant	14,9	15,3	15,2	15,13
2	30	15	5 jours avant	16,5	16,3	15,5	16,1
3	20	30	5 jours avant	14,6	14,8	14,4	14,6
4	30	30	5 jours avant	14,4	14,2	14,5	14,36
5	20	15	Même jour	10,7	10,4	10,5	10,53
6	30	15	Même jour	8,6	10,8	10,9	10,1
7	20	30	Même jour	8,4	11,5	11,3	10,4
8	30	30	Même jour	8,8	11,3	11,5	10,53

6 Interprétation des résultats :

Tableau 7 : Matrice du plan 2³ avec interactions :

N° exp	Moy	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Réponse Y
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	15,13
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	16,1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	14,6
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	14,36
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	10,53
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	10,1
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	10,4
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	10,53
Effet a _i	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₁₂	a ₁₃	a ₂₃	a ₁₂₃	

La température : X₁

Le temps de repos : X₂

La préparation de BaCl₂ : X₃

L'interaction de la température et le temps de repos : X₁X₂

L'interaction de la température et la préparation de BaCl₂ : X₁X₃

L'interaction du temps de repos et la préparation de BaCl₂ : X₂X₃

L'interaction de la température et le temps de repos et la préparation de BaCl₂ : X₁X₂X₃

Effet moyen des huit essais de Y : $a_0 = \frac{Y_1+Y_2+Y_3+Y_4+Y_5+Y_6+Y_7+Y_8}{8} = 12,71$

Effet principal de la température : $a_1 = \frac{-Y_1+Y_2-Y_3+Y_4-Y_5+Y_6-Y_7+Y_8}{8} = 0,053$

Effet principal du temps de repos : $a_2 = \frac{-Y_1-Y_2+Y_3+Y_4-Y_5-Y_6+Y_7+Y_8}{8} = -0,246$

Effet principal de la préparation de BaCl₂ : $a_3 = \frac{-Y_1-Y_2-Y_3-Y_4+Y_5+Y_6+Y_7+Y_8}{8} = -2,32$

L'interaction X₁X₂ : $a_{12} = \frac{Y_1-Y_2-Y_3+Y_4+Y_5-Y_6-Y_7+Y_8}{8} = -0,08$

L'interaction X₁X₃ : $a_{13} = \frac{Y_1-Y_2+Y_3-Y_4-Y_5+Y_6-Y_7+Y_8}{8} = -0,12$

L'interaction X₂X₃ : $a_{23} = \frac{Y_1+Y_2-Y_3-Y_4-Y_5-Y_6+Y_7+Y_8}{8} = 0,32$

L'interaction X₁X₂X₃ : $a_{123} = \frac{-Y_1+Y_2+Y_3-Y_4+Y_5-Y_6-Y_7+Y_8}{8} = 0,22$

Equation de modélisation :

$$Y = 12,71 + 0,05X_1 - 0,24X_2 - 2,32X_3 - 0,08X_1X_2 - 0,12X_1X_3 + 0,32X_2X_3 + 0,22X_1X_2X_3$$

Interprétation :

A partir de cette équation on constate que :

- BaCl₂ a un **effet négatif** sur la réponse, ce qui nous permet de dire que lorsque on prépare BaCl₂ dans le même jour de son utilisation, la réponse diminue.
- Les autres facteurs et leurs interactions ont des effets négligeables sur la réponse.

Conclusion

La méthodologie des plans d'expériences nous a permis d'étudier les facteurs qui influencent la fiabilité des résultats des sulfates facilement, avec réduction dans le nombre d'essais, variation de tous les facteurs à la fois et gain de temps sacrifié aux essais.

Cette étude nous a permis de conclure que la préparation de BaCl_2 dans le même jour de son utilisation diminue la réponse, c'est-à-dire diminue la concentration des ions sulfates SO_4^{2-} et par conséquent mène à l'obtention de mauvais résultats.

Et par conclusion, pour avoir des résultats bien précis de dosage des ions sulfates par la méthode néphélométrie, il faut travailler avec une solution de BaCl_2 préparée en avance, en effet la stabilité et l'homogénéité de BaCl_2 augmente avec le temps ce qui favorise la dispersion des ions sulfates dans la solution.

Bibliographie

1. laboratoire d'analyses environnementales, agroalimentaires et cosmétiques. *laboqee.com*. [En ligne]
2. Dr. Rachid SALGHI, Professeur à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir. *Chimie des eaux*. agadir : s.n.
3. 3696, ISO. Eau pour laboratoire à usage analytique. *spécification et méthode d'essai*.
4. 7888-1985, ISO.
5. CIE, Publication. Vocabulaire international de l'éclairage . 17.
6. 9297:1989, ISO.
7. 35-301, NF B. Verrerie de laboratoire- burettes. .
8. normalisation, Comité européen .
9. 90-101, la norme NF T.
10. édition, Rodier et al. 9 ème.
11. josmoose. <https://www.josmose.fr/blog/128-l-impact-du-sulfate-sur-votre-sante>. [En ligne]
12. <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA103Tur10.pdf>. [En ligne] 2016.
13. 9280, NM ISO.
14. Dustou, Latapie Laure et Brigitte. spectrophotomètre uv visible. <https://lgc.cnrs.fr/wp-content/uploads/2019/05/Spectro-UV-cor.pdf>. [En ligne]
15. 90-040, NF T.