

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

5/89

وزارة التعليم و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

1Ex  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

## PROJET DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

QUANTIFICATION DE LA POLLUTION AZOTEE  
DES EFFLUENTS DE LA TANNERIE  
MEGISSERIE DE ROUBA  
ESSAI DE NITRIFICATION

Proposé par :

Dr. R. KERBACHI

Etudié par :

BOUDRIES Hacène

Dirigé par :

Dr. R. KERBACHI

S. SEMSARI

PROMOTION JUNI 1989



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

# PROJET DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

### SUJET

QUANTIFICATION DE LA POLLUTION AZOTEE

DES EFFLUENTS DE LA TANNERIE-MEGISSERIE DE ROUIBA

ESSAI DE NITRIFICATION

Proposé par :  
Dr R. KERBACHI

Etudié par :  
BOUDRIES Hacène

Dirigé par :  
Dr R. KERBACHI  
S. SEMSARI

PROMOTION Juin 1989

/)) INISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Promoteurs : Mr le Dr R. KERBACHI et Melle S. SEMSARI

Elève Ingénieur : BOUDRIES Hacène

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع : تقدير التلوث الآزوتي في المياه المستعملة  
من طرف وحدة البياغنة - روبية  
تجارب على النترجة .

ملاحظة : تم في دراستنا من جهة إلى تحديد تراكيز  
الآزوت على شتى أشكاله خلال كل مراحل  
الانتاج ، ومن جهة أخرى إلى محاولة تحديد  
مصادر الآزوت التي التحوت التي يستطيع  
أن تحدث عليه في المكاتب المستعمل أو خلال  
عملية التصفية .

SUJET : Quantification de la pollution azotée dans les effluents de la tannerie-mégisserie de Rouiba. Essai de nitrification.

RESUME : L'étude consistera d'une part à suivre les teneurs de l'azote sous toutes ses formes dans les divers rejets et en fonction des étapes de production et d'autre part, à essayer de déterminer le "devenir" de cet azote, c'est à dire les transformations qu'il pourrait subir après rejet, soit dans le milieu récepteur, soit lors d'éventuels traitements.

SUBJECT : The quantification of nitrogen pollution in the effluents of the tannery (Rouiba). Essay of nitrification.

ABSTRACT : This study will consist of; on the one hand, following the tenors of nitrogen under all its forms in différent tossings and in the funtion of stages of production, on the other hand, it will consist of tempting to determine the becoming of this nitrogen; that is to say, the transformation which can occur either in receving waters or in eventual treatment.

## DEDICACES

A

- \* *La mémoire de mon frère*
- \* *Mes parents*
- \* *Mes frères et soeur*
- \* *Tous les membres de ma famille .*

## REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Avant de présenter ce mémoire, nous tenons à exprimer notre vive gratitude à Monsieur le Docteur R. KERBACHI notre Promoteur et Directeur du Département du Génie de l'Environnement pour toute l'aide et les conseils prodigués, de même que nous remercions Melle S. SEMSARI co-promotrice, pour son assistance et le temps qu'elle nous a consacré.

Nous prions Monsieur le Prof. R. BELABBES de bien vouloir agréer l'expression de notre reconnaissance pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury, et exprimons nos remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner cette étude.

Nous exprimons également nos vifs remerciements à :

- Tous les professeurs qui ont contribué à notre formation.
- Monsieur NAIT CHERIF Directeur du laboratoire, tout le personnel du laboratoire ainsi qu'à Monsieur le Directeur Général de l'E.P.E.ALGER, pour leur précieuse aide.
- Le Directeur de la Tannerie-Mégisserie de Rouiba ainsi que tout le personnel pour l'accueil et la compréhension manifesté.
- Le personnel de notre département pour leur dévouement envers tous les étudiants.
- Mrs S. BOULEKBACHE et D. CHALAL pour leurs aides et encouragements durant tout le semestre.

Enfin, qu'il nous soit permis de traduire toute notre reconnaissance à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail et que chacun trouve ici le témoignage de notre estime et notre gratitude.

## SOMMAIRE

CHAPITRE I. INTRODUCTION	
Préambule .....	1
But du travail .....	2
CHAPITRE II. PRESENTATION DE L'UNITE DE PRODUCTION	
II.1. Situation et historique .....	3
II.2. Volume de production .....	3
II.3. Etude du procédé de fabrication .....	3
II.3.1. Généralités .....	3
II.3.2. Séchage et conservation des peaux .....	3
II.3.3. Atelier de rivière .....	5
II.3.3.1. Trempe et reverdissage .....	5
II.3.3.2. L'enchaucenage .....	5
II.3.3.3. Délainage .....	6
II.3.3.4. Mise en pelain .....	6
II.3.3.5. L'écharnage .....	6
II.3.4. Atelier de tannage .....	7
II.3.4.1. Le déchaulage .....	7
II.3.4.2. Le confitage .....	7
II.3.4.3. Le dégraissage .....	8
II.3.4.4. Le picklage .....	8
II.3.4.5. Le tannage .....	8
II.3.4.6. Le retannage .....	9
II.3.5. Atelier de finition .....	9
II.3.5.1. Teinture .....	9
II.3.5.2. Nourriture .....	9
II.3.5.3. Acidification .....	9
II.4. Produits chimiques .....	9
II.5. Alimentation et besoins en eau .....	9
II.5.1. Alimentation .....	12
II.5.2. Besoins en eau .....	12
II.6. Système d'évacuation des eaux usées .....	12
CHAPITRE III. LES EAUX RESIDUAIRES DE TANNERIE	
III.1. Généralités .....	14
III.2. Origine et caractéristique des eaux résiduaires de tannerie .....	14
III.2.1. Les paramètres du bilan pollution .....	14

III.2.1.1. Le volume .....	14
III.2.1.2. Demande chimique et biologique en oxygène .....	15
III.2.1.3. Matières décantables et matières en suspension .....	15
III.2.1.4. La salinité .....	15
III.2.1.5. La toxicité .....	15
III.2.2. Les niveaux d'intervention .....	16
III.2.2.1. Premier niveau .....	17
III.2.2.2. Deuxième niveau .....	17
III.2.2.3. Troisième niveau .....	17
III.2.2.4. Quatrième niveau .....	18
III.2.3. Les traitements préventifs .....	18
III.2.3.1. Le bain de trempé .....	19
III.2.3.2. Les pelains .....	19
III.2.3.2.1. Premier type de traitement .....	20
III.2.3.2.2. Second type de traitement .....	20
III.2.3.2.3. Bain de dégraissage .....	21
III.2.3.2.4. Bain de tannage au chrome .....	21
CHAPITRE IV. ETUDE THEORIQUE SUR L'AZOTE	
IV.1. Introduction .....	24
IV.2. Le cycle de l'azote .....	24
IV.2.1. La fixation de l'azote .....	24
IV.2.2. L'assimilation .....	26
IV.2.3. L'amonification .....	26
IV.2.4. La nitrification .....	26
IV.2.5. La dénitrification .....	26
IV.3. Origine de l'azote dans les tanneries .....	27
IV.3.1. Généralités .....	27
IV.3.2. Origine de l'azote dans les tanneries .....	28
IV.3.2.1. Les protéines de la peau .....	28
IV.3.2.2. Les réactifs utilisés pour le traitement des peaux .....	30
IV.4. Impact des rejets azotés sur l'environnement.....	30
IV.4.1. Effet sur la qualité des milieux récepteurs ...	30
IV.4.2. Les risques sanitaires .....	32
IV.5. Elimination de l'azote .....	33
IV.5.1. Procédés physico-chimiques .....	35
IV.5.1.1. Stripping .....	35
IV.5.1.2. Les résines échangeuses d'ions .....	35
IV.5.1.3. Electrodialyse .....	36
IV.5.1.4. Traitement électrochimique .....	36

IV.5.2. Procédés biologiques ..	36
IV.5.2.1. Rappel sur le procédé d'épuration par boues activées .....	36
IV.5.2.1.1. Description du procédé .....	37
IV.5.2.1.2. Principe de l'épuration .....	37
IV.5.2.2. La nitrification Biologique .....	37
IV.5.2.2.1. Facteurs physico-chimiques influençant la nitrification .....	40
IV.5.2.2.2. Inhibiteurs de la nitrification .....	44
 CHAPITRE V. PARTIE EXPERIMENTALE	
V.1. Prélèvement et échantillonnage .....	48
V.2. Paramètres d'analyse .....	50
V.3. Evaluation quantitative de la pollution .....	50
V.3.1. Interprétation des résultats .....	55
V.4. Essai de réduction au laboratoire de la pollution azotée .....	62
V.4.1. essais de précipitation des protéines .....	62
V.4.1.1. Méthode .....	62
V.4.1.2. Résultats et interprétations .....	63
V.4.2. Autres techniques de récupération des protéines...	64
V.5. Essai de mise en évidence de la nitrification .....	65
V.5.1. La respirométrie .....	65
V.5.1.1. But et principe .....	65
V.5.1.2. Matériel .....	66
V.5.1.3. Méthodes .....	66
V.5.2. Résultats et interprétations .....	68
V.5.2.1. Cas de l'effluent brut - exutoire .....	68
V.5.2.2. Cas de l'effluent précédé d'un traitement physico-chimique .....	70
 CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS .....	 76
ANNEXE .....	
BIBLIOGRAPHIE .....	

Figure II.1.	: Zone industrielle de Rouiba-Réghaïa .....	4
Figure IV.1.	: Cycle de l'azote .....	26
Figure IV.2.	: Structure histologique de la peau .....	29
Figure IV.3.	: Principaux rejets tout au long de la fabrication du cuir .....	31
Figure IV.4.	: Effet du pH et de la température sur l'équilibre .....	34
Figure IV.5.	: Schéma des principes d'une station d'épuration par traitement biologique .....	38
Figure IV.6.	: Influence du pH sur la nitrification .....	42
Figure IV.7.	: Effet de la charge massique sur la nitrification .....	43
Figure IV.8.	: Effet de l'âge des boues sur la nitrification .....	43
Figure V.1.	: Plan d'assainissement et point de prélèvement .....	49
Figure V.2.	: Appareil respirométrique .....	67
Figure V.3.	: Consommation en oxygène en fonction du temps : cas de l'effluent brut .....	69
Figure V.4.	: Solubilité de l'hydroxyde de chrome en fonction du pH .....	72
Figure V.5.	: Consommation en oxygène en fonction du temps : cas de l'effluent précédé d'un traitement physico-chimique .....	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1.	: Produits chimiques utilisés dans la mégisserie de Rouiba .....	10
Tableau II.2.	: Besoins en eau .....	13
Tableau III.1.	: Diagramme de fabrication d'une mégisserie et nature des rejets polluants .....	23
Tableau IV.1.	: Valeurs de la pollution azotée brute aux U.S.A. ....	27
Tableau IV.2.	: Procédés physico-chimiques pour l'élimination de l'azote .....	35
Tableau IV.3.	: Tableau récapitulatif des composés inhibiteurs de la nitrification.....	47
Tableau V. 1.	: Résultats des analyses effectuées au niveau de la trempé (point A) .....	51
Tableau V. 2.	: Résultats des analyses effectuées au niveau du pelain (Point B) .....	52
Tableau V. 3.	: Résultats des analyses effectuées au niveau du tannage (point C) .....	53
Tableau V. 4.	: Résultats des analyses - exutoire .....	54
Tableau V. 5.	: Test de toxicité sur NaCl en milieu neutre	56
Tableau V. 6.	: Proportions relatives d'azote Kejdhal, ammoniacal et nitriques .....	61
Tableau V. 7.	: Teneur en protéines pour les différents bains avant et après précipitation .....	63
Tableau V. 8.	: Teneurs relatives d'azote pour différents bains .....	63
Tableau V. 9.	: Composition des deux mélanges en azote sous différentes formes .....	68
Tableau V.10.	: Teneur et taux d'élimination des sulfures par aération pendant six heures en présence d'un catalyseur .....	71
Tableau V.11.	: Teneur du chrome avant et après précipitation .....	71
Tableau V.12.	: Composition des deux mélanges en azote sous différentes formes .....	74

CHAPITRE I

INTRODUCTION

## P R E A M B U L E .

*L'azote est un des constituants universels de la matière vivante. Comme tel, il est omniprésent dans le monde végétal et animal. La nourriture de milliards d'êtres humains dépend de leur capacité à dompter les transformations du cycle de l'azote en faveur d'une plus grande production de biomasse. Quoi de plus naturel, Quoi de plus normal donc de le trouver sous des formes variées dans le sol, l'eau et l'atmosphère.*

*Cependant l'utilisation massive des engrais et l'importance des rejets industriels et des effluents de grandes concentrations urbaines conduisent dans notre environnement actuel à un accroissement des composés azotés. Cet accroissement contribue au déséquilibre du cycle naturel de l'azote en particulier dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Les concentrations en nitrate et en ammoniacque n'ont cessé d'augmenter au cours de ces dix dernières années.*

*Diverses mesures ont été prises pour lutter contre la pollution croissante des eaux de surface dont une conséquence importante peut être l'eutrophisation.*

*" L'Eutrophisation est un enrichissement des eaux en substances nutritives qui aboutit généralement à des modifications symptomatiques telles que la production accrue d'algues et d'autres plantes aquatiques, la dégradation de la pêche, la détérioration de la qualité de l'eau ainsi que tous les usages qui en sont fait en général " .*

*Le phénomène est extrêmement complexe mais on peut donner une explication schématique .*

*- Les eaux usées contenant de grandes quantités de substances nutritives comme l'azote et le phosphore favorisent par leur déversement dans les milieux récepteurs, la croissance rapide et continue d'algues et plantes aquatiques.*

*- Les algues ont une période de vie très courte et se décomposent très rapidement.*

*- Cette décomposition organique se traduit par une forte demande en oxygène du milieu.*

- Le déficit en oxygène crée des conditions anaérobies dont les premières conséquences sont la formation d'hydrogène sulfuré, d'ammoniac, de matières minérales etc... qui colmatent progressivement le lit du milieu récepteur dans lequel sont rejetées les eaux.

Cette dégradation du milieu naturel a suscité ces dernières années chez l'homme une prise de conscience importante qui se traduit par des études de réduction de la pollution de plus en plus poussées. Mais bien que les techniques de dépollution mises en oeuvre soient devenues une véritable science, il n'en demeure pas moins que le rythme de développement de l'industrie reste beaucoup plus rapide que celui de ces techniques et ce, surtout dans les pays en voie de développement comme l'Algérie.

### BIT DU TRAVAIL .

Dans notre pays une des sources les plus importantes de la pollution par l'azote est l'industrie de transformation de la peau. Cette industrie qui tend à se développer de plus en plus, engendre une pollution azotée très variée qui est due aussi bien à la matière première à traiter qu'au mode de traitement appliqué.

Dans ce travail nous nous intéresserons à l'étude de l'azote contenu dans les effluents industriels de la Tannerie-Mégisserie de Rouiba (ENIPEC de ROUIBA). Cette entreprise est implantée dans une vaste zone industrielle et évacue ses rejets sans traitement préalable dans le lac de Réghaïa qui devient de plus en plus un collecteur et réservoir de diverses pollutions. L'étude consistera d'une part à suivre les teneurs de l'azote sous toutes ses formes dans les divers rejets et en fonction des étapes de production et d'autre part à essayer de déterminer le " devenir " de cet azote; c'est à dire les transformations qu'il pourrait subir après rejet, soit dans le milieu récepteur, soit lors d'éventuels traitements.

CHAPITRE II

PRESENTATION DE L'UNITE DE PRODUCTION

## II. 1.- SITUATION ET HISTORIQUE .

La tannerie-mégisserie de Rouiba, unité dépendant de l'Entreprise Nationale des Industries des Peaux et du Cuir ( E.N.I.P.E.C. ex : SONIPEC ) spécialisée dans le traitement des peaux d'ovins est implantée dans la Zone Industrielle de Rouiba-Réghaïa (fig. II.1) et, est entrée en production en 1966.

## II. 2.- VOLUME DE PRODUCTION .

Cette unité a été réalisée pour une production maximum de 9.000 peaux par jour et devait traiter en parallèle, dans un atelier de fourrure, 800 peaux quotidiennement.

## II. 3.- ETUDE DU PROCEDE DE FABRICATION .

### II. 3.1.- GENERALITES .

La tannerie est l'industrie de transformation de la peau brute, substance putrescible, en cuir, matériau beaucoup plus résistant aux agressions physiques, chimiques et bactériennes.

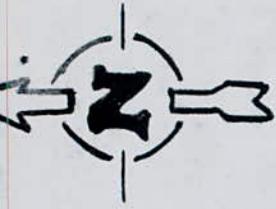
Le travail du tanneur consiste à se débarrasser tout d'abord de tout ce qui n'est pas collagène, et ceci à l'aide de divers procédés chimiques et mécaniques, afin de ne conserver que la texture typique du feutrage dermique, qui après tannage, conduira au cuir proprement dit. Le tannage végétal et le tannage au chrome sont les procédés les plus utilisés dans cette unité (1)

Les principales phases de transformation qui aboutissent au produit final qu'est le cuir se répartissent en trois ateliers :

- Atelier de rivière
- Atelier de tannage
- Atelier de finition.

### II. 3.2.- SECHAGE ET CONSERVATION DES PEAUX .

Les peaux dépouillées ne sont pas directement tannées. Pour éviter la fermentation et la putréfaction, la conservation des peaux se fait après déshydratation. Le procédé généralement utilisé est le



ROUBA

VERS LE MARRAIS

REGHAIA

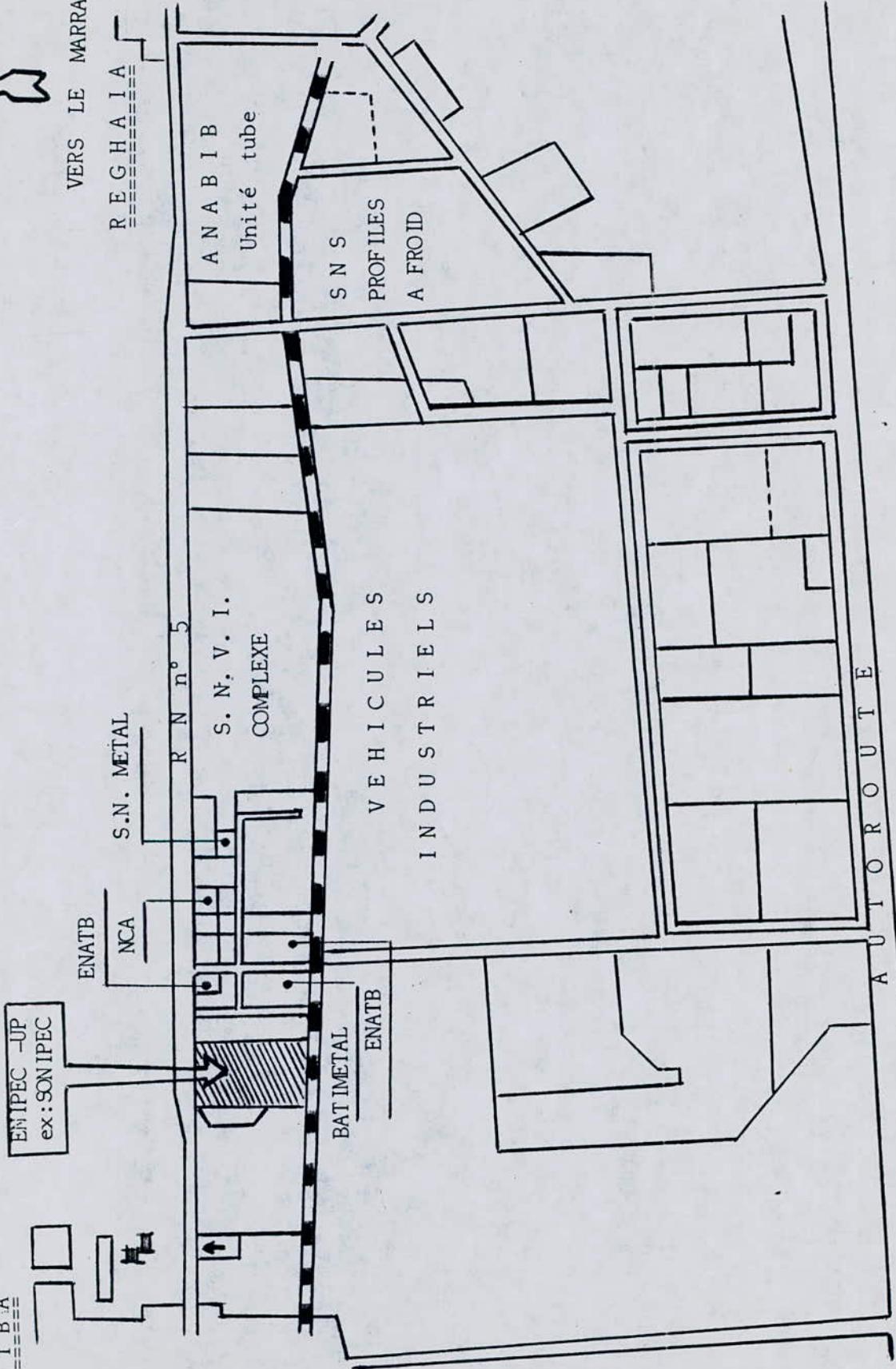


Figure II.1 : ZONE INDUSTRIELLE DE ROUBA - REGHAIA

salage, le coté chair étant recouvert d'une couche de sel (NaCl). Cette phase étant effectuée par les différents collecteurs, le travail à l'usine commence à partir de peaux déshydratées.

### II. 3.3.- ATELIER DE RIVIERE .

Le travail de rivière comprend tout une série d'opérations :

- La trempé ou le reverdissage
- L'enchaucenage
- Le délainage
- Le pelanage
- L'écharnage

#### II. 3.3.1.- TREMPE OU REVERDISSAGE .

Cette opération a pour but essentiel de faire reprendre à la peau brute l'eau qu'elle a perdu au cours de sa conservation, et a également pour objectif l'élimination des produits de conservation et de toutes les souillures.

Les peaux séjournent un temps suffisant pour que les fibres se réhydratent. La réhydratation doit être complète, mais aussi le plus rapidement possible, car dès que les peaux ou certaines parties de la peau ont repris suffisamment d'eau, elles sont à nouveau putrescibles. Pour empêcher les développements microbiens des bactéries de la putréfaction qui est accentuée par le climat, il est nécessaire d'appliquer systématiquement des produits bactéricides lors du reverdissage.

Le reverdissage s'effectue dans des coudreuses ayant une capacité telle que le volume d'eau soit au moins égal à 300 % des peaux salées. On ajoute à l'eau des anticeptiques et des produits auxiliaires de tels produits doivent exercer un effet mouillant et dégraissant. L'opération dure 48 heures pour les peaux sèches et 24 heures pour les peaux vertes.

#### II. 3.3.2.- L'ENCHAUCENAGE .

Il s'agit de traitement qui ne provoque que l'épilage avec un gonflement et un pelanage minimum de la peau.

- L'épilage est une action chimique qui dégrade plus ou moins fortement l'épiderme et les poils.

- Le pelanage est une action chimique sur les fibres blanches (collagène) du derme provoquant une hydrolyse plus ou moins importante sur celles-ci.

Cette méthode est employée lorsque l'on veut récupérer les poils, il s'agit donc de permettre l'élimination du poil sans le dégrader. On prépare un mélange de chaux et de sulfure de sodium assez concentré, par exemple :

- 100 Kgs de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- 30 Kgs de  $\text{Na}_2\text{S}$
- 400 litres d'eau

on obtient une suspension visqueuse appelée "enchaux". Par un moyen approprié on enduit le côté chair des peaux reverdies avec l'enchaux. Les peaux sont ensuite empilées chair contre chair afin d'éviter le contact des poils avec l'enchaux. Elles sont laissées en pile pendant un temps compris entre 4 et 16 heures, jusqu'à ce que la laine puisse s'éliminer par simple traction ou friction.

#### II. 3.3.3.- DELA INAGE .

Le délainage est effectué mécaniquement par des delaineuses qui détachent la laine de la peau. Le délainage est facilité par l'opération précédente.

#### II. 3.3.4.- MISE EN PELAIN .

Le but de cette opération est d'attendrir l'épiderme et d'attaquer la Kératine des poils pour libérer le derme. C'est ce dernier qui devient cuir.

Cette opération est effectuée dans des coudreuses, où les peaux sont retournées de temps à autre et soumises à l'action d'un lait de chaux durant 2 jours.

#### II. 3.3.5.- L'ECHARNAGE .

Après élimination de l'épiderme et des poils, il reste le derme et le tissu sous-cutané. Comme il n'est pas possible de les séparer par un traitement chimique, on éliminera mécaniquement le tissu sous-cutané à l'aide d'écharneuses en présence d'eau, ce qui facilitera aussi la pénétration des produits de tannage

## II. 3.4.- ATELIER DE TANNAGE .

Après le travail préliminaire (travail de rivière) les peaux passent dans l'atelier humide pour être tannées. les différentes phases de transformation de la peau dans l'atelier de tannage sont :

- Le déchaulage
- Le confitage
- Le dégraissage
- Le picklage
- Le tannage
- Le retannage

### II. 3.4.1.- LE DECHAULAGE .

Les opérations précédentes ayant éliminées d'une part l'épiderme et les poils, et d'autre part le tissu sous-cutané, il reste donc le derme de la peau initiale, alcalin et gonflé.

L'opération de déchaulage est réalisée dans des foulons à l'aide de produits déchaulant tels que le sulfate d'ammonium, le nitrate de sodium, l'ammonitrate etc... Après un bain d'une heure et demi, on contrôle le pH qui doit obligatoirement être compris entre 5 et 8, à l'aide de la phénolphtaléine comme indicateur.

### II. 3.4.2.- LE CONFITAGE .

Le confitage est une opération qui complète le déchaulage et provoque aussi une modification de structure du tissu dermique de la peau. Ces modifications sont de nature biochimique et permettent d'obtenir un cuir souple à fleur propre et plus fine.

Les modifications biochimiques que l'on peut constater après le confitage sont les suivantes :

- La dégradation plus ou moins complète des fibres jaunes ou élastiques.
- L'attaque superficielle des fibres collagéniques qui provoque une défibrillation des faisceaux fibreux du derme.
- La dissolution complète des substances Kératiniques.

Ces modification sont produites par enzymes "d'Oropon", l'activité de ces enzymes est maximale lorsque l'opération est

effectuée entre pH 7,5 et 8,5 à une température de 35°C.

#### II. 3.4.3.- LE DEGRAISSAGE .

Cette opération est obtenue par l'action d'une solution de pétrole à 20 % du poids des peaux en tripe, et des détergents (liquides) en quantité de 2 % . L'opération dure environ 2 heures, on procède par la suite à une évacuation et à un rinçage.

#### II. 3.4.4.- LE PICKLAGE .

Le picklage consiste à faire absorber à la peau en tripe une quantité importante d'acide fort en présence de sel neutre (NaCl) pour réprimer le gonflement que provoquerait l'acidité du milieu.

Le picklage est réalisé dans les buts suivants :

- Pour la conservation de la peau en tripe.
- Pour préparer la peau au tannage au chrome.
- Pour préparer la peau à toutes les opérations dans lesquelles il est nécessaire aux fibres dermiques de se trouver en milieu acide; par exemple : tannage au chrome, tannage végétal ultra-rapide.

Le picklage nécessite un foulon. La peau est mise dans un bain concentré ainsi composé :

- Eau 100 % à 150 % du poids en tripe.
- Sel (NaCl) 15 %
- Acide formique 0,4 %
- Acide acétique 0,7 %

#### II. 3.4.5.- LE TANNAGE .

C'est l'opération fondamentale dans le procédé de traitement des peaux en cuir. Le tannage est un procédé de stabilisation de la protéine collagénique. Il résulte d'une réaction chimique entre les matières tannantes et les groupes réactifs du collagène. Cette réaction rend le cuir imputrescible et résistant à la dégradation par des mécanismes physiques et biologiques (2)

L'opération de tannage proprement dite est réalisée par un rajout d'une solution dans le bain de picklage. Cette solution est

composée de :

- ( chromitan B (26 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
- ( ou
- ( bychrome F (autobasifiant)
- eau.

#### II. 3.4.6.- LE RETANNAGE .

Une fois tannées, essorées et triées suivant la qualité et l'épaisseur corrigée par débrayage mécanique, les peaux sont introduites dans un bain chaud (60°) de chrome à 4 % puis neutralisées à l'aide de sels basiques (formiate de sodium ou borax).

#### II. 3.5.- ATELIER DE FINITION .

##### II. 3.5.1.- TEINTURE .

Cette opération consiste à donner la couleur voulue au cuir, elle se fait à sec avec :

- 1% d'ammoniac ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )
- 4 % de colorant

cette opération est réalisée dans des foulons et dure environ 45 minutes.

##### II. 3.5.2.- NOURRITURE .

Le but de cette opération est d'augmenter la résistance du cuir à la déchirure à l'aide d'un mélange constitué d'eau et d'huiles.

##### II. 3.5.3.- ACIDIFICATION .

L'acidification est constituée par un rajout dans le même bain d'acide formique ainsi que d'autre produits.

#### II. 4.- PRODUITS CHIMIQUES .

Les produits chimiques utilisés au sein de l'ENIPEC et leur quantité sont résumés dans le tableau II.1.

#### II. 5.- ALIMENTATION ET BESOINS EN EAU .

O P E R A T I O N	P R O D U I T S U T I L I S E S	C O N S O M M A T I O N en Kg/tonne de peaux
- TREMPE	- anti-septique KMN - Mouillant sandozine	0,53 1,9
- ENCHAUCENAGE	- sulfure de sodium - Chaux	58,3 83,3
- RETANNAGE	- sulfure de sodium - Chaux	640 906,7
- DECHAULAGE	- Ammonitrate - Mouillant bay nold.	60 112,5
- CONFITAGE	- Oropon (ON <sub>2</sub> )	0,45
- DEGRAISSAGE	- Pétrole - Mouillant bay nold.	300 28,5
- PICKLAGE	- Chlorure de sodium - Acide formique - Acide sulfurique	150 6 10,5
- TANNAGE	- Sulfate de chrome - Chronitome MS - Anti-septique KM 11	45 178,3 3,75
- LAVAGE	- Sandozine NIL	0,79
- RETANNAGE	- Chromitan MS - Rellasan G.F.	40 20
- NEUTRALISATION	- Formiade de sodium - Bicarbonate de sodium	10 15

Tableau II.1 Produits chimiques utilisés dans la Mégisserie de Rouiba

Source : ENIPEC

Tableau II.1 (suite)

O P E R A T I O N	P R O D U I T S U T I L I S E S	C O N S O M M A T I O N en Kg/tonne de peaux
- RETANNAGE	- Tannigan PR - Adurin MI	40 30
- NOURRITURE	- Olinoi 85 - Olinoi DL - Pelason GF - Acide formique	60 30 10 15
- TEINTURE	- Ammoniaque - Colorant anionique - Acide formique - Acide acétique - Colorant basique - Mimosa	25 80,5 15 20 5 20,25
- PIGMENTATION	- Pigment - Caséine - Cire - Résine souple - Résine médive - Pénétrateur - Toucher gras	30,80 0,17 8,17 23 20 6,7 4,8
- FIXATION	- Laque WS	15,3

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés dans la Mégisserie de Rouiba.

Source : ENIPEC

### II.5.1.- ALIMENTATION .

L'alimentation en eau de la tannerie est assurée par des forages de l'unité et surtout par l'E.P.E.ALGER à partir du réseau d'eau alimentant toute la zone industrielle. Malgré cela, on constate de fréquentes coupures perturbant la chaîne de production.

### II. 5.2.- BESOINS EN EAU .

Lors de la réalisation de l'unité, le débit moyen nécessaire adopté par le bureau d'études était de 18,78 l/s soit 1.600 m<sup>3</sup> jour alors qu'actuellement le volume dont elle dispose est inférieur à 1.000 m<sup>3</sup>/jour.

L'absence de compteurs volumétriques dans la tannerie ne nous permet pas de connaître de manière précise le volume d'eau consommé. Des renseignements recueillis, les consommations journalières en eau nécessaires aux différentes phases de production pour le traitement d'environ 8.000 peaux sont représentées sur le tableau (II.2)

### II. 6.- SYSTEME D'EVACUATION DES EAUX USEES .

Les divers effluents caractérisant les étapes de transformation de la peau suivent des caniveaux par gravité. Ils sont évacués vers l'égout principal de l'unité, lequel donne sur le réseau d'assainissement principal de la Commune de Rouiba qui déverse directement dans le lac de Reghaïa.

Opérations	VOLUME (m <sup>3</sup> )	% PAR RAPPORT AU VOLUME TOTAL	NOMBRE DE LITRES PAR PEAU
- Trempe	360	50	45
- Echaucenage	2	0,3	0,25
- Lavage laine	80	9,6	10
- Pelanage	100	13,6	12,5
- Echarmage	20	2,8	2,5
- Déchaulage - Confitage	10	1,4	1,25
- Dégraissage	10	1,4	1,25
- Picklage - Tannage	14,4	2	1,8
- Retannage - Nourriture	40	5,5	5
- Néttoyage - Atelier	100	13	12,5
- T O T A U X	736,4	100	92,05

Tableau II.2 : Besoins en eau - source ENIPEC -

CHAPITRE III

LES EAUX RESIDUAIRES DE TANNERIE

### III. 1.- GENERALITES .

La pollution engendrée par les industries de transformation de la peau brute est caractérisée par un volume d'eau résiduaire contenant une grande quantité de matière oxydable, en majorité des matières solubles et en suspension, et enfin certains composés toxiques présentant un danger pour l'environnement (3).

Le volume d'eau résiduaire dans les tanneries est variable suivant l'importance et la nature des installations, et selon le mode de tannage ( $5 \text{ m}^3$  d'eau pour 100 Kgs de peaux séchées traitées) (4). L'importance de ces eaux résiduaires a suscité les spécialistes en pollution à se pencher sur le problème des effluents de tanneries afin de diminuer leur impact sur l'environnement.

Devant la diversité des produits utilisés d'une tannerie à une autre, et des différents procédés, pour la transformation de la peau brute en cuir, le problème de traitement des eaux résiduaires devient de plus en plus complexe, et ne permet pas de standardiser un schéma d'épuration.

Avant d'aborder le cas de la tannerie-mégisserie de Rouiba, il est utile de donner un aperçu sur les travaux réalisés à travers le monde dans le domaine du traitement et la caractérisation des eaux résiduaires de tannerie.

### III. 2.- ORIGINE ET CARACTERISTIQUE DES EAUX RESIDUAIRES DE TANNERIE .

#### III. 2.1.- LES PARAMETRES DU BILAN POLLUTION .

##### III. 2.1.1.- LE VOLUME .

Les volumes d'eaux sont très variables et ce en fonction des procédés technologiques de chaque tannerie et de son équipement. Le dimensionnement des différents ouvrages d'une station d'épuration, dépend de l'élément véhiculant qu'est l'eau. Il est connu que par tonne de peaux mise à l'eau, les rejets varient de 40 à  $120 \text{ m}^3$  pour les fabriques de cuir à dessus, de 60 à  $80 \text{ m}^3$  pour les fabriques de cuir à semelles et de 100 à  $280 \text{ m}^3$  pour les mégisseries (5).

### III. 2.1.2.- DEMANDE CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE EN OXYGENE .

Les mesures des demandes chimiques et biologiques en oxygène ( DCO et DBO ) représentent les matières oxydables, c'est à dire les matières dont le rejet provoque une consommation plus ou moins totale de l'oxygène dissous dans le milieu récepteur.

Pour une tannerie de cuir à dessus, les rejets sont de 75 à 80 Kgs de DBO<sub>5</sub>, et de 200 à 220 Kgs de DCO par tonne de peaux trempées, ce qui équivaut en matières oxydables totale à 115 à 125 Kgs par tonne (6).

### III. 2.1.3.- MATIERES DECANTABLES ET MATIERES EN SUSPENSION .

La matière décantable permet d'avaluer la quantité de boues pouvant être déposée par l'effluent; la matière en suspension quant à elle permet d'évaluer la tendance au trouble, voir à l'opacité, stoppant la pénétration des rayons lumineux nécessaires au milieu récepteur.

A titre d'indication, le taux moyen des MES engendrées parla fabrication du cuir à dessus est de 140 Kgs par tonne de peaux trempées en moyenne (7).

### III. 2.1.4.- LA SALINITE .

Si cette dernière est trop importante, elle peut conduire à un déséquilibre bio-chimique du milieu récepteur et même avoir une action toxique. On sait qu'à une concentration de 25 g/l par exemple, le chlorure de sodium provoque une chute de 25 % de la DBO d'un milieu par inhibition de l'activité bactérienne (6). Cette salinité est très variable en raison du grand nombre de procédés de fabrication; on peut toutefois l'évaluer à 250 à 300 Kgs de sel par tonne de peaux trempées.

### III. 2.1.5.- LA TOXICITE .

Cette toxicité est difficile à évaluer parce que toute relative. En effet ce qui est toxique pour une espèce vivante ne l'est pas forcément pour les autres.

Dans la chaîne écologique, cinq niveaux sont distingués :

- Les bactéries
- Les algues
- Les micro-crustacés
- Les poissons
- L'être humain (éventuellement)

Pour les effluents industriels, dans la majorité des cas, la toxicité est mesurée sur un micro-crustacé très répondeur: la daphnie. C'est l'espèce *Daphnia Magna* Strauss qui a été choisie, communément appelée "puce d'eau". Cette mesure est effectuée par détermination de la dilution à laquelle il faut amener un échantillon de l'effluent considéré afin d'immobiliser pendant 24 heures, 50 % de la population des daphnies placées au sein de la solution. L'unité de mesure étant l'Equitox.

Toutes ces données concernant les paramètres de la pollution de la Tannerie-Mégisserie ont permis de tirer facilement les conclusions suivantes :

- Le volume rejeté est important.
- Le taux de matières oxydables est élevé et composé en majorité de matières organiques.
- Il y a formation d'une quantité de boues relativement grande
- La toxicité est assez importante.
- La salinité est un facteur non négligeable.

### III. 2.2. LES NIVEAUX D'INTERVENTION .

Afin de rechercher les différents stades d'intervention possibles visant à entraîner une diminution en amont de la pollution rejetée, il a fallu remonter la chaîne de fabrication.

En fonction de ces interventions, la fabrication peut être schématisée de la façon suivante :

- Niveau 1 : Eau et produits
- Niveau 2 : Technologie et matériel
- Niveau 3 : Traitement avant rejet  
Récupération  
Recyclage
- Niveau 4 : Epuration

### III. 2.2.1.- PREMIER NIVEAU .

Avant l'introduction des peaux dans les foulons, on peut sélectionner les produits provoquant un minimum de pollution, tout en conservant au cuir ainsi obtenu les qualités primitives requises.

En outre, certains composés sont employés en plus grandes quantités qu'il n'est nécessaire, par exemple la chaux dans les pelains, le chrome, les agents tensio-actifs, les huiles de nourriture, les colorants etc.... Les épuisements des bains sont mauvais et une trop forte proportion de ces produits reste dans les eaux résiduaires. Une action dès ce premier stade ne peut donc être que salutaire, sans compter les avantages économiques qu'elle comporte si tous ces produits sont utilisés en quantités plus modérées.

### III. 2.2.2.- SECOND NIVEAU .

Il consiste à faire appel à une technologie plus rationnelle permettant de considérer le foulon de traitement comme partie intégrante du travail du cuir et non plus comme de simples récipients. On jouant sur les longueurs des bains, les vitesses de rotation, les charges des foulons, il a été possible déjà d'améliorer les épuisements de façon notable. On peut également éviter les gaspillages d'eau en n'opérant plus par rinçage en continu sur opération, mais par un ou deux lavages dans tous les cas où cela est possible.

### III. 2.2.3.- TROISIEME NIVEAU .

Il se situe lors de la vidange des foulons. A ce stade deux possibilités sont offertes :

- Soit on évacue simplement le bain usagé vers le quatrième et dernier niveau.
- Soit on l'isole afin de lui appliquer un traitement partiel plus ou moins poussé.

Le choix de la seconde solution peut être motivé par trois objectifs :

1.- Une pré-épuration du bain isolé afin d'en diminuer un composé gênant lors de l'homogénéisation globale : ainsi, les sulfures résiduaires, s'ils ne sont oxydés avant neutralisation du pelain, risquent de se dégager sous forme de  $H_2S$  ou bien de perturber fortement

la flore bactérienne lors des traitements biologiques.

2.- La récupération d'un composé chimique bien précis en vue de sa réutilisation en fabrication ou bien de sa revalorisation sous une forme quelconque.

3.- Le piégeage de la "totalité" du bain résiduaires et, sous réserve d'un simple complément dans ses composants initiaux, la réutilisation directe de ce bain dans sa fonction primitive.

#### III. 2.2.4.- QUATRIEME NIVEAU .

C'est le mélange direct de tous les bains en vue d'une épuration globale avant rejet dans le milieu récepteur. Il faut avant tout être conscient du fait que ce quatrième niveau ne pourra jamais être totalement supprimé, même en faisant intervenir des techniques préventives multiples et élaborées.

#### III. 2.3.- LES TRAITEMENTS PREVENTIFS.

Le premier travail consiste donc à bien connaître chacun des bains afin d'en déterminer la contribution à la pollution globale; connaissant cela, il sera possible d'en déduire s'il est intéressant ou non de le traiter séparément. En suivant l'ordre logique d'une fabrication, le premier bain est le bain de trempé.

1.- Dans le bain de trempé, les peaux absorbent l'eau qu'elles ont perdue au cours de la conservation, mais d'autre part, le sel et les salissures passent en solution ou en suspension, ce qui conduit à une très forte salinité. On trouve en effet qu'il dégorge dans ce bain de 140 à 160 Kgs de sel par tonne de peaux, ce qui représente pour ce seul bain 60 % de la salinité de tout l'effluent (6). C'est là le premier point important à retenir.

2.- Au stade de l'épilage-pélanage, on introduit dans ce bain des composés non solubles (chaux en excès), des produits toxiques (sulfure) et l'on dissout des matières organiques (Kératines). Ceci se traduit par la présence dans le bain résiduaire d'une charge polluante très élevée.

Si l'on dresse un bilan partiel relatif au seul travail de rivière, sa contribution à l'ensemble est la suivante (6) :

- 80 % de la  $DBO_5$
- 70 % de la DCO
- 60 % des MES
- 60 % de la salinité
- 80 % de la toxicité

3.- Les bains de décaulage, de confitage et de lavage exercent relativement peu d'influence sur la DBO et la DCO. Par contre leur salinité a été évaluée à 10 % de la salinité totale.

4.- Les bains de picklage-tannage n'ont également qu'une incidence faible sur le taux de matières oxydables, par contre la salinité est plus importante. En effet, les deux bains réunis contribuent à une salinité de 30 à 35 % de la salinité totale.

A la lumière de tous ces résultats, quatre points particulièrement critiques se dégagent :

#### III. 2.3.1.- LE BAIN DE TREMPE .

Les procédés permettant la récupération des sels minéraux en solution font appel à des techniques très évoluées comme l'osmose inverse, et nécessitent de gros apports d'énergie telle que l'évaporation.

Actuellement, il n'existe pas de solution simple et peu onéreuse à ce problème.

#### III. 2.3.2.- LES PELAINS .

Ils renferment la majorité de la pollution organique, une grande part des matières en suspension et surtout la presque totalité de la toxicité. C'est donc à ce stade qu'il convient d'intervenir. Les moyens à la disposition des industries pour éviter le rejet des sulfures sont de deux types :

- Soit des procédés permettant d'éliminer les sulfures par oxydation du soufre à des degrés divers : alors aucune récupération n'est possible.
- Soit des procédés permettant de séparer le soufre maintenu à l'état de sulfures, donc réutilisables pour l'épilage.

### III. 2.3.2.1.- PREMIER TYPE DE TRAITEMENT .

L'oxydation peut être réalisée à l'aide des gaz de fumées ou bien par l'oxygène provenant de l'air ou d'un peroxyde.

- Dans le premier cas, les eaux sulfureuses sont mises en contact avec le gaz carbonique, ce qui provoque une acidification libérant  $H_2S$ . Cet hydrogène sulfuré est alors oxydé par l'anhydride sulfureux présent dans les gaz de fumées, à l'état de soufre. Le sodium et le calcium se retrouvent à l'état de carbonate et bicarbonate. On obtient donc une désulfuration et une neutralisation partielle du bain (procédé SCHOLZ)

- Dans le second cas, le bain résiduaire est violemment brassé à l'aide d'air surpressé afin d'assurer un mélange intime de l'air et de l'eau; un catalyseur étant nécessaire pour accélérer l'opération, le chlorure de cobalt ou le sulfate de manganèse permettent d'assurer la désulfuration en 6 à 7 heures.

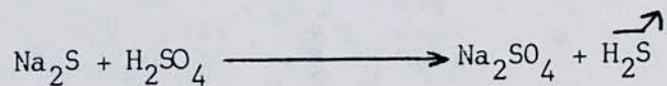
Il est possible de compléter la désulfuration par une précipitation des protéines en acidifiant le bain jusqu'à un pH voisin de leur point iso-électrique (pH = 4 pour les Kératines). Cette précipitation sera suivie d'une décantation ou d'une centrifugation afin de séparer les boues organiques formées.

### III. 2.3.2.2.- SECONDS TYPES DE TRAITEMENT .

Ils permettent la récupération du sulfure, et peuvent être :

- soit la séparation en un premier temps par réutilisation
- soit le recyclage direct.

Le procédé de séparation du sulfure de sodium consiste en l'acidification du pelain résiduaire en récipients étanches afin de libérer  $H_2S$ .



Puis, l'hydrogène sulfuré libéré ( $H_2S$ ) est mis en contact avec un produit alcalin, par barbotage dans une solution de soude par exemple. On obtient alors une solution de sulfure de sodium pratiquement prête à l'emploi.



Le moyen apparemment le plus simple pour éviter ce phénomène consiste à réutiliser la totalité du bain, en l'état où il se trouve à la sortie du foulon pour peu que l'on ajuste la concentration des produits réactionnels à sa valeur primitive.

### III. 2.3.3.- BAIN DE DEGRAISSAGE .

La nécessité d'un traitement séparatif risque de se faire sentir d'une manière impérative car le rejet des hydrocarbures est un problème délicat.

Le problème à résoudre est la séparation complète des deux phases, organique et aqueuse. Leur émulsion est parfois difficile à casser. Ceci résolu, il convient de trouver une destination à ces deux phases. Le solvant contenant la totalité des matières grasses peut être orienté différemment (8).

- Combustion
- Régénération par entraînement à la vapeur d'eau ou distillation
- Recyclage direct.

Quant à la saumure, soit elle est rejetée avec la pollution qu'elle engendre, soit elle est réutilisée

### III. 2.3.4.- BAIN DE TANNAGE AU CHROME .

Sa contribution à la pollution existe en salinité pH et toxicité. La toxicité du chrome trivalent est loin de correspondre à celle des sulfures. Ce qui importe dans le cas du bain de chrome est le fait que les sels rejetés sont constitués en majorité de sels de chrome. Connaissant le prix de ces sels, on comprend l'intérêt qu'il y a à les récupérer.

Après élimination des déchets volumineux par dégrillage ou décantation du bain résiduaire, le chrome est précipité à l'aide d'un agent alcalin, tel que la chaux, la soude, l'ammoniaque etc.. selon le caractère à conférer au sel de chrome.



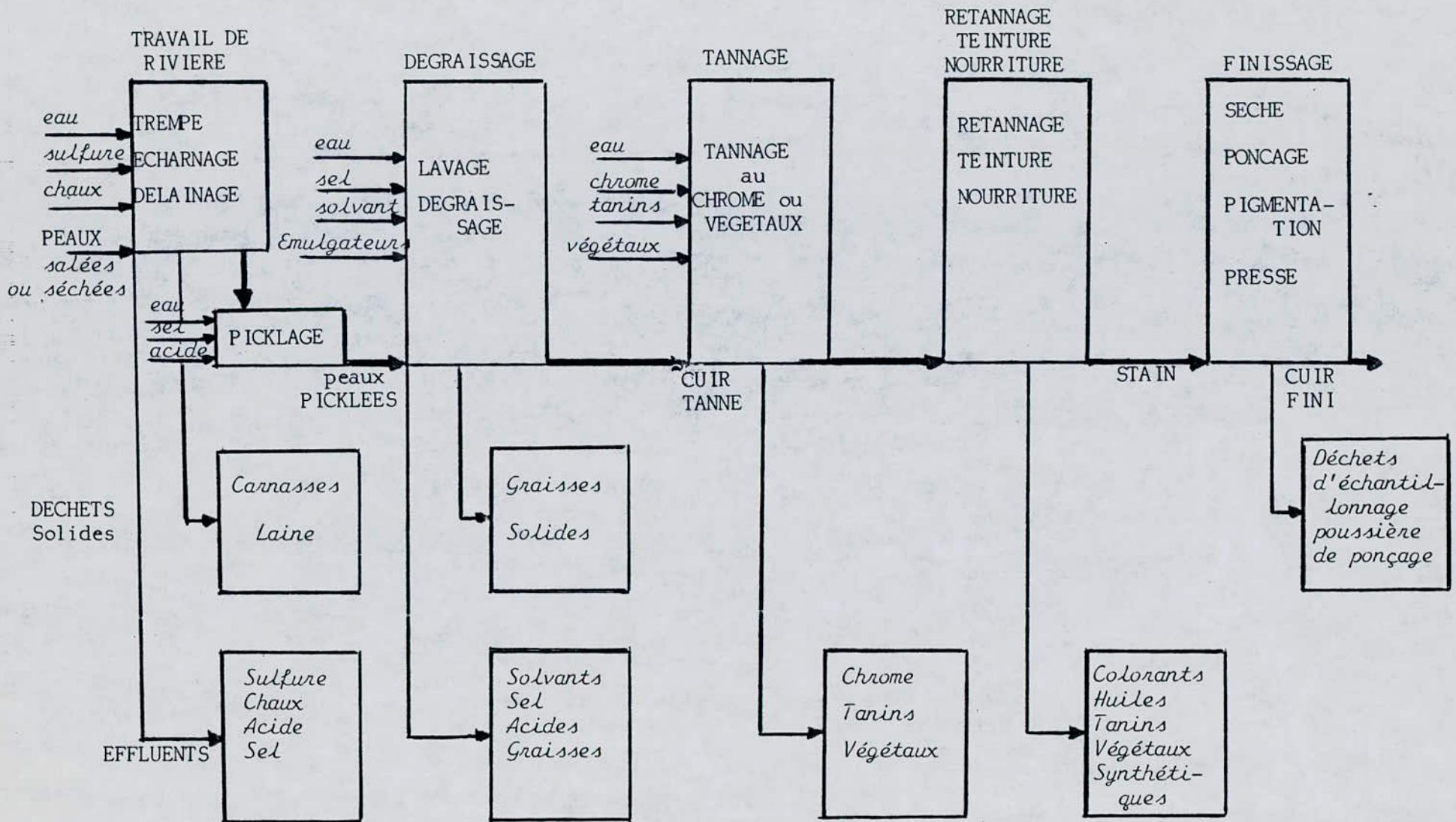


Tableau III.1 : Diagramme de fabrication d'une mégisserie et nature des rejets polluants (9)

CHAPITRE IV

ETUDE THEORIQUE SUR L'AZOTE

#### IV. 1.- INTRODUCTION .

La présence d'azote dans les effluents industriels ou domestiques (tant en quantité qu'en qualité du fait des diverses combinaisons chimiques possibles) devient une préoccupation de plus en plus d'actualité pour les autorités compétantes qui doivent en définir l'impact sur le milieu naturel et les limites en concentration à respecter avant rejet.

La fabrication du cuir à partir des peaux brutes implique un rejet d'azote non négligeable, qui ajouté à celui issu des exploitations agricoles ou industrielles spécialisées (papeteries, agro-alimentaires etc...) devient si important qu'il nécessite une attention toute particulière.

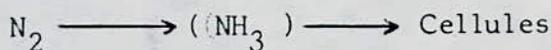
#### IV. 2.- LE CYCLE DE L'AZOTE .

De par ses degrés d'oxydation très variables (de -3 à +5), l'azote est un des éléments les plus présents dans notre environnement et ce, sous des formes très diverses.

La transformation de l'azote dans l'environnement est un mécanisme très complexe qui fait intervenir des réactions biologiques. Les relations entre les différents composés azotés et les transformations qu'ils subissent composent le " cycle de l'azote " représenté schématiquement sur la figure (IV.1). A l'origine de toutes ces transformations, on trouve les microorganismes bactériens capables de réduire ou d'oxyder les différents composés de l'azote. Les principales étapes du cycle de l'azote sont :

##### IV. 2.1.- LA FIXATION DE L'AZOTE .

Elle correspond à l'aptitude que possèdent certains organismes à fixer l'azote atmosphérique : l'azote (n=0) est alors réduit à l'état d'ammoniac (n = -3) avant d'être assimilé.



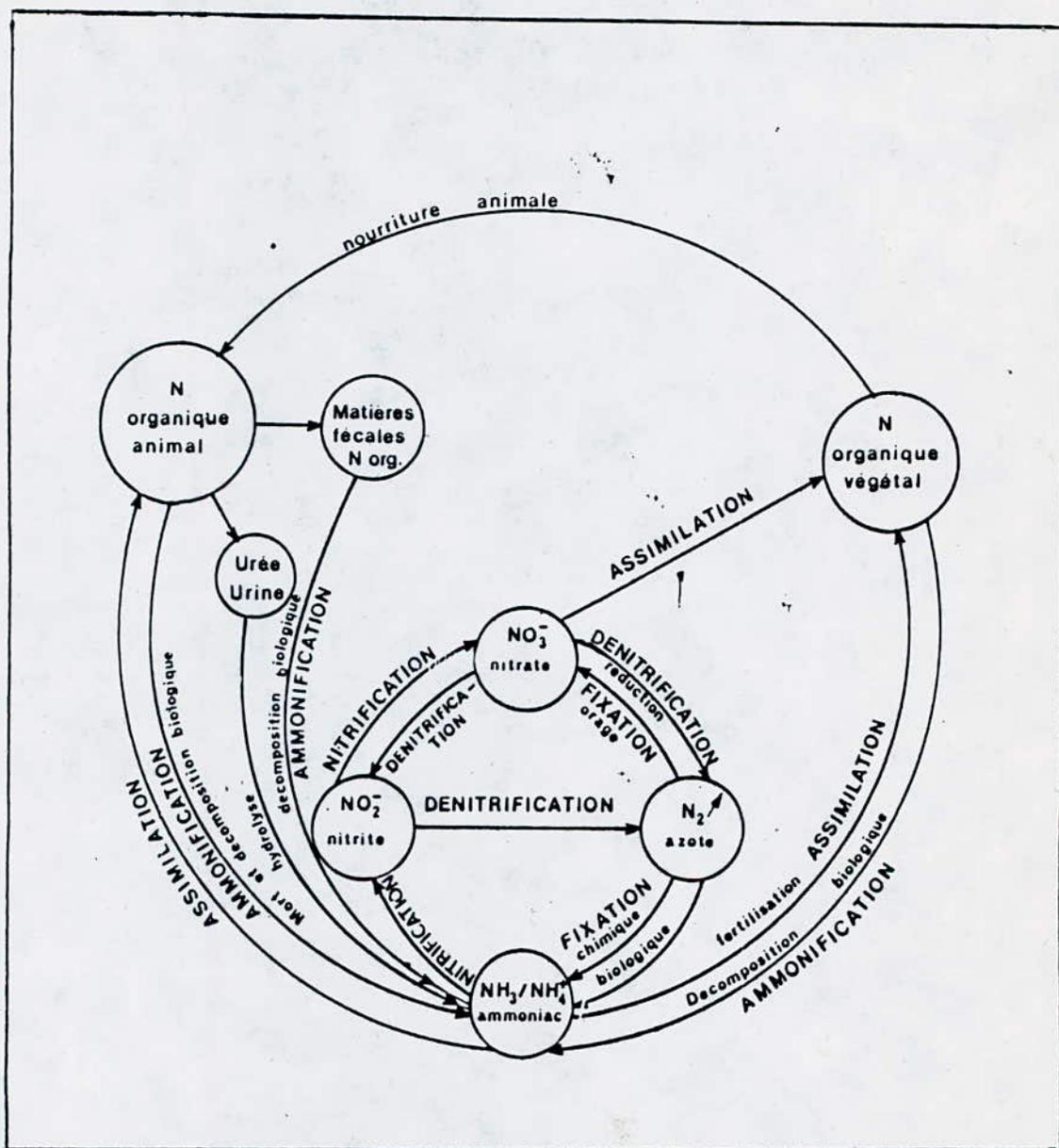
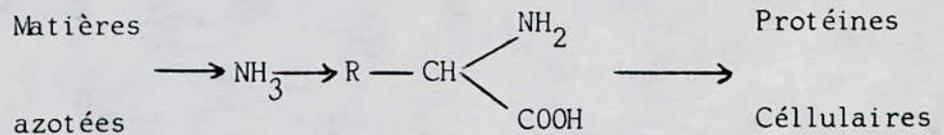


Figure IV.1 : Cycle de l'azote. (d'après G. MARTIN)(10)

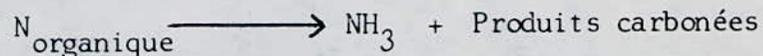
#### IV. 2.2.- L'ASSIMILATION .

C'est la transformation de matière azotée ou organique inerte en matière vivante. La forme assimilable de l'azote est l'azote ammoniacal qui est transformé par exemple en acide aminé.



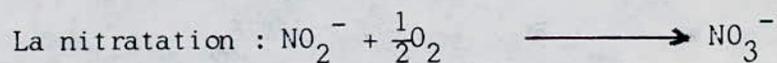
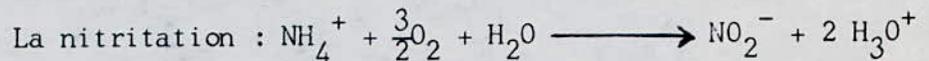
#### IV. 2.3.- L'AMMONIFICATION .

Cette étape du cycle de l'azote, conduit à partir des matières organiques azotées à la libération d'ammoniac. Elle peut être également appelée " minéralisation " dans la mesure où l'azote impliqué dans des molécules organiques est transformé en azote minéral.



#### IV. 2.4.- LA NITRIFICATION ;

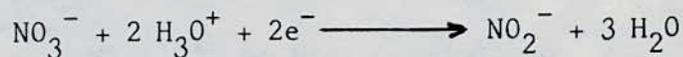
Elle est relative à l'oxydation de l'ammoniac ( $n = -3$ ) en nitrate ( $n = +5$ ) par l'intermédiaire des bactéries nitrifiantes autotrophes. Elle se produit en deux étapes essentielles, les nitrites généralement observables étant un intermédiaire d'oxydation.



L'accepteur d'électron est ici l'oxygène et le donneur d'électron l'ammoniac.

#### IV. 2.5.- LA DENITRIFICATION .

C'est la réduction de l'azote nitrique ( $n = +5$ ) à l'état d'azote gazeux ( $n = 0$ ) par l'intermédiaire de bactéries dénitrifiantes, la plupart hétérotrophes. Elle se produit également en deux grandes étapes, le composé intermédiaire stable étant également ici l'azote nitreux :



Le donneur d'électron est la matière carbonée. Si le processus est hétérotrophe, l'accepteur d'électron est l'azote nitreux.

#### IV. 3.- ORIGINE DE L'AZOTE DANS LES TANNERIES .

##### IV. 3.1.- GENERALITES .

Au cours des dix dernières années, la pollution des industries du cuir a été beaucoup étudiée dans le monde entier et on a pu chiffrer le flux à l'aide des paramètres classiques telle que la DCO, la  $DBO_5$ , les MES et le volume des rejets.

L'azote comme polluant n'a pas été pris en considération, et c'est la raison principale pour laquelle relativement peu d'études ont été réalisées à ce jour pour déterminer l'importance de ce paramètre dans les rejets aqueux des industries du cuir. Il est donc nécessaire de consacrer une étude particulière à l'azote car s'il est un élément fondamental de la vie sur terre, il peut également représenter un facteur de nuisance important selon son état et sa concentration.

Les seuls relevés permettant de situer ces industries vis à vis de ce paramètre ont été effectués aux Etats Unis pour le compte de l'E.P.A. (Environmental Protection Agency) dans le cadre de son enquête sur la pollution de la tannerie dans ce pays. Le tableau IV.1 résume les valeurs enregistrées lors de cette campagne .

Paramètres	Azote Kjeldahl		Azote Armoniacal	
	Moyenne	Fourchette	Moyenne	Fourchette
Concentration mg/l	328	90 - 626	104	17 - 380
Flux (Kg/tonne de peaux	12,6	3,2 - 32,5	4	0,5 - 20,6

Tableau IV.1 : Valeurs de la pollution azotée brute aux U.S.A. (11).

#### IV. 3.2.- ORIGINES DE L'AZOTE DANS LES TANNERIES .

Les composés azotés présents dans les effluents de tannerie-mégisserie ont deux origines principales : Les protéines de la peau et les produits chimiques de traitement.

##### IV. 3.2.1.- LES PROTEINES DE LA PEAU .

La structure histologique de la peau des mammifères est illustrée à la figure (IV.2), qui montre la constitution d'une peau fraîche avant épilage et élimination de la couche cornée épidermique coté fleur. La peau est formée de deux tissus principaux, l'épiderme et le derme, eux même constitués de plusieurs couches superposées.

###### - *L'Epiderme* .

Il est recouvert, coté poil d'une pellicule de petites cellules mortes aplaties qui forment la couche cornée et sont principalement constituées de Kératine.

###### - *Le Derme* .

C'est la couche la plus épaisse. Il est constitué de grands faisceaux de fibres collagènes.

La biophysique et la biochimie montrent que ces fibres collagènes, dont les faisceaux parcourent le derme, ont en réalité une structure hélicoïdale très complexe en triple hélice, le collagène étant une protéine de masse moléculaire très élevée (environ 300000). C'est le collagène qui, après tannage de la peau, est l'élément principal du cuir. Les fibres collagènes sont maintenues en faisceaux par un tissu protéique, la réticuline, ainsi nommée parce qu'elle forme un maillage réticulaire. Le derme présente aussi un autre tissu protéique, l'élastine. Ce sont des fibres élastiques, longues et tenues, qui retrouvent leur longueur originale après allongement. Elles sont simples, cylindriques, et ne forment pas de faisceaux (12).

45 à 55 % du poids d'une peau brute reverdie se trouve sous forme de déchets variés, tannés ou non tannés, solides ou au contraire dissous. La fraction soluble, soit 5 à 10 % du poids des peaux, est rassemblée dans les effluents (13).

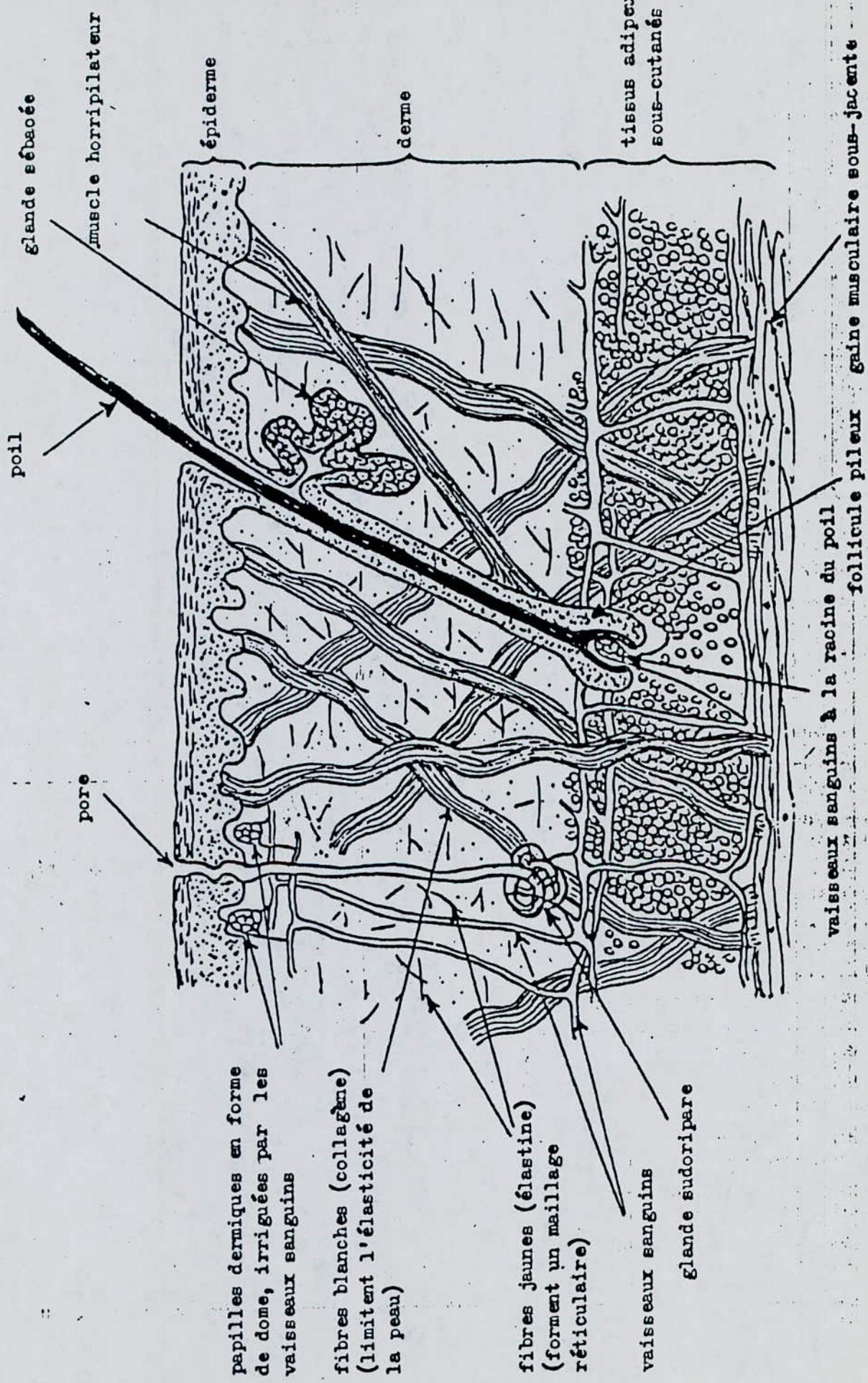


Figure IV 2 : Structure histologique de la peau ( 12 )

#### IV. 3.2.2.- LES REACTIFS UTILISES POUR LE TRAITEMENT DES PEAUX.

Ici on retrouve l'azote issu des sels d'ammonium qui sont couramment employés lors de certains traitements en bain, et qui seront également rejetés dans les effluents. Si les sels utilisés dans le picklage sont à base de nitrate il est évident que l'on retrouve ces nitrates dans les effluents.

Les sources d'azote sont nombreuses, et chaque bain résiduaire contribue à la charge globale. La figure (IV.3) schématise les principales sources de pollution au cours de la fabrication du cuir.

#### IV. 4.- IMPACT DES REJETS AZOTES SUR L'ENVIRONNEMENT .

A plus ou moins long terme, le déversement des produits azotés, dans les eaux de surface, a des conséquences économiques non négligeables et variables suivant l'état d'oxydation de l'azote.

##### IV. 4.1.- EFFET SUR LA QUALITE DES MILIEUX RECEPTEURS .

###### - *Consommation d'oxygène.*

L'azote organique et ammoniacal, dans un milieu naturel, va être minéralisé par les microorganismes en même temps que les autres matières organiques, avec consommation simultanée d'oxygène. Les nitrates formés ainsi que le gaz carbonique seront assimilés par les algues pour la photosynthèse, qui libérera à nouveau de l'oxygène. C'est l'auto-épuration naturelle. Mais un excès d'azote, comme tout excès de substances organiques, va entraîner un déséquilibre entre la respiration et la photosynthèse et induira un état d'anaérobiose qui conduira à la disparition de la flore et de la faune initiale.

###### - *l'Eutrophisation .*

Les nitrates, surtout lorsqu'ils sont associés aux phosphates provoquent un développement excessif d'algues; l'eau perd sa transparence, la photosynthèse ralentit, puis la décomposition des déchets d'algues, par surconsommation d'oxygène, va entraîner également un état d'anaérobiose avec les mêmes conséquences désastreuses que précédemment.

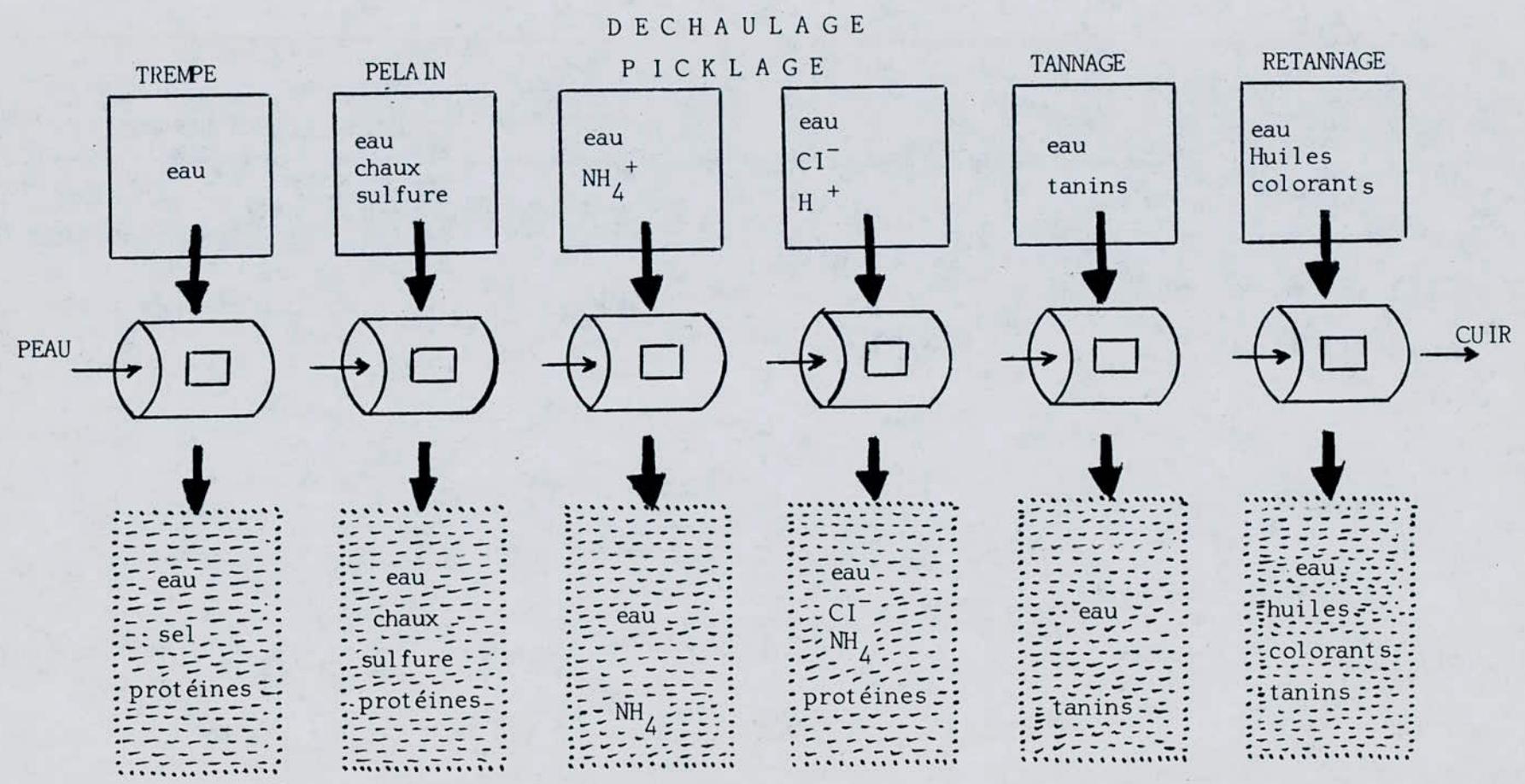


Figure IV.3 : Principaux rejets, tout au long de la fabrication du cuir (11)

- *Effet toxique .*

L'azote ammoniacal est toxique pour les poissons à des concentrations de l'ordre de 2 mg/l en azote à un pH de 7,5 à 8,5. En fait, c'est la forme non ionisée qui est dangereuse et dont la teneur croit en même temps que le pH et la température (13).

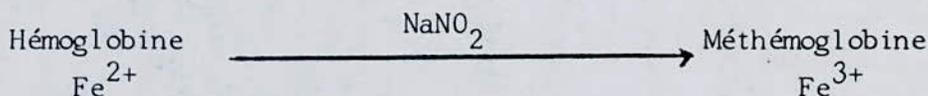
Il est bien certain que ces différents phénomènes sont réversibles. Mais le retour à un équilibre biologique naturel, ou tout simplement le repeuplement en poissons, nécessite des interventions fortes onéreuses.

IV. 4.2.- LES RISQUES SANITAIRES .

Un taux d'azote nitrique supérieur à 10 mg/l peut avoir des conséquences dramatiques pour les eaux de consommation, le risque le plus important réside dans la transformation de l'hémoglobine en méthémoglobine (11).

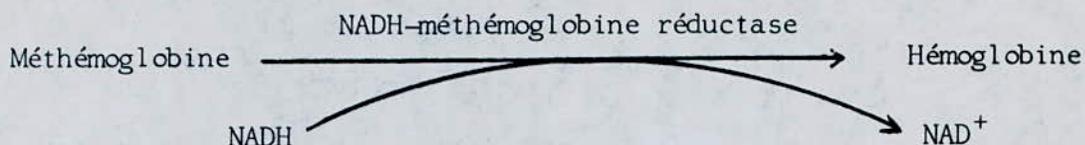
- *Origine de la Méthémoglobinémie .*

Les nitrites agissent directement sur l'hémoglobine. Cette hétéroprotéine présente dans les globules rouges est constituée d'une partie protéique, la globine (comportant 4 chaînes dont la composition est variable), et d'un groupement non protéique l'hème, qui contient un atome de fer à l'état d'ion ferreux. Pour que l'hémoglobine puisse assurer son rôle de pigment respiratoire, c'est à dire fixer l'oxygène de l'air puis le céder aux tissus qui libèrent simultanément du gaz carbonique, il est indispensable que le fer de l'hème soit à l'état ferreux,  $Fe^{2+}$ . Si le fer se trouve à l'état ferrique  $Fe^{3+}$ , l'hémoglobine, que l'on appelle alors la méthémoglobine, devient non fonctionnelle. La méthémoglobinémie est une accumulation de méthémoglobine dans les globules rouges, un empoisonnement du sang (14).



Chez le sujet normal, le pourcentage de méthémoglobine par rapport à l'hémoglobine totale est de 0,8 % chez l'adulte et 1,5 % chez le nouveau-né. De nombreux facteurs enzymatiques interviennent pour maintenir physiologiquement l'hémoglobine au stade fer ferreux, le plus impor-

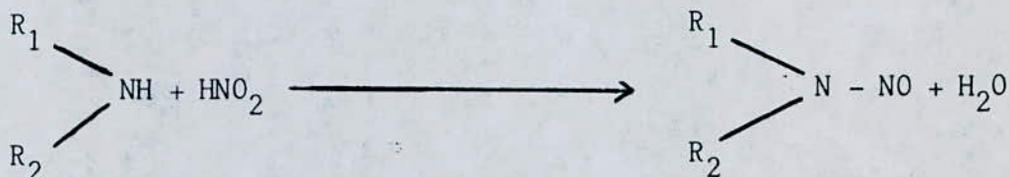
tant étant l'enzyme NADH-méthémoglobine réductase (diaphorase) présent dans les globules rouges (10)



- Nitrites et Nitrosamines .

Les composés N-nitrosés se forment par réaction de composés azotés (amines, protéines, collagène, etc...) avec les nitrites. Deux facteurs apparaissent déterminants pour leur formation : le pH du milieu et la nature de l'amine (10)

En milieu acide, l'ion nitrite forme de l'acide nitreux instable. En présence d'un ion halogénure, ce dernier peut rapidement se transformer en halogénure de nitrosyle qui réagit alors lentement avec une amine (apportée par l'alimentation ou les médicaments), et former une nitrosamine. La nitrosamine la plus simple est la diméthylnitrosamine ( $R = R' = \text{CH}_3$ ), (14)



Les propriétés de nombreuses nitrosamines ont été étudiées, et 75 % d'entre elles ont un pouvoir cancérigène (14)

#### IV . 5.- ELIMINATION DE L'AZOTE .

L'azote est donc susceptible de provoquer des nuisances pour l'environnement naturel et humain, en particulier dans le cas de rejets très chargés (tannerie) ou de milieu récepteur sensible.

Les procédés les plus employés pour l'élimination de l'azote peuvent être classés en deux grandes catégories :

- Physico-chimiques
- Biologiques.

Le choix d'une technique donnée ou d'une combinaison de techniques dépend de nombreux facteurs parmi lesquels :

- La quantité de nutriments à éliminer
- L'utilisation finale de l'eau traitée (ex : recyclage)
- Les conditions économiques.

Avant de revenir plus en détail sur ces différents procédés, il faut rappeler que dans l'eau l'azote ammoniacal peut se trouver sous deux formes :

- $\text{NH}_3$  la forme ammoniacal
- $\text{NH}_4^+$  La forme ion ammonium

La figure (IV.4) montre la distribution selon le pH et la température des formes ammoniac et ion ammonium.

On pourra remarquer qu'à pH 7 et à 20°C l'azote se trouve sous la forme ionisée  $\text{NH}_4^+$ .

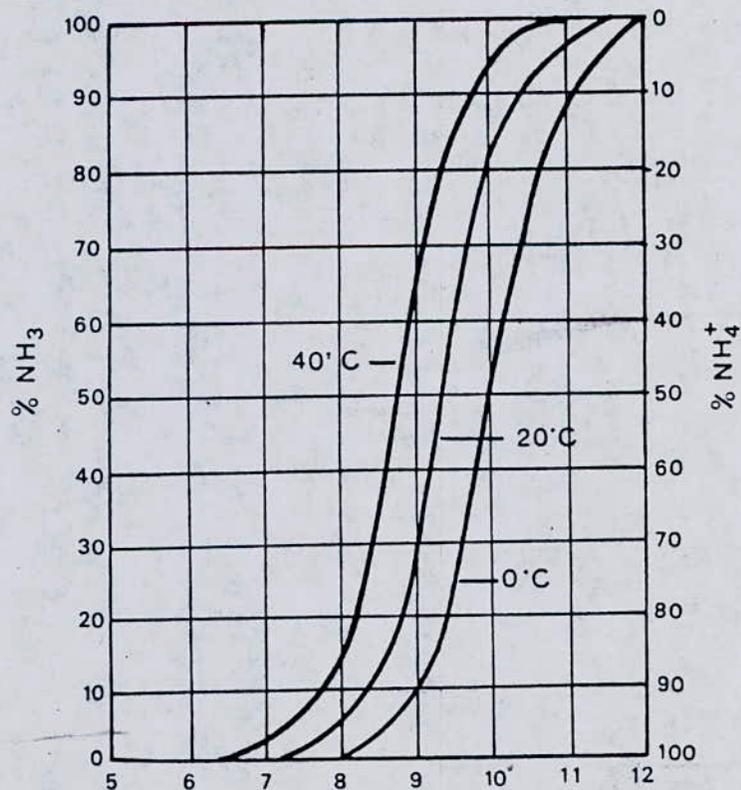


Figure IV.4 : Effet du pH et de la température sur l'équilibre (19)



#### IV. 5.1.- PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES .

Les procédés physico-chimiques pour l'élimination de l'azote sont représentés sur le tableau suivant

Nutriment éliminé	Traitement
Azote	<ul style="list-style-type: none"><li>- Stripping (<math>\text{NH}_4^+</math>)</li><li>- Résine échangeuse d'ion</li><li>- Electrodialyse</li><li>- Traitement électro-chimique (<math>\text{NH}_4^+</math>)</li></ul>

Tableau IV.2 : Procédés physico-chimique pour l'élimination de l'azote.

##### IV. 5.1.1.- STRIPPING .

C'est l'entraînement de l'azote par un gaz en milieu basique. Ce phénomène n'a lieu qu'à pH 10,5 - 11, l'azote devant se trouver sous la forme  $\text{NH}_3$ . Les débits d'air à injecter sont assez grands (3000 à 4000  $\text{m}^3$  d'air par  $\text{m}^3$  d'eau) et cette technique n'est applicable qu'à des solutions concentrées (eaux résiduaires industrielles) (16).

Les principales difficultés de fonctionnement sont l'entartrage et la sensibilité aux variations de température (il faut maintenir une température voisine de 30°C).

##### IV. 5.1.2.- LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS .

Ce procédé s'applique aussi bien aux nitrates qu'à l'ammoniaque : il s'agit en effet d'échanger les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  sur des résines cationiques et anioniques respectivement. On peut citer par exemple la clinoptilolite, une résine naturelle à forte sélectivité pour l'ion  $\text{NH}_4^+$ . Cependant, on notera les différents problèmes inhérents à l'utilisation des résines artificielles (16).

- non spécificité des ions éliminés ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{--}$  interfèrent)
- relargats des résines ( les amines ...)
- empoisonnement des résines par les composés organiques.

#### IV. 5.1.3.- ELECTRODIALYSE . (forme minérale de l'azote)

L'électrodialyse est utilisée spécialement pour la déminéralisation des effluents (17). La séparation des ions a lieu par dialyse à travers les membranes d'acétate de cellulose.

La consommation d'énergie est de l'ordre de 1 Kwh/Kg de sels extraits. Plusieurs risques sont associés à cette méthode :

- La présence de matières organiques favorise le développement de microorganismes tendant à colmater les membranes et diminuant ainsi les rendements d'épuration.
- Les sels peu solubles tel que le  $\text{CaCO}_3$ , ont tendance à déposer des précipités sur la membrane.

#### IV. 5.1.4.- TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE . (ammoniaque)

Les traitements électrochimiques sont utilisés généralement sur les stations côtières puisque dans ce processus une source de magnésium est indispensable. Ces ions sont apportées par l'eau de mer mais on ignore encore la quantité exacte nécessaire, et si la présence d'un autre élément n'est pas indispensable et déterminante (17).

Il existe diverses méthodes électrochimiques parmi lesquelles nous citerons le procédé ELECTROM (firme Dégremont) donnant d'excellents rendements.

#### IV. 5.2.- PROCEDES BIOLOGIQUES .

La nécessité de définir un procédé d'élimination de l'azote des effluents de tanneries apparaît clairement à la lecture de ce qui précède. Les procédés biologiques peuvent être adaptés à de nombreux types d'effluents complexes, aussi bien domestiques qu'industriels

##### IV. 5.2.1.- RAPPEL SUR LE PROCEDE D'EPURATION PAR BOUES ACTIVEES.

C'est le type de procédé le plus couramment utilisé pour l'épuration carbonée, l'élément principal est constitué par le bassin d'oxydation dans lequel peut se dérouler simultanément l'élimination du carbone et de l'azote.

#### IV. 5.2.1.1.- DESCRIPTION DU PROCÉDE .

Le procédé à boues activées (fig. IV.5) est un système fonctionnant en continu dans lequel, des microorganismes sont mis en contact avec les eaux usées contenant des matières organiques. De l'oxygène est injecté dans le mélange, permettant de fournir aux bactéries cet élément vital à leurs besoins respiratoires (18).

En fait, on peut considérer que le système à boues activées est une extension artificielle des phénomènes d'épuration naturels. Dans un cours d'eau ou une rivière, les phénomènes entrant en jeu sont identiques à ceux présents dans les systèmes à boues activées, seule varie la concentration en microorganisme dans le milieu, à fortiori la vitesse de la réaction de dégradation.

#### IV. 5.2.1.2.- PRINCIPE DE L'EPURATION .

Les bactéries sont regroupées en particules floconneuses: Le floc bactérien. Ce dernier est constitué de colloïdes à l'état floculé avec des poussières minérales et des microorganismes vivants et morts, maintenus par une substance d'origine biologique... Il a été montré que les polymères biosynthétisés (polysaccharides, polyester...) jouent un rôle dans la floculation. La liqueur mixte contient aussi des organismes plus complexes (protozoaires, rotifères, nématodes...) qui jouent le rôle de prédateurs.

Au niveau d'une station d'épuration, une partie de l'azote est consommée par l'assimilation microbienne (formation de  $(C_5H_7NO_2)_n$ ). Ce processus biologique consomme préférentiellement l'azote organiques, l'ammonification ne pose généralement pas de problèmes. Par contre, si la minéralisation de la forme ammoniacale (nitrification) est possible pour les eaux urbaines peu chargées en azote, il n'en va pas de même pour les eaux usées d'origine industrielle et en particulier pour les eaux de tannerie où la charge polluante en azote est très importante.

#### IV. 5.2.2.- LA NITRIFICATION BIOLOGIQUE .

C'est le procédé qui a été le plus étudié pour éliminer l'azote ammoniacal des eaux.

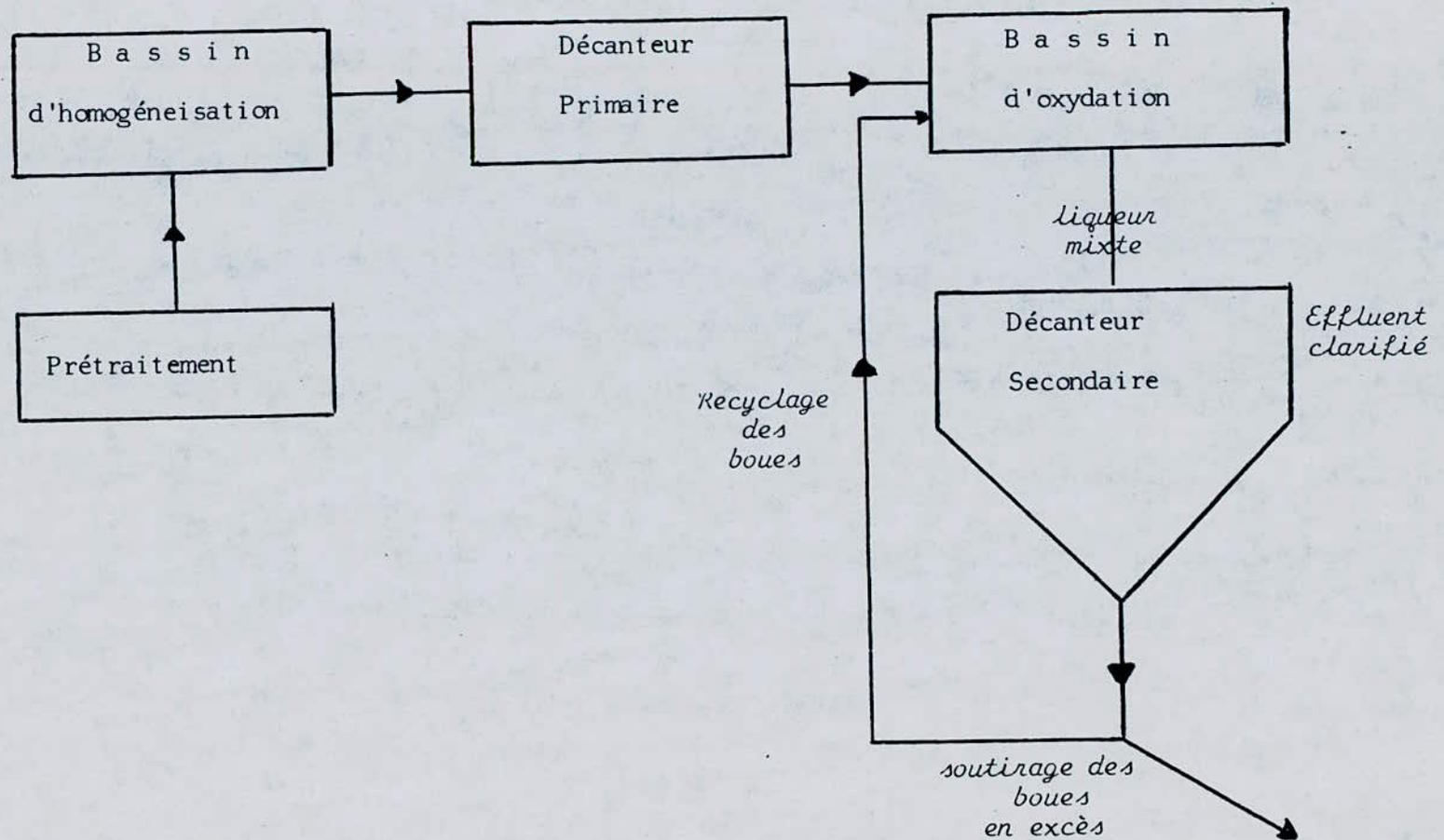


Figure IV.5 : Shéma des principes d'une station d'épuration par traitement biologique

En milieu aérobie, l'azote organique et l'azote ammoniacal sont oxydés d'abord en nitrites puis en nitrates.

Les nitrificateurs sont des bactéries autotrophes tirant leur énergie de l'oxydation. Cette énergie permet de réduire le dioxyde de carbone pour synthétiser des cellules.

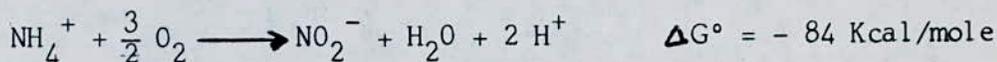
On a essentiellement deux familles de bactéries nitrifiantes :

- Les Nitrosomonas qui oxydent l'ammoniac en nitrites
- Les Nitrobacters qui oxydent les nitrites en nitrates.

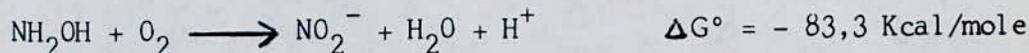
Les équations qui régissent cette oxydation sont les suivantes :

- *Nitritation* .

L'énergie est fournie par la réaction suivante :



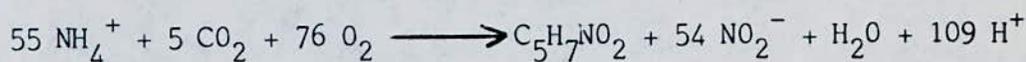
cette réaction ayant lieu en deux étapes



La formation de cellules bactériennes est régie par la réaction

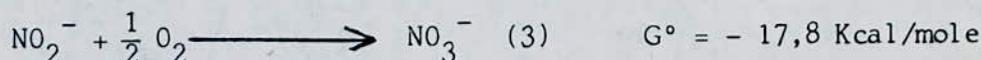
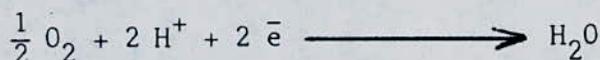


La combinaison des équations (1) et (2) permet d'écrire l'équation générale

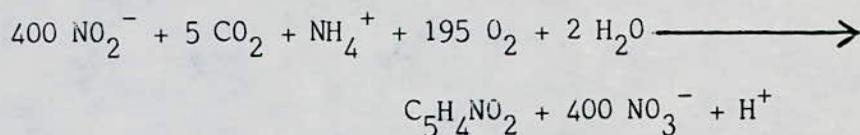


- *Nitratation* .

Les nitrobacters oxydent les nitrites en nitrates suivant le mécanisme réactionnel



La combinaison des équations (3) et (2) permet d'écrire l'équation générale



Ainsi par exemple, la nitrification de 20 mg/l d'azote ammoniacal nécessite 85 mg/l d'oxygène dissous et produit 3 mg/l de Nitrosomonas et 0,5 mg/l de Nitrobacters.

Les points les plus importants à retenir de ces équations sont :

- La consommation d'oxygène
- La consommation de gaz carbonique
- L'acidification du milieu.

Des études en laboratoire ont permis de montrer que la cinétique de cette nitrification est d'ordre ZERO.

$K_N$  Constante cinétique

$$- \frac{d(\text{N-NH}_3)}{dt} = K_N \cdot S_N$$

$S_N$  Quantité de microorganismes

#### IV. 5.2.2.1. FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES INFLUENCANT LA NITRIFICATION

##### - *Effet de la température.*

On sait que les constantes de croissance des Nitrosomonas et des Nitrobacters dépendent de la température et que les Nitrosomonas se reproduisent plus lentement que les Nitrobacters. La nitrification va donc être limitée par la croissance des Nitrosomonas. DOWING, KNOWLES et GARRETT (20) ont établi les équations suivantes pour ces organismes.

$$- \text{Nitrosomonas} : \text{Log}_{10} K_m = 0,0413 T - 0,944$$

$$- \text{Nitrobacters} : \text{Log}_{10} K_b = 0,0255 T - 0,492$$

dans lesquelles  $K_m$  et  $K_b$  sont respectivement les constantes de vitesse de croissance ( $j^{-1}$ ) des Nitrosomonas et Nitrobacter; la température  $T$  est exprimés en degrés celsius.

En se référant à la température et aux conditions les plus favorables, SAWYER et Mc MAHON (21) ont estimé qu'en été, la vitesse de nitrification est cinq fois plus élevée qu'en hiver.

En hiver, une nitrification complète dépendrait d'une combinaison de plusieurs facteurs tels que, le volume du bassin, d'aération, des MES, du pH alors qu'en période plus chaude, de plus faibles taux de boues et une valeur de pH moins rigoureuse suffiraient.

- *Effet du pH ;*

MEYERHOF, HOFMAN et LEES (22) ont trouvé que les valeurs optimum de pH pour les Nitrosomonas étaient entre 8 et 9 alors qu'à pH 7 leur activité diminuait de 50 %. Chez les Nitrobacters, la vitesse de croissance maximale a lieu à pH 8,3 à 9,3.

La figure (IV.6) montre les pourcentages de nitrification en fonction des différents pH. Les travaux effectués sur la nitrification semblent unanimes à reconnaître que la meilleure valeur du pH serait entre 7,8 et 8,9.

- *Effet de l'oxygène dissous .*

La nitrification est un phénomène aérobie et elle est très sensible à la baisse de la teneur en oxygène.

L'effet de la concentration en oxygène dissous sur la vitesse de croissance des bactéries nitrifiantes a été étudié par différents chercheurs. Il apparaît que la vitesse de nitrification est plus importante lorsque la concentration en oxygène dissous est élevée (22).

- *Effet de la charge massique .*

Une bonne nitrification est favorisée par de faibles charges massiques (figure IV.7).

- en été :  $C_m = 0,2 \text{ Kg D.B.O./Kg MES/J}$

- en hiver :  $C_m = 0,1 \text{ Kg D.B.O./Kg MES/J}$

- *Effet de l'âge des boues .*

Le faible taux de croissance des bactéries

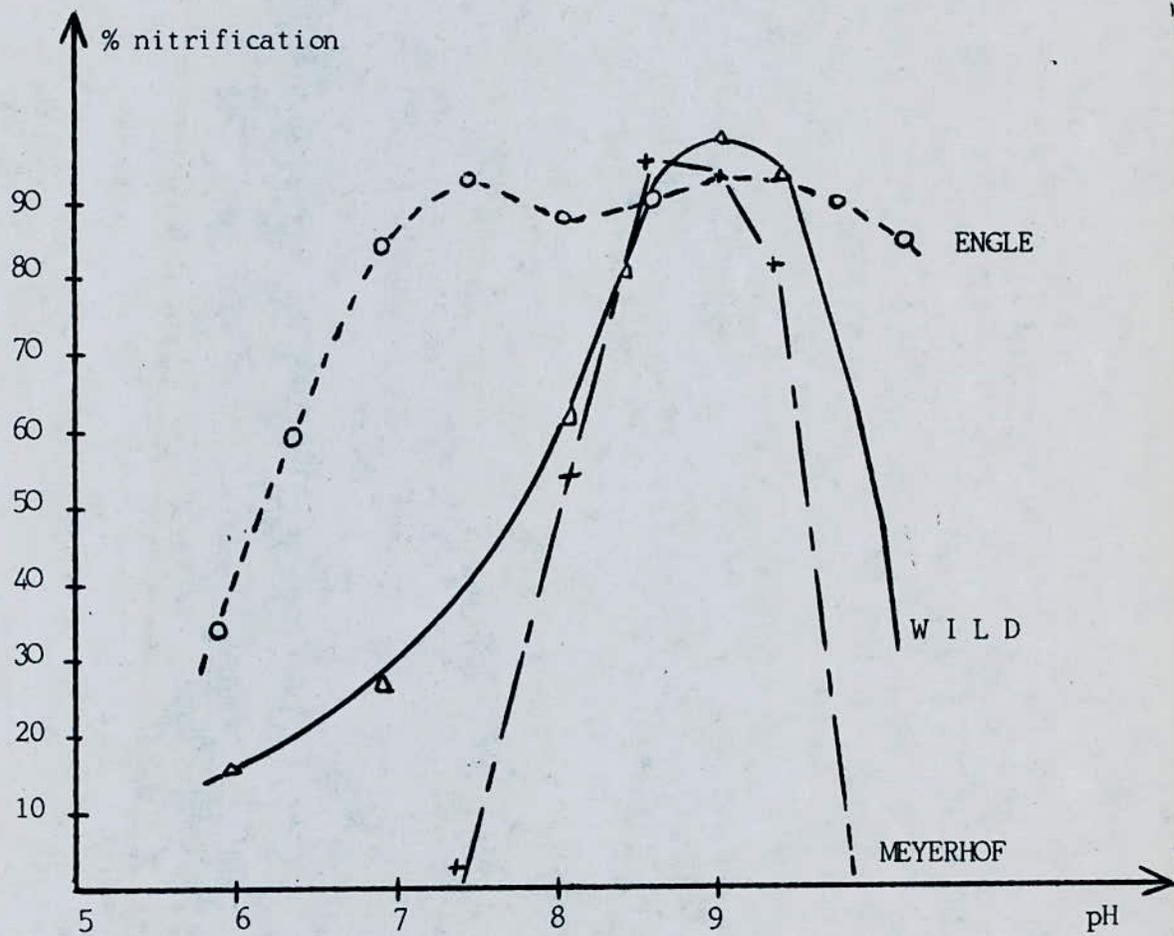


Figure IV.6 : Influence du pH sur la nitrification (22)

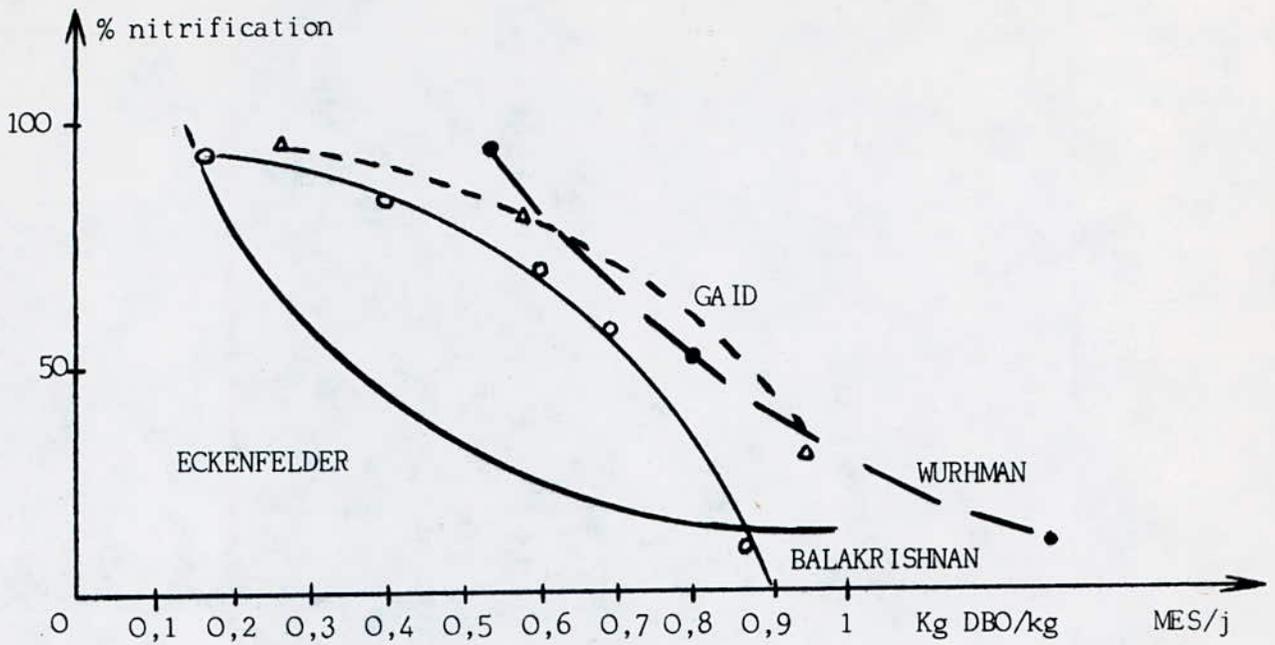


Figure IV.7 : Effet de la charge organique sur la nitrification (22)

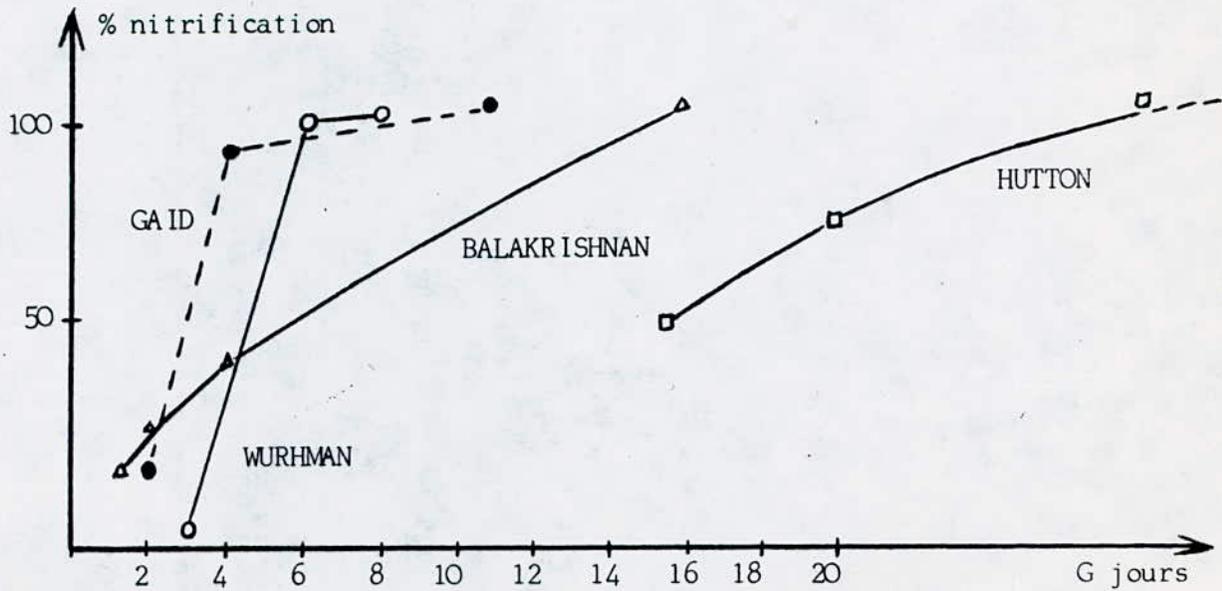


Figure IV.8 : Effet de l'âge des boues sur la nitrification (22)

nitrifiantes implique qu'elles ne peuvent exister que dans des boues ayant un âge assez avancé. Pour GAID, BALAKRISHNAN, ECKENFELDER et WURHMAN ( figure IV.8 )

La nitrification est importante pour un âge variant de 5 à 6 jours.

#### IV. 5.2.2.2.- INHIBITEURS DE NITRIFICATION .

D'après la littérature, il existe une multitude d'inhibiteurs plus ou moins efficaces et plus ou moins spécifiques.

Nous commencerons par considérer les composés susceptibles de se trouver dans les effluents de tannerie.

##### a.- Le chrome .

Le chrome peut se trouver sous forme trivalente ( $Cr^{3+}$ ) ou hexavalent selon les conditions du milieu (réducteur ou oxydant). Le tannage des peaux nécessite l'utilisation de chrome sous forme trivalente et d'autre part, les caractéristiques de l'effluent (réducteur) empêchent la formation de chrome hexavalent. Toutefois l'influence de  $Cr^{3+}$  sur la nitrification est mal connue (23)

##### b.- L'ammoniac .

De fortes concentration en ammoniac dans les eaux résiduaires peuvent inhiber la nitrification : Le composé toxique n'est pas  $NH_4^+$ , mais la forme non-ionisée  $NH_3$ . L'équilibre ammoniac ammonium dépend de pH et de la température (figure IV.4) (23).

##### c.- Inhibition par les produits du métabolisme.

###### - *Influences des nitrites* .

BOON, ENGEL, POKALLUS (24) et bien d'autres auteurs indiquent que de fortes concentrations en nitrites sont responsables de l'inhibition de la nitrification. Selon BAIRD, cette inhibition se porte sur l'oxydation des nitrites eux mêmes.

*- Influence des nitrates .*

POKALLUS et NAUGHTON ont montré qu'une concentration élevée en nitrates est toxique pour les deux espèces autotrophes. L'accumulation de  $\text{NO}_3^-$  peut apporter une décroissance dans la synthèse des enzymes. Pour WHURMANN, les concentrations inhibitrices en ammoniac nitrates ou nitrites sont de l'ordre de 500 à 1000 mg/l (24)

d.+ Inhibition par les composés organiques .

*- Effet des alcools et des phénols .*

Les alcools (méthanol, éthanol, propanol, etc..) favorables à la croissance des bactéries hétérotrophes inhibent celle des autotrophes. HOOPER montre que l'action des alcools primaires est la plus importante. Ce même chercheur indique que les alcools réagissent avec les enzymes. Comme les composés comportent un groupement hydroxyle fixé sur un radical alkyle, les phénols pour lesquels la fonction OH est portée par un atome de carbone appartenant à un cycle benzénique influent également sur la nitrification (24)

*- Effet des composés comportant une fonction azotée.*

Parmi ces composés se classent :

- Les amines aliphatiques.
- Les amines aromatiques : l'aniline et ses dérivés, ainsi que la benzidine et ses dérivés.

BAIRD et ses collaborateurs ont observé un effet inhibiteur sur la respiration des boues activées en présence d'amines aromatiques. HOCKENBURY montre que l'aniline est un puissant inhibiteur mais JOEL affirme que la biodégradation de l'aniline améliore le taux de nitrification (24).

*- Effet des composés aliphatiques plurifonctionnels .*

L'urée, l'uréthane et la thiourée ont fait l'objet de nombreuses recherches.

Plusieurs auteurs s'accordent sur l'inhibition causée par la thiourée. HOFMAN, LEES, NICOLAS etc... et plus récemment

HOOPER ont expliqué que le ralentissement de la nitrification est dû à la forte action chélatante de la thiourée et de ses dérivés. Ces substances ont une affinité pour complexer le cuivre, élément essentiel de la structure des enzymes. PAINTER indique d'ailleurs que l'addition du cuivre supprime l'inhibition. CAMPBELL suggère que l'action de la thiourée implique un blocage du transport de l'ammoniac vers les cellules.

- *Effet des hétérocycles.*

Parmi ces composés organiques, se trouvent en particulier la pyridine. La pyridine et la Méthyl-4 pyridine provoquent une inhibition partielle de l'oxydation de  $\text{NH}_3$  mais totale de  $\text{NO}_2^-$ , celle de la méthyl-2 pyridine porte essentiellement sur l'oxydation de l'ammoniac (40 % d'inhibition pour 100 mg/l de ce composé). La méthyl-3 pyridine n'a d'influence sur aucune étape de l'oxydation de l'azote (24).

Un autre composé, la 2-chloro-6 (trichlorométhyl) pyridine couramment appelée N-Serve a fait l'objet de nombreuses études qui ont montré que ce composé est inhibiteur de l'oxydation de l'azote par les Nitrosomonas mais qu'il n'inhibe pas celle de l'hydroxylamine (24). Le tableau (IV.3) récapitule les composés minéraux inhibiteurs de la nitrification.

A U T E U R S	COMPOSE	CONCENTRATION	T A U X D'INHIBITION
BUTT et LEES (1960)	- nitrates		
	- arsénates b		
	- cyanates		
SKINNER et WALKER (1961)	- nickel m	0,25 ppm	
	- chrome m	0,25 ppm	
	- cuivre m	0,5 ppm	100 %
TOMLINSON et al. (1966)	- arseniate de sodium	$1,3 \cdot 10^{-2} M$	75 %
	- cyanate de sodium	$2,5 \cdot 10^{-3} M$	40 %
	- cyanure de sodium	$3,5 \cdot 10^{-5} M$	75 %
	- chromate de potassium	$3,5 \cdot 10^{-3} M$	75 %
	- chlorate de potassium	$2 \cdot 10^{-3} M$	75 %
	- sulfate de nickel	$4 \cdot 10^{-4} M$	75 %
	- cuivre	4 ppm	75 % (en culture pure)
	- Cr <sup>3+</sup>	118 ppm	
	- Cr <sup>6+</sup>	138 ppm	75 % (en B.A.)
- Hg <sup>2+</sup>	90 ppm		
LOVELESS et PAINTER (1968)	- cuivre	0,05 ppm	
	- magnésium	50-100 ppm	
	- zinc	0,08-0,5 ppm	
	- cobalt	0,08-0,5 ppm	
BECKMAN et al. (1972)	- nickel	3 ppm	100 %
	- zinc	3 ppm	100 %
SRNA et BAGGALEY (1975)	- sulfure	0,03 ppm	75 %

Tableau : IV.5 = Tableau récapitulatif des composés minéraux inhibiteurs de la nitrification

b : indique nitrobacter

m : indique nitrosomonas

CHAPITRE V

PARTIE EXPERIMENTALE

## V. 1.- PRELEVEMENT ET ECHANTILLONNAGE .

Il faut par principe effectuer des prélèvements d'eau de façon à obtenir des échantillons moyens et non affectés de pollutions secondaires et dont les résultats d'analyse sont représentatifs pour l'effluent considéré. Si une modification secondaire, physico-chimique ou biologique ne peut être évitée, il faut déterminer sur les lieux les substances altérables ou les fixer de façon à pouvoir les examiner en laboratoire. Ainsi, pour toutes les campagnes de prélèvements, nous avons effectué les opérations suivantes :

- Prélèvements des échantillons dans des bouteilles en verre, rincées avec l'eau à analyser.
- Conservation des échantillons en glacière à 4° C pour ralentir les phénomènes biologiques et chimiques.
- Ajout d'acétate de zinc à raison de 2 ml/l pour le dosage des sulfures.
- Les analyses ont été effectuées dans les 24 heures qui suivent leur prélèvement.
- Relevé de la température sur place.

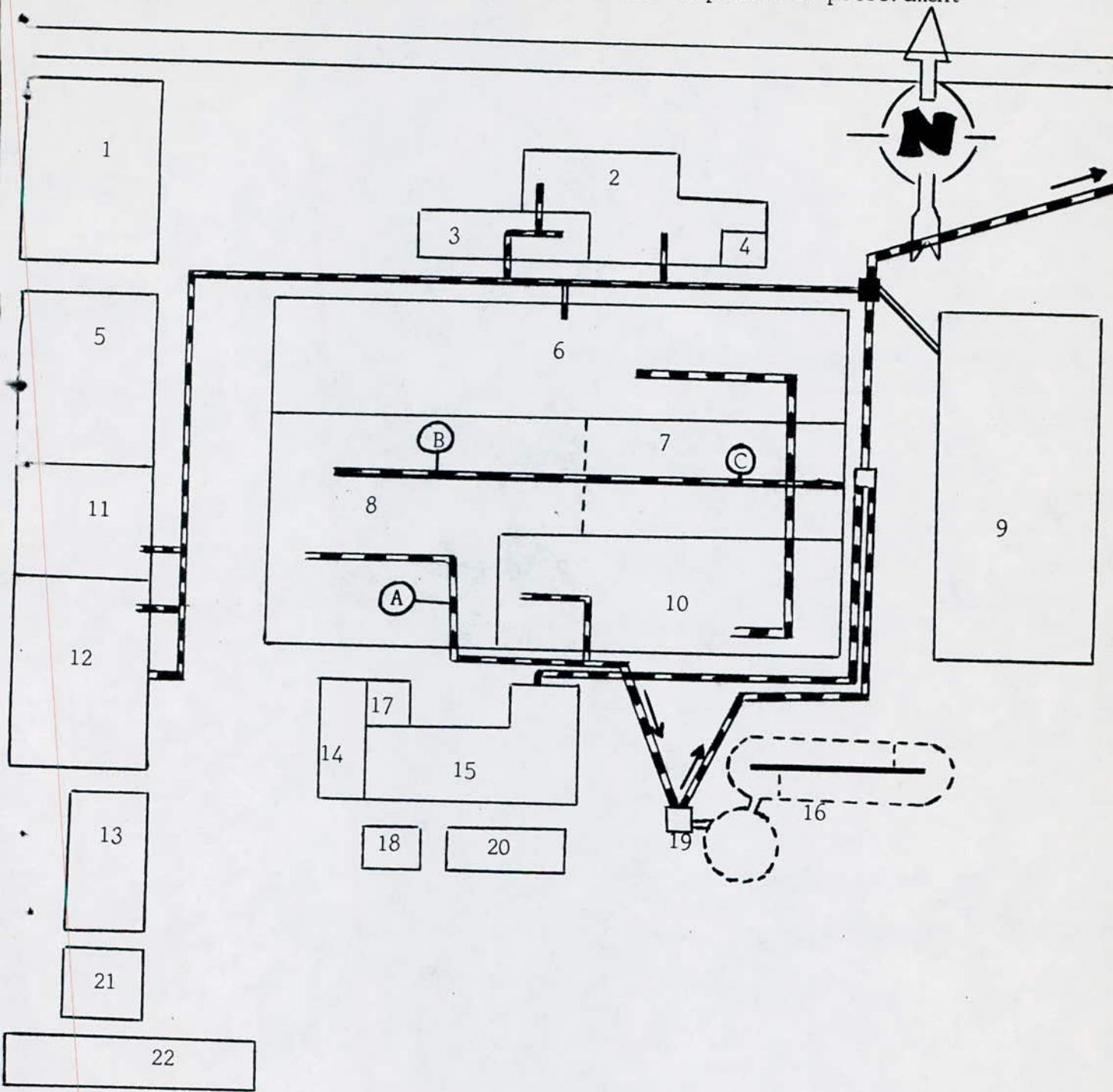
Afin de déterminer la contribution à la pollution globale de chaque opération ou des principales opérations, nous avons opté pour les points de prélèvement suivant :

- Point A : bain de trempé
- Point B : bain de pelain
- Point C : bain de tannage
- Exutoire ou collecteur principal.

Les points de prélèvement sont indiqués sur la figure (V.1)

REMARQUE : Les rejets se faisant par étape et à des horaires différents, il nous a été difficile d'effectuer un prélèvement au niveau de l'exutoire où tous les rejets des différentes opérations de transformation de la peau se rejoignent. Toutefois nous avons essayé de simuler ou de reconstituer un effluent supposé représenter les eaux d'un collecteur principal où se déverseraient simultanément les rejets des différents bains. Les proportions de volume d'eau prises à cet effet sont données dans le tableau (II.2)

Figure V.1 : ENIPEC-UP : Plan d'assainissement et points de prélèvement



1-Magasin de vente

2-Direction

3-Réfectoire

4-Laboratoire

5-Magasin de stockage

6-Atelier de finissage

7-Atelier de tannage

8-Atelier de rivière

9-Atelier de fourrure

10- Stain

11-Magasin: produits chimiques

12- Magasin: matières premières

13-Conserverie des peaux

14-Vestières-toilettes

15-Atelier de maintenance

16-STATION D'EPURATION

17-Centre médical

18-Station de pompage

19- Bache

20- Hangar

21-Section

22-Brux de l'unité

 voie ferrée

 RESEAU  
D'ASSAINISSEMENT

La simulation de l'effluent mixte est importante car l'étude de ce dernier nous fournit des renseignements concernant la dilution, la neutralisation des divers effluents et leurs éventuelles interactions chimiques.

## V. 2.- PARAMETRES D'ANALYSE .

Afin d'enquêter sur la charge azotée des eaux résiduelles de la mégisserie de Rouiba, nous nous sommes limités durant toutes les campagnes de prélèvements à la détermination des paramètres suivants :

- pH
- Température
- Demande biologique en oxygène ( DBO )
- Demande chimique en oxygène ( DCO )
- Azote ammoniacal
- Azote total réduit (azote Kjeldahl)
- Nitrates
- Nitrites
- Chlorures
- Chrome
- Sulfures

Les différents modes opératoires pour les différents dosages sont donnés en annexe.

## V. 3.- EVALUATION QUANTITATIVE DE LA POLLUTION .

Nous avons effectué six séries de prélèvements établis sur une période de deux mois ( du 12.03 au 15.05.89 ). Les prélèvements ont eu lieu tôt le matin après saturation des baignoires et juste avant leurs vidanges respectives.

Les analyses des différents paramètres ont été réalisées au laboratoire de notre département ainsi qu'au laboratoire central de l'E.P.E.ALGER. Certains résultats que nous avons jugé comme étant surprenants ont été vérifiés indépendamment dans les deux laboratoires. Nous résumons dans les tableaux (V.1,2,3, et 4) les résultats ainsi obtenus.

Paramètre	unité	1	2	3	4	5	6
		12.03.89 6h30	19.03.89 6h30	02.04.89 6h30	24.04.89 6h30	10.05.89 6h30	15.05.89 6h30
pH		7,7	7,3	7,3	7,2	6,8	6,9
Température	°C	17	19	20	19	17	19
DBO <sub>5</sub>	mg de O <sub>2</sub> /l	2260	1400	2120	670	1420	—
DCO	mg de O <sub>2</sub> /l	10400	7820	9200	12300	16000	10200
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/l	214	172	241	140	125	230
NTK	mg N/l	423	1353	1443	857	623	1053
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg N/l	141	94	100	94	75	90
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg N/l	N O N D E C E L A B L E					
Chlorure Cl <sup>-</sup>	mg/l	17582	14902	12461	28450	19346	16806
Chrome	mg/l	—	—	—	—	—	—
Sulfure S <sup>---</sup>	mg/l	—	—	—	—	—	—

Tableau V.1 : Résultats des analyses effectuées au niveau de la trempe ( Point A )

Paramètre	Unité	1	2	3	4	5	6
		12.03.89 7h30	19.03.89 7h30	02.04.89 7h30	24.04.89 7h30	10.05.89 7h30	15.05.89 7h30
pH		11,5	12,1	11,9	12,1	11,8	11,8
Température	°C	20,3	19,2	20,1	21	21,3	21
DBO <sub>5</sub>	mg de O <sub>2</sub> /l	1280	1050	4180	—	—	—
DCO	mg de O <sub>2</sub> /l	59000	36340	42320	45630	50460	54320
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/l	241	340	164	160	220	235
NTK	mg N/l	7682	9645	8569	5489	7547	7381
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg N/l	235	285	100	91	211	115
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg N/l	N O N D E C E L A B L E					
Chlorure Cl <sup>-</sup>	mg/l	2183	1357,3	1342	4167,7	6187,3	2875,5
Chrome	mg/l	—	—	—	—	—	—
Sulfure S <sup>--</sup>	mg/l	—	—	—	831,7	902,4	742,4

Tableau V.2 : Résultats des analyses effectuées au niveau du pelain ( Point B )

Paramètre	Unité	1	2	3	4	5	6
		12.03.89 7h	19.03.89 7 h	02.04.89 7 h	24.04.89 7 h	10.05.89 7 h	15.05.89 7 h
pH		3,5	3,1	3,4	3,4	3,4	3,75
Température	°C	22	22	22	24	22	22,2
DBO <sub>5</sub>	mg de O <sub>2</sub> /l	N O N M E S U R A B L E					
DCO	mg de O <sub>2</sub> /l	8800	9660	13800	12800	10100	12989
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/l	1483	6660	8110	7240	4432	6229
NTK	mg N/l	10517	11309	14432	11275	10349	11389
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg N/l	7403	7990	5600	6280	3232	4029
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg N/l	N O N D E C E L A B L E					
Chlorure Cl <sup>-</sup>	mg/l	32860	28813	26263	25596	28934	29777
Chrome	mg/l	3128	3001	4049	3554	7049	—
Sulfure S <sup>-</sup>	mg/l	—	—	99,3	104	157,12	171,2

Tableau V.3 : Résultats des analyses effectuées au niveau du tannage ( Point C )

Paramètre	Unité	1	2	3
		24.04.89	10.05.89	15.05.89
pH		9,3	9,2	8,3
Température	°C	21	20,1	20,3
DBO <sub>5</sub>	mg de O <sub>2</sub> /l	1760	1360	1920
DCO	mg de O <sub>2</sub> /l	23400	31000	29700
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/l	116	73,5	102,9
NTK	mg N/l	766,7	294,8	324,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg N/l	280,1	193,4	212,2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg N/l	N O N D E C E L A B L E		
Chlorure Cl <sup>-</sup>	mg/l	24992	17349	16294,5
Chrome	mg/l	334	290	441
Sulfure S <sup>2-</sup>	mg/l	114,4	206,4	164,73

Tableau V.4 : Résultats des analyses : Exutoire .

# INTERPRETATION .

## - POINT A .

A la lecture du tableau (II.1), nous constatons qu'aucun produit chimique à base d'azote n'est utilisé; nous déduisons donc que la source principale de l'azote relevé émane des protéines de la peau. Cet azote se présente sous forme organique ammoniacal et nitrate. Il y a lieu de signaler que la forme organique représente la plus grande proportion, jusqu'à 80 % de l'azote total réduit. Le tableau (A.1) présente une comparaison des différentes formes d'azote.

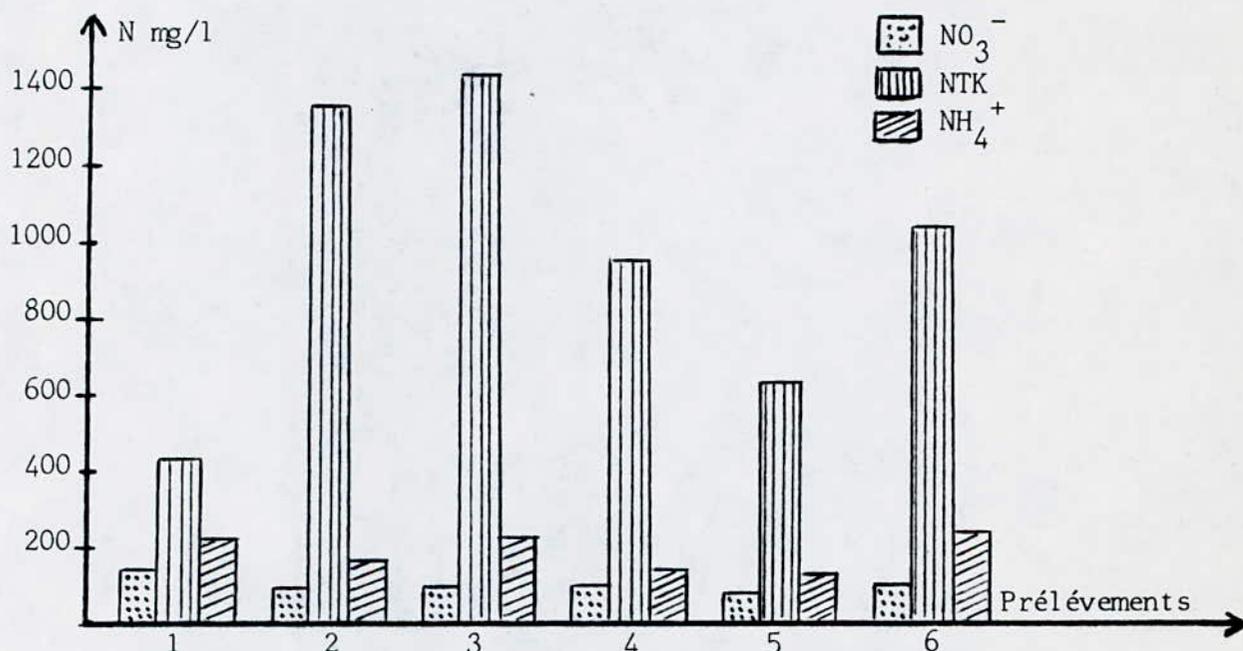


Tableau A.1 : teneurs relatives aux différentes formes d'azote selon la date de prélèvement .

Paramètres	Fourchette	Moyenne
NTK      mg N/l	423    à    1444	959
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg N/l	125    à    241	187
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg N/l	75     à    141	99

Tableau A.2 : teneurs relatives aux différentes formes d'azote.

La présence de quantité assez importante de nitrates est due à notre avis à la fixation sur la laine d'engrais azotés auxquels les animaux vivants, ont put être exposés sur les champs et dans les pâturages. Une autre possibilité qui reste à vérifier serait que les eaux d'alimentation contiendraient des teneurs assez importantes en nitrates.

En ce qui concerne la charge organique, nous pouvons d'ores et déjà retenir que les valeurs obtenues sur la  $DBO_5$  ne peuvent servir en présence d'une si grande salinité à une quelconque interprétation biologique, et ne reflètent certainement pas les valeurs réelles de la charge organique biodégradable. Il est en effet connu que les chlorures exercent au delà d'une teneur de 10 g/l une forte inhibition sur le pouvoir bio-oxydant des microorganismes (le tableau V. représente les tests de toxicité sur NaCl en milieu neutre). Si nous considérons par exemple l'échantillon du 24.04.89 (tableau V.1) dont le taux de salinité est supérieur à celui de la mer méditerranée (environ 29 g/l en NaCl soit 17,5 g en chlorures), nous voyons clairement l'influence des chlorures sur le paramètre de biodégradabilité. Il est certain que sans dilution les eaux d'un tel effluent ne peuvent faire l'objet d'un traitement biologique.

	ALGUES	B A C T E R I E S		DAPHNIES	POISSONS	BOUES ACTIVEES
	Scenedesmus subspicatus CIC 50	Enterobacter aérogènes CIC 50	Pseudomonas fluorescens CI 99,9 %	CI 50	CI 50	origine urbaine CI 50
	5 jours	8 ± 1 heures	4 heures			3 ± 1 heures
NaCl mg/l	12000	38000	>270000	5200	9500 à 11000	10000
CIC 50 = concentration inhibitrice de croissance à 50 %						
CI 50 = concentration inhibitrice à 50 %						

Tableau V. : Test de toxicité sur NaCl en milieu neutre pH 7 à 8 (25)

- POINT B .

Les analyses effectuées au niveau du point B montrent que ses rejets présentent une charge polluante importante, cette charge se manifeste par des valeurs élevées en paramètres azote, DCO et sulfures comparées aux normes fixées par diverses instances et pays. Le tableau (B.1) présente une comparaison des différentes formes d'azote.

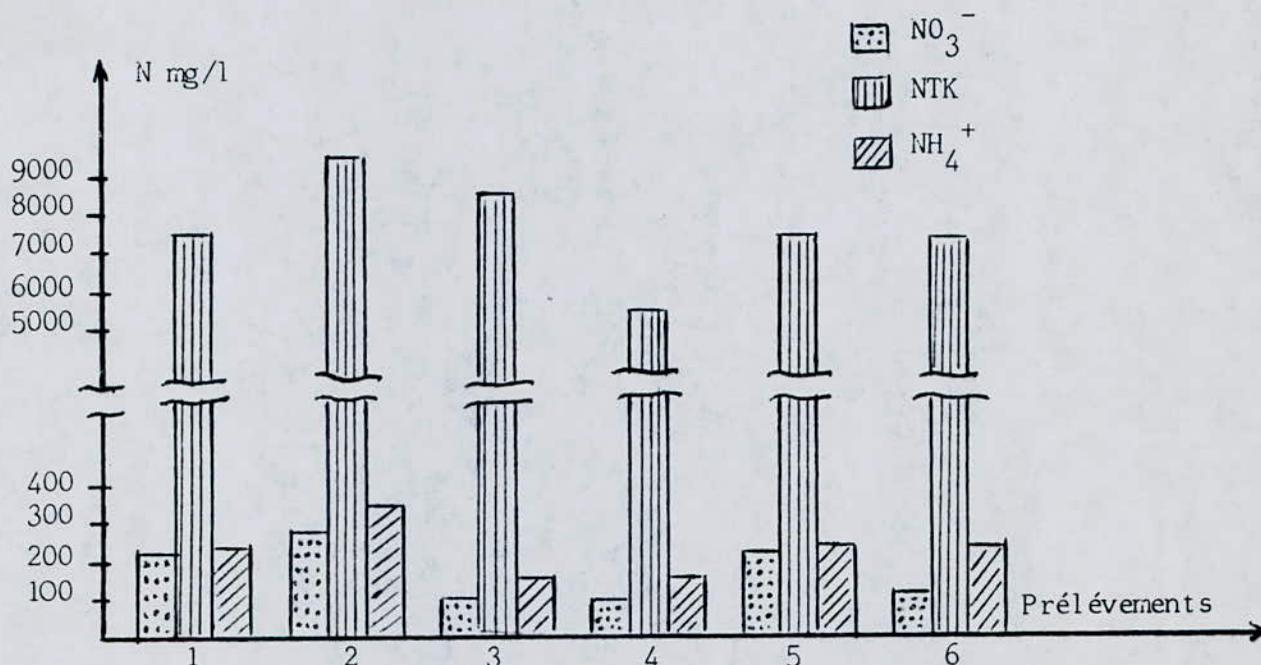


Tableau B.1 : Teneurs relatives aux différentes formes d'azote selon la date de prélèvement.

Paramètres	Fourchette	Moyenne
NTK mg N/l	5489 à 9645	7753
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg N/l	160 à 340	226,6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg N/l	91 à 285	172,8

Tableau B.2 : Teneurs relatives aux différentes formes d'azote.

La source principale de la présence de l'azote provient généralement des protéines de la peau. Cet azote est sous forme organique et minérale, la forme organique représente la plus grande proportion, en moyenne, environ 96 % de l'azote total.

Bien que les chlorures ont diminué d'une manière notable, notre DCO a en moyenne quadruplé par rapport à celle du tableau donnant le point A . L'augmentation de la DCO est du, à la présence de matière organique dont le taux très élevé est mis en évidence par les valeurs extrêmement élevées du NTK, à l'oxydation des sulfures en sulfate lors de la mesure de la DCO et éventuellement à une minéralisation partielle de l'azote organique.

- POINT C .

Au niveau du point C qui correspond à l'atelier de tannage, l'azote majoritaire, environ 60 % de l'azote total provient des produits chimiques utilisés dans l'opération de déchaulage-picklage. Le tableau (C.1) présente une comparaison des différentes formes d'azote.

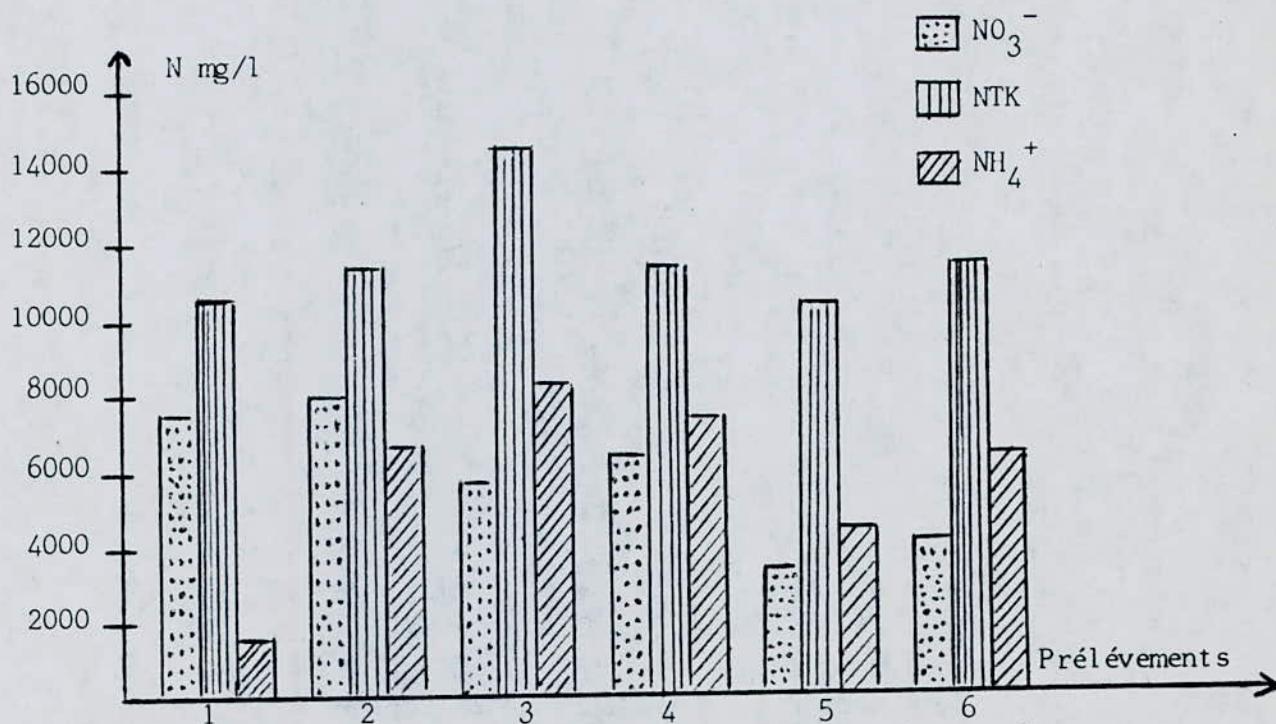


Tableau C.1 : Teneurs relatives aux différentes formes d'azote selon la date de prélèvement.

Paramètres	Fourchette	Moyenne
NTK mg N/l	10349 à 14432	11545
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg N/l	1483 à 8110	5692
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg N/l	4029 à 7990	5756

Tableau C.2 : Teneurs relatives aux différentes formes d'azote.

Le tableau (C.2) récapitulatif des diverses formes d'azote fait apparaître des valeurs excèsivement élevées surtout comparées à celles obtenues aux points A et B. Nous sommes ici en présence d'un effluent superazoté avec des teneurs en azote de l'ordre de 17 g/l. Les teneurs trop élevées en nitrates et ammonium s'expliquent par l'utilisation massive de produits chimiques à base de nitrate et d'ammonium tel que l'ammonitrate. Il y a lieu de signaler que les rejets provenant de l'atelier de tannage ne contribue qu'à 10 % du volume total rejeté par la tannerie et qu'il faut s'attendre à une forte dilution par les autres rejets de l'unité.

Si au niveau de la trempe (point A) la forte teneur en chlorure inhibait quelque soit peu la dégradation biologique, cette dernière devient pratiquement impossible au sein du rejet de tannage (point C) où une mesure de la DBO<sub>5</sub> est inaccessible. Ceci montre que le milieu est quasi-minéral à caractère fortement inhibant pour les microorganismes. Les inhibiteurs Cr<sup>3+</sup>, Cl<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> et l'acidité du milieu réduisent à néant toute activité microbiologique. A ce titre même ces teneurs élevées en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont susceptibles de participer à cette inhibition (24).

Il devient donc indispensable de déminéraliser le rejet de tannage par déchromatation et désulfuration ou bien de procéder à un recyclage de tels bains qui ne sont que faiblement épuisés et qui de surcroît peuvent par rejet intermittent déstabiliser tout processus de traitement biologique.

L'étude de la détermination des différents paramètres exposés dans le tableau (V.4) permettent une approche quantitative et qualitative de la pollution des eaux résiduaires de la tannerie. Ces paramètres servent de base actuellement pour l'évaluation et la projection des stations d'épuration, de même qu'ils permettent aussi de cerner les possibilités de recyclage des effluents, et démontrent nettement la présence trop élevée de l'azote. Le tableau (E.1) présente une comparaison des différentes formes d'azote.

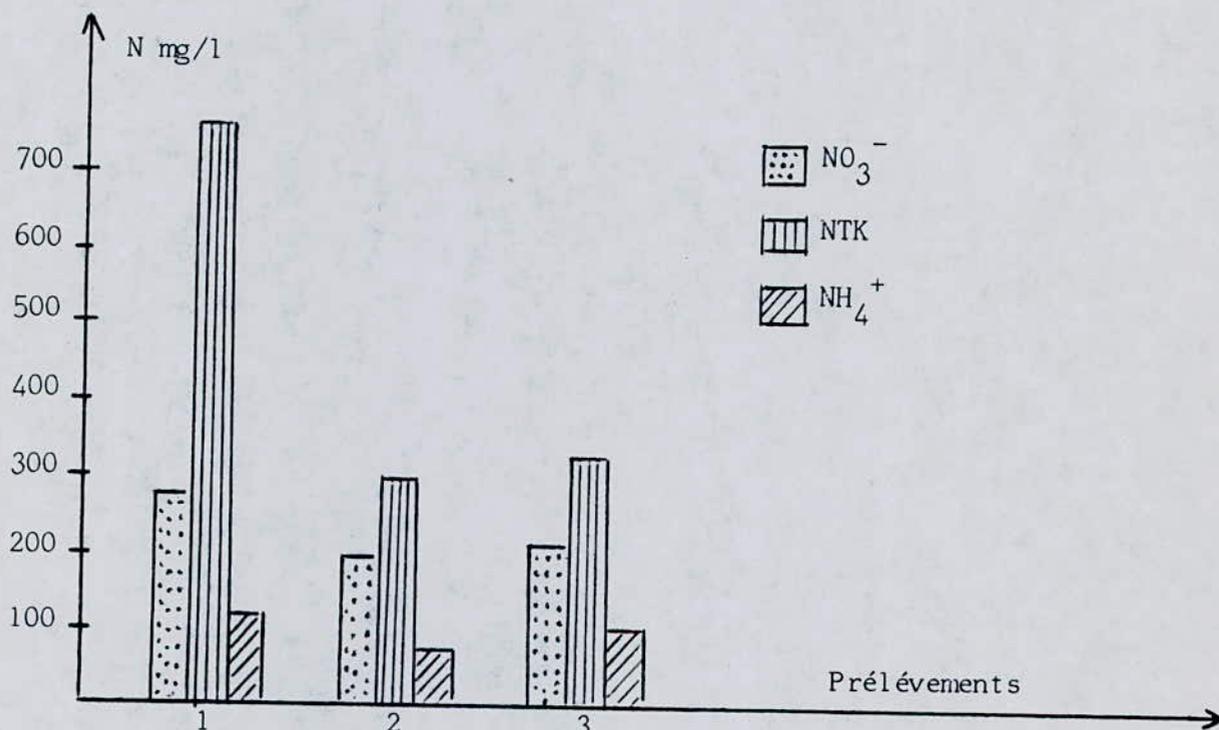


Tableau E.1 : teneurs relatives aux différentes formes d'azote selon la date de prélèvements.

Paramètres	Fourchette	Moyenne
NTK mg N/l	294,8 à 766,7	462
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg N/l	73,5 à 116	97,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg N/l	193,4 à 280	228

Tableau E.2 : Teneurs relatives aux différentes formes d'azote

Malgré le fort caractère réducteur du milieu ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) nous retrouvons des nitrates dont la présence est due non pas à une oxydation in-situ transformant l'ammonium en nitrate mais essentiellement à l'utilisation massive des produits chimiques tel que l'ammonitrate.

Les proportions relatives des trois formes d'azote (azote total, azote ammoniacal et nitrates) présentes dans ces rejets ont pu être évaluées, et figurent dans le tableau (V. ). Les méthodes d'analyses employées n'ont permis de déceler aucune présence de nitrites dans les échantillons analysés.

Bain \ Paramètres (%)	NTK	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$
Trempe	27,2	39,2	26,3
Pelain	59,7	12,9	12,5
Tannage	13,1	47,9	61,2

Tableau V. 6 : Proportions relatives d'azote Kejl Dahl, ammoniacal et nitrates ( en % )

A la lecture du tableau ci-dessus on constate que la part la plus importante de la pollution azotée organique provient de l'opération épilage-pelanage, alors que celle relative à l'azote ammoniacal et nitrates découle de l'opération de tannage.

Afin d'éviter l'action néfaste causée par l'azote sur le milieu récepteur, tels que la diminution d'oxygène dissous et l'eutrophisation des lacs, il est nécessaire de se pencher sérieusement sur les études de réduction de la pollution azotée. Il y a lieu de signaler, qu'en présence d'une simple décantation un faible pourcentage d'azote ammoniacal et organique va être éliminé. L'emploi d'une floculation coagulation réduirait encore plus l'azote ammoniacal sans qu'il y est naturellement de nitrification

#### V. 4.- ESSAI DE REDUCTION AU LABORATOIRE DE LA POLLUTION AZOTEE .

Il s'agit dans ce cas, d'apporter une base de réflexion concrète sur les moyens à mettre en oeuvre afin de diminuer l'action néfaste de l'azote sur l'environnement. A partir des résultats obtenus précédemment on remarque qu'une part importante de l'azote rejeté est sous forme d'azote organique provenant principalement de l'opération épilage-pelanage, consistant à hydrolyser partiellement le collagène et à éliminer les poils ou la laine qui se retrouve sous forme de Kératine plus ou moins dégradés dans le bain résiduaire. Aussi avons nous pensé à une récupération de l'azote organique sous forme protéique, cette opération présente les intérêts suivants :

- Préservation de l'environnement, du fait que la quantité d'azote rejeté par les effluents de tannerie sera considérablement diminuée.

- Utilisation des protéines récupérées pour d'autres fins utiles ( aliment pour bétail par exemple ).

Le mode d'élimination choisit consiste en une précipitation des protéines.

##### V.4.1.- ESSAIS DE PRECIPITATION DES PROTEINES .

Pour des valeurs de pH voisines du pI (pH iso-électrique), les molécules protéiques manifestent un minimum d'interaction avec l'eau, et leurs charges nettes sont suffisamment faibles pour permettre aux chaînes polypeptidiques de se rapprocher. Parfois, des agrégats se forment et cela peut conduire à une précipitation. Le taux de précipitation est accru quand la densité des agrégats diffère beaucoup de celle du solvant et quand le diamètre des nouveaux agrégats formés est important ( 26 ).

##### V. 4.1.1.- METHODE .

Un dosage de protéines a été effectué sur les effluents bruts provenant des bains de trempe, pelain et exutoire avant et après précipitation

La précipitation des protéines des différents bains à analyser a été effectué de la manière suivante :

- Ajustement des bains jusqu' pH isoélectrique des protéines, pI = 4 (27 ).

V. 4.1.2.- RESULTATS ET INTERPRETATIONS .

\* Résultats :

Les résultats des analyses sont rassemblés dans le tableau (V. 7 ).

Bains \ Teneur en protéines en mg/l	Avant précipitation	Après précipitation
Trempé	5069,7	580,4
Pelain	44305,2	5637,9
Exutoire	1415,8	198,3

Tableau V. 7 : Teneur en protéines pour les différents bains avant et après précipitation.

A partir des teneurs en protéines nous avons évalué les taux correspondant en azote. En effet, les protéines de par leur constitution chimique contiennent une teneur moyenne en azote voisine de 16 % (15 à 19 % en général), il est possible a partir de l'analyse biochimique des protéines de calculer la teneur en azote.

$$\text{Protéines} = \text{Azote} \times \frac{100}{16} = \text{Azote} \times 6,25 \quad (28)$$

Le tableau (V. 8 ) représente les teneurs relatives d'azote pour différents bains calculés a partir de la formule donnée ci-dessus.

Bains \ Teneur en azote mg/l	Avant précipitation	Après précipitation	Taux de précipitation
Trempé	811,15	92,86	88,5
Pelain	7088,8	902	87,2
Exutoire	226,5	31,7	85,9

Tableau V. 8 : teneurs relatives d'azote pour différents bains.

Les teneurs calculées avant précipitation sont de même ordre de grandeur que celles mesurées expérimentalement dans les effluents ( Tableau V.1, V.2, et V.4 ).

Ainsi les résultats lors de cet essai, démontre de façon flagrante l'intérêt qu'offre la méthode de la précipitation des protéines. Cette méthode permet de diminuer de manière appréciable la quantité d'azote organique présente dans les eaux résiduaires de tannerie. Cette précipitation qui a priori ne demande ni des techniques avancées ni un personnel très qualifié, peut être très facilement mise en oeuvre et les protéines récupérées pourraient faire l'objet d'une utilisation dans le domaine agroalimentaire. Il est clair que des études plus poussées sur ce point doivent être entreprises, ne serait ce que vérifier la teneur en autres éléments qui par des phénomènes d'adsorption peuvent contaminer les protéines

#### V. 4.2.- AUTRES TECHNIQUES DE RECUPERATION DES PROTEINES .

L'ultrafiltration qui présente de nombreux avantages, avec recyclage des produits chimiques en excès et récupération directe d'un concentrat a fait l'objet de quelques applications sur les bains résiduaires d'épilage où les protéines kératiniques et collagéniques présentes possèdent des masses moléculaires élevées.

La méthode consiste à faire circuler, sous une pression de 2 à 4 bars, le liquide à ultrafiltrer le long d'une membrane fixée sur une plaque poreuse (plaque frittée). Sous l'effet de la pression, il se produit à travers la membrane une diffusion sélective en fonction de la taille des molécules. Le liquide ultrafiltré contient alors les ions en solution ( $Ca^{++}$ ,  $Na^+$ ,  $S^{--}$  etc..). Une concentration des macromolécules organiques et des matières en suspension ne pouvant traverser la membrane s'effectuant par effet combiné (9).

Les résultats obtenus sur pilote industriel équipé de  $10\text{ m}^2$  de membrane Rhône-Poulenc IRIS sous 2,5 bars moyens démontrent que le taux de récupération de l'azote organique peut atteindre 68 % .

## V. 5.- ESSAI DE MISE EN EVIDENCE DE LA NITRIFICATION .

La seconde partie de l'étude consiste à suivre l'évolution de l'azote et en particulier à vérifier si une nitrification est possible et dans quelles conditions elle pourrait avoir lieu.

A cette fin, c'est un test de laboratoire qui a été mis en oeuvre : la respirométrie (mesure dynamique de la consommation en oxygène d'une biomasse à laquelle on donne, comme substrat, le composé à étudier).

### V. 5.1.- LA RESPIROMETRIE .

#### V. 5.1.1.- BUT ET PRINCIPE .

La respirométrie consiste en une culture simple d'un effluent ensemencé avec une boue dans les conditions optimales de température et d'oxygénation. La croissance bactérienne donne lieu à une consommation d'oxygène que l'on peut mesurer et dont les valeurs dans le temps donnent une image de l'activité métabolique. Les bactéries hétérotrophes, consommatrices de la pollution carbonée, possèdent un taux de croissance plus élevé que les bactéries nitrifiantes, consommatrices d'azote minéralisé. Il en découle que les consommations d'oxygène notées durant les premiers jours sont imputables à la microflore hétérotrophe. Ensuite seulement et dans des délais variables selon les échantillons, apparaît la consommation d'oxygène due à l'activité des nitrifiants.

Les quantités d'oxygène que fournit l'appareil sont enregistrées en valeurs cumulées, le phénomène précédemment décrit va donc se traduire par un décrochement de la courbe lors du début de la nitrification. Si l'on considère les consommations d'oxygène par intervalle de temps (un jour), on met en évidence deux pics successifs correspondant respectivement à l'élimination de la pollution carbonée et à celle de la pollution azotée (forme réduite).

Afin de pouvoir apprécier l'importance de la nitrification, chaque essai a été réalisé en triple : avec et sans inhibiteur spécifique. Par comparaison des courbes obtenues avec et sans inhibiteur, on peut déduire la consommation d'oxygène relative à la

formation des nitrates. Cette première approche permet de déceler la présence éventuelle de phénomènes d'inhibition dans l'effluent de tannerie. En considérant les délais d'apparition et l'amplitude de la consommation, il est possible de caractériser l'effluent du point de vue de sa nitrification.

#### V. 5.1.2.- MATERIEL .

##### \* *Respiromètre* .

L'échantillon est soumis à un fort brassage; l'oxygène nécessaire pour la dégradation de la pollution organique est disponible dans l'atmosphère au dessus de l'échantillon. Le gaz carbonique dégagé par la respiration microbienne est absorbé par de la chaux sodée. La dépression produite est enregistrée par un manomètre. Un tel appareil est représenté schématiquement en figure V.2.

##### \* *Inhibiteur de la nitrification* .

On utilise la thiourée à une concentration de 0,075 mg/l (29 ). Ce composé a été choisi pour les raisons suivantes :

- Il n'est pas biodégradable dans les limites de durée des tests respiratoires.
- Il n'affecte pas la demande en oxygène résultant de la pollution carbonée.

#### V. 5.1.3.- METHODES .

Les mélanges suivants ont été réalisés :

##### \* *Mélange 1* .

- Boue activée
- Effluent à tester.

##### \* *Mélange 2* .

- Boue activée
- Effluent à tester
- Inhibiteur de nitrification : 0,075 mg/l  
(équivalent à 0,027 mg/l d'azote supplémentaire)

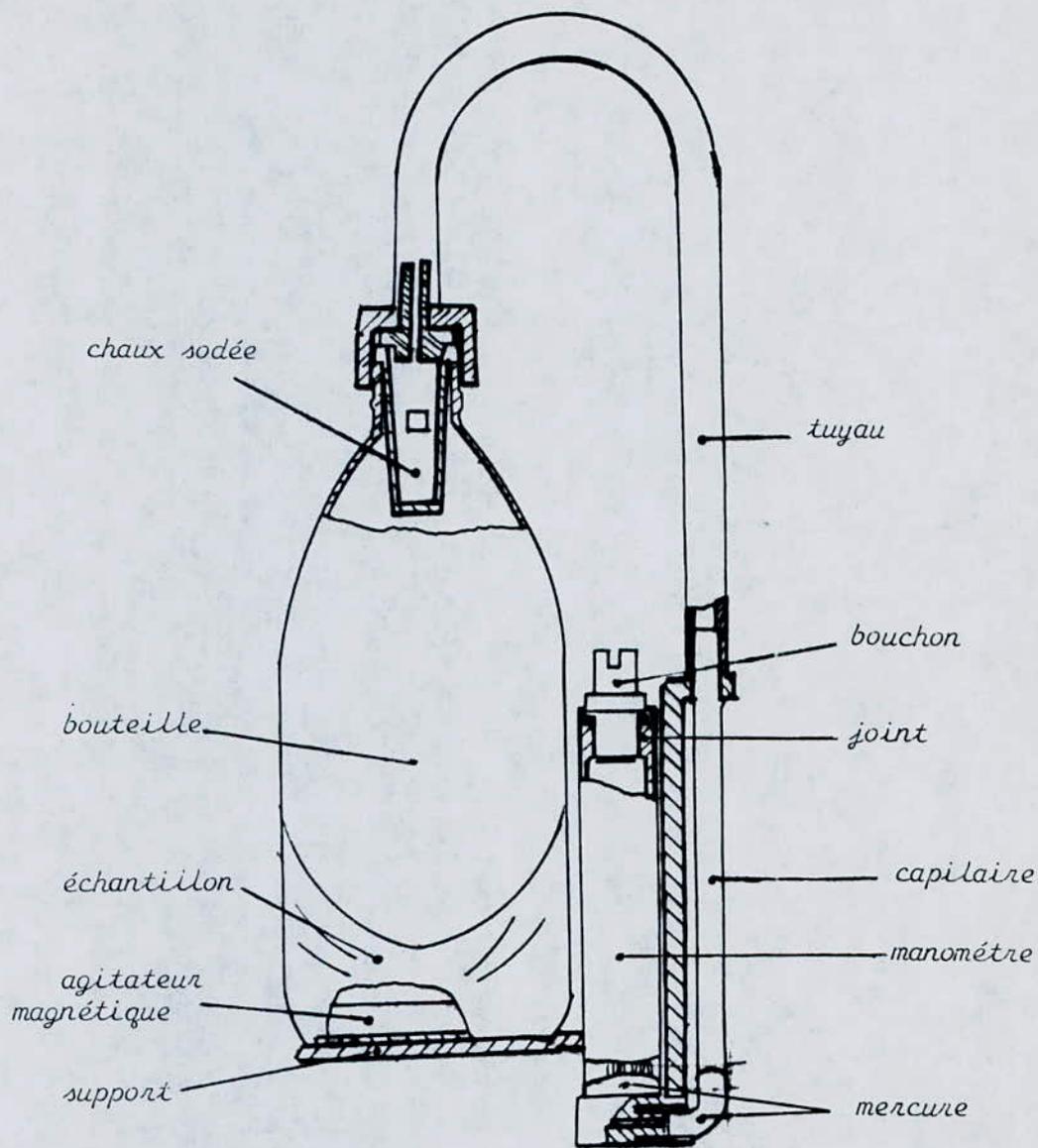


Figure V. 2 : Appareil respiromètre (Modèle 212 UND 214)

Un mélange partie pour partie est effectué entre la boue activée urbaine et l'effluent à tester. Les boues activées ont été soutirées à la station d'épuration des eaux résiduaires urbaines de Baraki au niveau du recyclage d'un décanteur secondaire.

Des bilans des différentes formes d'azote présentes dans les eaux en début et en fin d'expérimentation sont venus compléter les enregistrements graphiques.

Les tests respirométriques ont été conduit sur 25 jours.

## V. 5.2.- RESULTATS ET INTERPRETATIONS .

### V. 5.2.1.- CAS DE L'EFFLUENT BRUT - EXUTOIRE .

#### - Résultats

Les enregistrements des consommations en oxygène en fonction du temps (Fig. V.3) ont permis de tracer les courbes correspondantes. Ce sont au total six tests successifs qui ont été réalisés de façon à confirmer les résultats obtenus.

		mg de NTK/l	mg de (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )/l	mg de (N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )/l	mg de (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )/l
avant tests respirométriques		766,7	116	non décelable	280
Après tests respiro métri- que.	Sans inhibiteur (mélange 1)	684	105,5	non décelable	234,5
	Avec inhibiteur (mélange 2)	680	101	non décelable	230

Tableau V.9 : Composition des deux mélanges en azote sous différentes formes.

#### - Interprétation .

Sur la base des analyses effectuées (tab.V.9) et des courbes obtenues (consommation de l'oxygène en fonction du

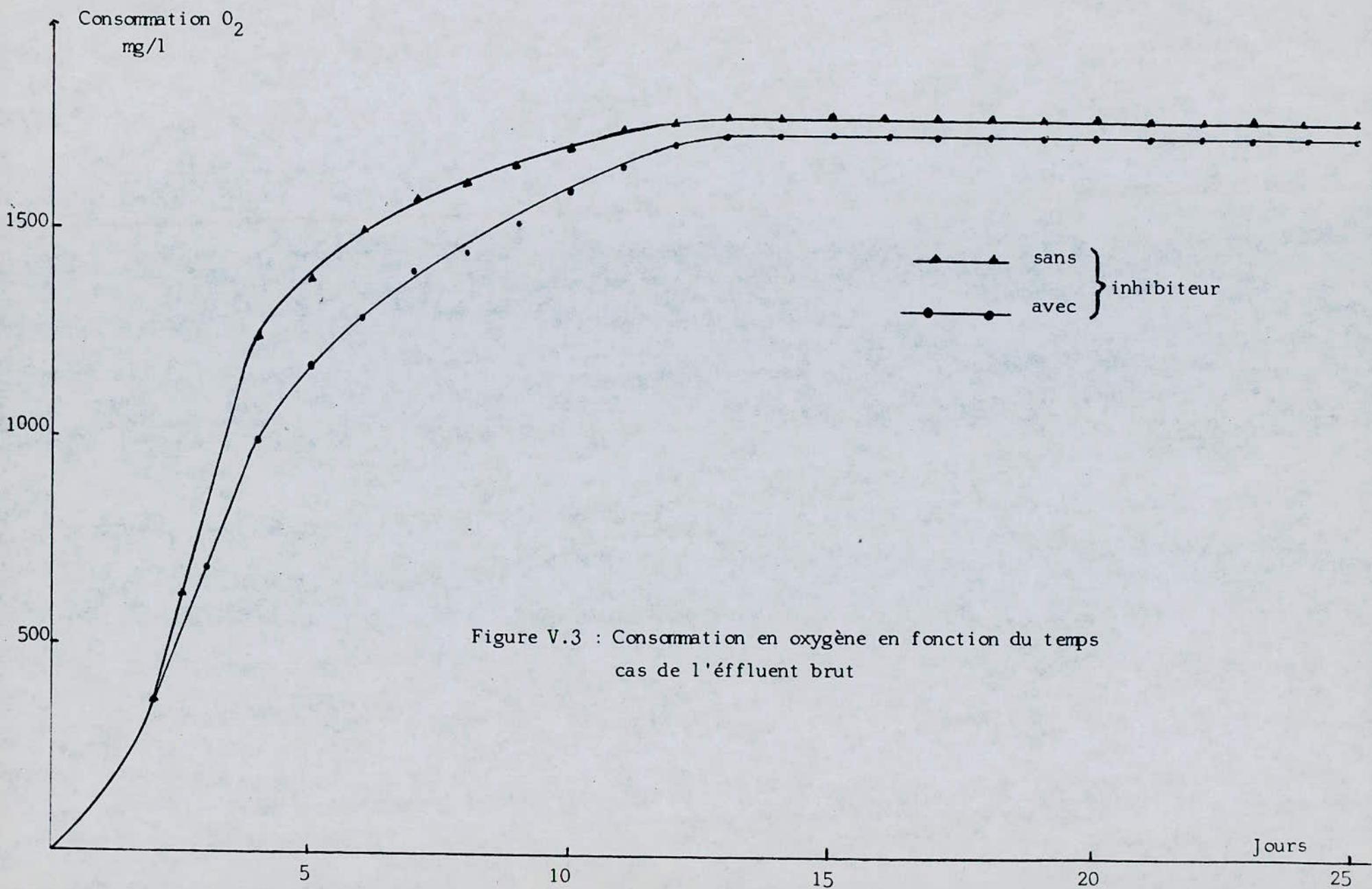


Figure V.3 : Consommation en oxygène en fonction du temps  
cas de l'effluent brut

temps, fig. V.3), nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- Toutes les courbes obtenues ont la même allure, et sont presque superposées.
- Présence d'un seul palier correspondant à la dégradation de la pollution carbonée.

Ce premier test n'a permis de déceler aucune présence de nitrification. L'absence totale de nitrification des effluents bruts de tannerie, est sans doute, due à l'inhibition de l'activité microbienne, causée par la présence de nombreux produits toxiques tel que les sulfures, provenant des bains de pelain et le chrome provenant des bains de tannage.

Toutefois, l'examen des bilans azotés (tableau V.9) permet d'affiner les résultats cités ci-dessus. En effet, les méthodes employées pour le dosage des nitrites n'ont pas permis de les déceler. On peut donc conclure qu'il n'y a pas eu de nitrification, ni même réduction des nitrates en nitrites. Ce résultat ne signifie toutefois pas qu'une nitrification est impossible. Il est clair que moyennant d'autres techniques on pourra forcer la nitrification tout comme la dénitrification.

#### V. 5.2.2.- CAS DES EFFLUENTS PRECEDES D'UN TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE .

##### - Résultats .

Le traitement physico-chimique consiste à réaliser une désulfuration des eaux de pelain et déchromatation des eaux de tannage.

##### - Désulfuration des eaux de pelain .

La désulfuration des eaux de pelain a été réalisée dans notre laboratoire de la manière suivante : Le bain résiduaire de pelain est acidifié (pH = 5) puis violemment brassé à l'aide d'air surpressé afin d'assurer un mélange intime de l'air et de l'eau. Un catalyseur (chlorure de cobalt) a été ajouté afin d'accélérer l'opération.

Bain de Pelain	Avant aération	Après aération	Taux d'élimination
Teneur en Sulfure en mg/l	831,7	0,0	100

Tableau V.10 : Teneur et taux d'élimination des sulfures par aération pendant six heures en présence d'un catalyseur.

- Déchromatation des eaux de tannage.

La déchromatation des eaux de tannage est basée sur la précipitation de l'hydroxyde de chrome à l'aide d'un agent alcalin (Soude) tout en respectant le domaine de pH où la solubilité de l'hydroxyde est minimale (figure V.4). Les résultats des analyses du chrome avant et après précipitation sont données dans le tableau V.11.

Bain de tannage	Avant précip.	Après précip.	Taux d'élimination
Teneur en chrome en mg/l	3554	41	98,8

Tableau V.11 : Teneur du chrome avant et après précipitation.

Une fois que la désulfuration des eaux de pelain et la déchromatation des eaux de tannage sont réalisées, on procède à la reconstitution d'un effluent supposé représenter l'exutoire. C'est ce dernier en présence d'un inhibiteur et sans inhibiteur qui va être testé.

Les enregistrements des consommations en oxygène en fonction du temps sont représentés sur la figure V.5.

Les analyses effectuées sur les différentes formes d'azote avant et après tests respirométriques sont données dans le tableau V.12.

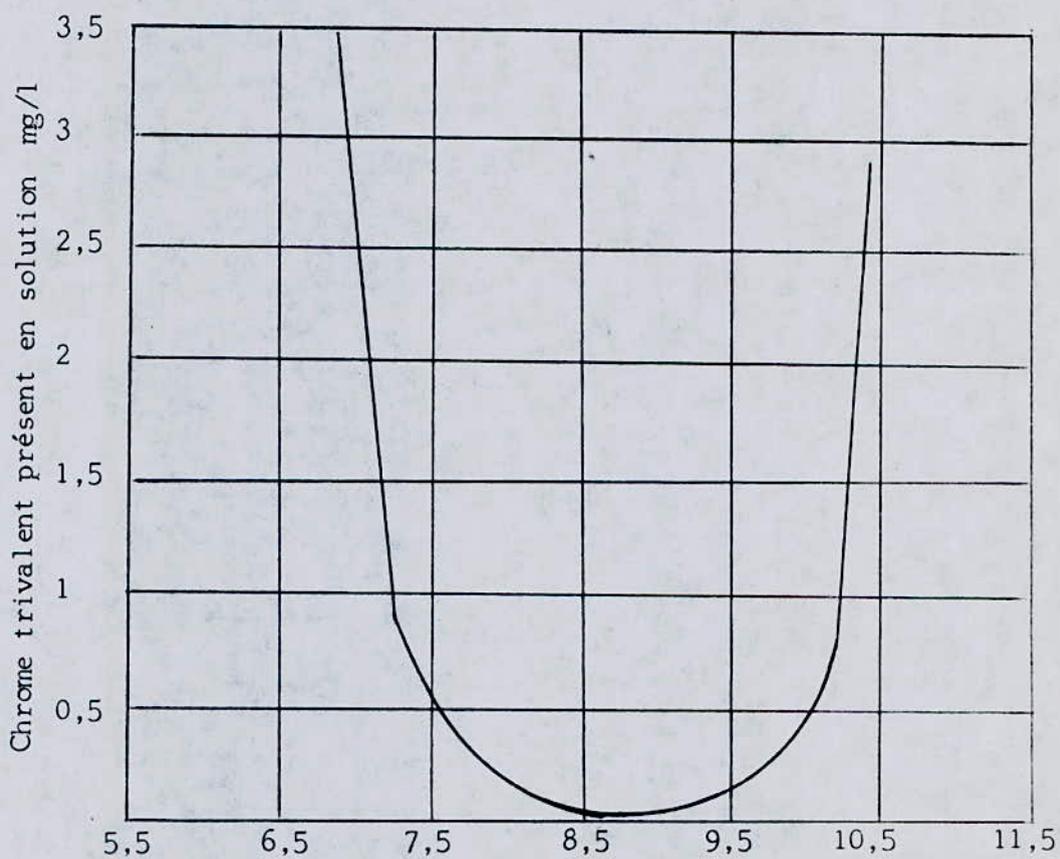


Figure V.4 : Solubilité de l'hydroxyde de chrome en fonction du pH (30)

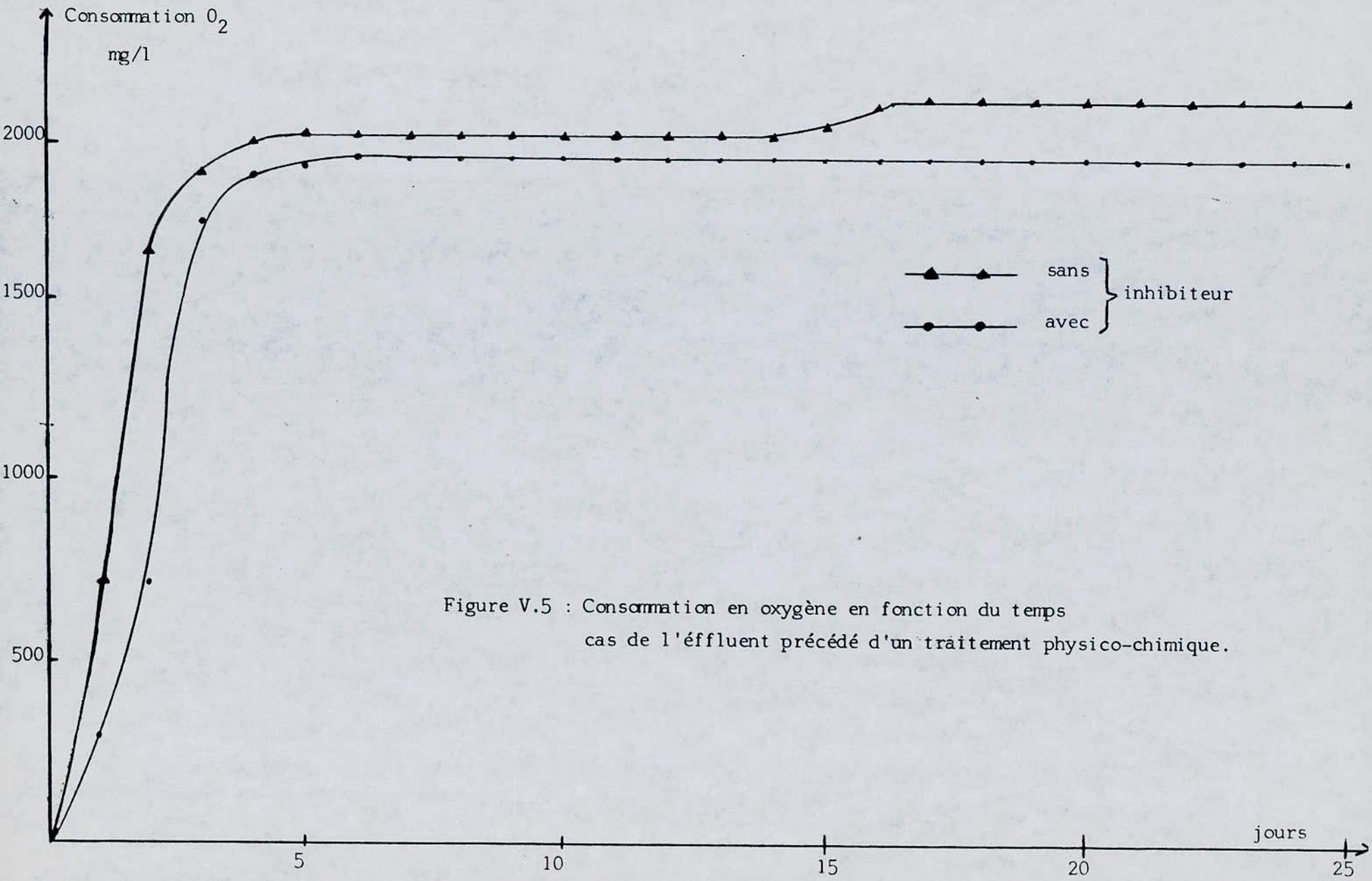


Figure V.5 : Consoommation en oxygène en fonction du temps  
cas de l'effluent précédé d'un traitement physico-chimique.

		mg de NTK/l	mg de (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )/l	mg de (N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )/l	mg de (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )/l
Avant tests respirométriques		294,8	73,5	—	193,4
Après tests respi- romé- triques	Sans inhibiteur (mélange 1)	241,2	55,2	24,8	238,8
	Avec inhibiteur (mélange 2)	300	89	—	180,1

Tableau V.12 : Composition des deux mélanges en azote sous différentes formes

- *Interprétation.*

- Cas du mélange 1 : (essai sans inhibiteur)

Le tracé de la courbe consommation en oxygène en fonction du temps (fig. V.5), permet de mettre en évidence deux paliers :

- L'un au cours des cinq premiers jours correspondant à la dégradation de la pollution carbonée.
- L'autre après quatorze jours, attribué à une nitrification.

- Cas du mélange 2 : (essai avec inhibiteur)

Le tracé de la courbe consommation en oxygène en fonction du temps (fig. V.5), permet de mettre en évidence un seul palier correspondant à la dégradation de la pollution carbonée.

L'étude comparée des deux plateaux des courbes expérimentales (Fig. V.5) à partir du quatorzième jour, abouti au fait suivant : Un net gradient de différence de consommation en oxygène impliquant l'existence d'un phénomène de nitrification du à l'activité des microorganismes à savoir Nitrosomonas et Nitrobacter.

A partir du tableau V.12 (cas du mélange 1) on observe une nette transformation de l'azote ammoniacal en azote nitrique qui semblerait être due à une nitrification biologique par Nitrosomonas et Nitrobacter. Ces derniers n'étant pas inhibés par la présence de sulfure et de chrome existant dans l'eau d'analyse.

En ce qui concerne le test de nitrification en présence d'inhibiteur la concentration des nitrates du milieu reste pratiquement inchangée (la différence est due à la non fiabilité de la technique de mesure des nitrates). Il ne faut pas oublier que les réacteurs forment un système clos, sans évacuation continue d'effluent traité. Les microorganismes initialement présents dans la boue, après avoir dégradé la pollution carbonée de l'effluent à tester, ont amorcé une phase endogène, libérant de l'azote cellulaire dans le milieu après lyse bactérienne. C'est sans doute l'explication de l'augmentation de la quantité d'azote présent après vingt cinq jours d'expérimentation dans les réacteurs avec inhibiteur.

REMARQUE : Afin de comparer nos résultats et faire la parallèle avec un unité dotée d'une station d'épuration, nous nous sommes rendus à la tannerie de Djelfa pour suivre le devenir de l'azote au cours des différents stades de l'épuration. Malheureusement nos analyses ne purent se faire suite aux pluies torrentielles qui se sont abattues sur cette ville et qui ont inondé la station d'épuration.

CONCLUSION  
ET  
RECOMMANDATIONS

Notre étude a été orientée suivant deux axes :

- Quantification de la pollution azotée des effluents de la tannerie-mégisserie de Rouiba.
- Mise en évidence de la nitrification.

Cette étude nous a permis de constater que la tannerie-mégisserie de Rouiba de par ses rejets, contribue considérablement à la pollution du lac de Réghaïa, du fait que ses eaux résiduaires soient rejetées sans aucun traitement préalable. La nécessité de définir un procédé d'élimination de l'azote des effluents de cette tannerie apparaît clairement à la lumière des résultats obtenus.

Notre enquête sur la pollution azotée effectuée du 12 Mars au 15 Mai 1989 a abouti aux résultats suivants :

- L'azote est présent sous forme organique, ammoniacal et nitrique.
- Les nitrites sont totalement absents.
- La source principale de l'azote organique découle du bain de pelain et du bain de trempage qui contribuent respectivement à 59,82 % et 27,12 % de l'azote organique total présent dans les eaux résiduaires de la tannerie.
- Les quantités importantes de nitrates proviennent principalement du produit " ammonitrate " qui est utilisé lors de l'opération de déchaulage-picklage (environ 80 Kgs/tonne de peaux traitées).
- Les essais respirométriques, effectués sur l'effluent brut nous montrent une absence totale de nitrification. Les courbes obtenues (fig. V.3) sont parfaitement superposées, l'oxydation par voie biologique est inexistante. L'inhibition de l'activité des microorganismes nitrifiants a été attribuée à la présence d'un certain nombre de produits toxiques à savoir, les sulfures, le chrome et les chlorures.

- Les essais respirométriques effectués sur l'effluent précédé d'un traitement physico-chimique nous montre que, contrairement aux premiers essais effectués sur l'effluent brut, l'existence d'une nitrification qui apparait à partir du quatorzième jour (fig. V.5.). On peut donc envisager une étape de nitrification des eaux de cette tannerie dans le milieu récepteur ou dans une station d'épuration à condition de réaliser une désulfuration des eaux de pelain et une déchromatation des eaux de tannage.

#### RECOMMANDATIONS :

Les recherches, pour trouver une solution en vue de diminuer la quantité d'azote rejeté par les effluents de cette tannerie et pour permettre au processus de nitrification de se dérouler, devront être poursuivies dans les directions suivantes :

1.- Diminuer, dans l'usine même, les rejets d'azote en agissant sur les bains résiduaire au moyens de traitements séparatifs (filtration des poils des pelains par exemple) et en jouant directement sur les procédés de fabrication (remplacement des sels d'ammonium par d'autres produits restant encore à définir).

2.- Prévoir l'installation d'une station d'épuration au sein de la tannerie-mégisserie de Rouiba, a défaut, envisager un traitement en vue de réduire au maximum les produits toxiques (sulfures, chrome, chlorures) afin de permettre au processus de nitrification-dénitrification de se dérouler dans le milieu récepteur. Cette réduction peut se traduire par :

- Débarasser les peaux du sel ayant servi à leur déshydratation par un procédé qui reste à définir (brossage successif avant introduction des peaux dans le bain de trempage).

- Désulfuration du bain de pelain avant son rejet vers le milieu extérieur.

- Déchromatation du bain de tannage avant son rejet vers le milieu extérieur.

- Etudier la faisabilité du recyclage des bains de pelain, récupération des protéines et valorisation des boues.

## A N N E X E S

- 1.- Détermination de la demande chimique en oxygène (31);
- 2.- Détermination de la demande biochimique en oxygène par la méthode respirométrique.
- 3.- Dosage de l'azote total Kjeldhal (31)
- 4.- Dosage de l'azote ammoniacal par la méthode de NESSLER (31).
- 5.- Dosage des nitrates (32), (33).
- 6.- Dosage des nitrites.
- 7.- Dosage des chlorures par la méthode de MOHR (31).
- 8.- Dosage des sulfures par la méthode iodométrique (31)
- 9.- Dosage du chrome par spectroscopie d'émission à plasma.
- 10.- Dosage des protéines par la méthode de BIURET.

\* La détermination de la  $DBO_5$  .

- Principe : Cette mesure est faite à l'aide d'un respiromètre placé dans un dispositif approprié permettant de conserver la température à 20°C.

\* La détermination du chrome .

La spectrométrie d'émission à plasma est une technique récente qui offre des possibilités d'analyse très étendues associées à une sensibilité élevée et une linéarité sur une très large gamme de concentrations.

- Principe de la spectrométrie d'émission ICP .

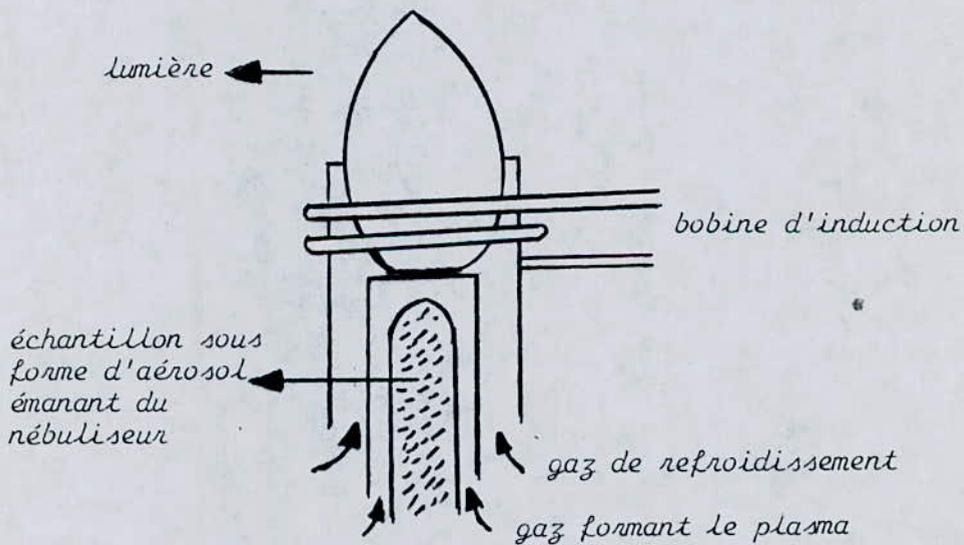
Le principe de la méthode est le suivant : Les échantillons liquides ou en solution à analyser sont introduits à l'aide d'un nébuliseur pneumatique dans la torche à plasma où règne une température de 11.000 K . La combinaison des hautes températures et de longs temps de permanence (environ 3 millisecondes) dans le milieu permet d'obtenir une vaporisation complète du solvant et la totale dissociation de l'échantillon en atomes libres pouvant ensuite être excités par des collisions dans la flamme physique. Le plasma fournit donc une source lumineuse dont la radiation contient toutes les longueurs d'onde caractéristiques émises par les éléments de l'échantillon. Ces longueurs d'onde mélangées seront séparées pour la mesure dans le spectromètre à l'aide d'un réseau ou tout autre élément de dispersion optique à haute résolution. L'intensité de chaque raie spectrale est en fait une mesure de la concentration de l'élément correspondant.

- Définition et mode d'obtention d'un plasma .

On entend par plasma un gaz ou un mélange de gaz à haute température constitué de particules neutres (atomes, molécules) et de particules chargées (électrons, ions). L'argon, gaz généralement choisi pour son inertie chimique et sa plus grande transparence aux UV que l'air, favorise l'excitation de raies d'étincelles.

Dans la technique d'excitation ICP, une bobine d'induction branchée à un générateur RF de radio-fréquence induit un fort champ magnétique à haute fréquence dans un petit volume traversé par un courant d'argon. Le plasma est amorcé en exposant

l'argon à une décharge Tesla, énergie suffisante pour créer des électrons et des ions initiateurs. Le champ magnétique induit les électrons et ions initiateurs dans un parcours de forme toroïdale dû au phénomène dit " effet de peau " à des fréquences de 27 MHz. Cet argon ionisé est maintenant conducteur et agit comme un bobinage secondaire court-circuité dans un transformateur. Les électrons qui ont été accélérés sont freinés par collision avec les atomes neutres d'argon. Il en résulte un grand dégagement de chaleur et une multitude d'ions formés. Le procédé se déroule presque instantanément et le plasma s'étend jusqu'à occuper tout le volume. Cependant les températures de 11.000 K obtenues dans le plasma nécessitent l'utilisation d'un flux d'argon tourbillonnaire afin de refroidir les parois intérieures du tube ou de la touche en quartz. Ce flux sert également à centrer et à stabiliser le plasma. L'échantillon liquide est injecté sous forme d'aérosol dans le canal axial de ce tore, comme le montre la figure, assurant ainsi de longs temps de permanence dans le milieu intérieur à haute température.



Torche à plasma à couplage inductif

\* Dosage des protéines . (Méthode du biuret)

- Principe

En milieu alcalin les composés contenant au moins deux groupements  $-CO-NH-$  voisins forment avec les ions cuivriques un complexe bleu-violet. L'appellation de la réaction colorée vient du biuret : produit de chauffage de l'urée . Cette réaction colorée est caractéristique des péptides et des protéines. Elle est exploitée pour leur dosage spectrométrique à 500 nm. Le réactif alcalin permet de solubiliser les protéines précipitées.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- ( 1 ) F. MEINCK, H. STOOFF, H. KOHLSCHUTTER, Les eaux résiduaires industrielles, Ed. Masson, Paris (1977).
- ( 2 ) M. ALLANI, Contribution au traitement des eaux usées de la tannerie-mégisserie de Rouiba, thèse d'Ing. d'Environnement, E.N.P. (1987)
- ( 3 ) M. ALOY, A. FOLACHIER, B. VULLIERMET, Tannerie et pollution Ed. CTC France (1976)
- ( 4 ) DEGREMONT, Memento technique de l'eau, Paris (1978)
- ( 5 ) A. FOLACHIER, Recyclage des bains résiduaires de dégraissage avec solvants, C.T.C. Lyon n° 4 (1975).
- ( 6 ) A. FOLACHIER, La pollution en tannerie-mégisserie et les méthodes préventives possibles C.T.C. n°4 (1975).
- ( 7 ) A. VULLIERMET, M.C. CARRE, Ecotoxicité en milieu aquatique type eau douce des produits utilisés en tannerie, C.T.C. Lyon, n° 4 (1983)
- ( 8 ) A. VULLIERMET, M.C. CARRE, Le dégraissage enzymatique des peaux de moutons, C.T.C. Lyon, n° 4 (1982)
- ( 9 ) M. ALOY, A. FOLACHIER, B. VULLIERMET, Les eaux résiduaires de tannerie-mégisserie, technique de l'eau et de l'assainissement, T.E.A. n° 380 - 381 (1978).
- (10) G. MARTIN, Le problème de l'azote dans les eaux, technique et documentation, Paris (1979).
- (11) A. VULLIERMET, L'azote dans les effluents de tannerie, C.T.C. Lyon n° 10 (1981).
- (12) R.G.H. ELLIOT, B. Se. Amélioration des cuirs et des peaux dans les pays en développement, ONU, Rome, (1986)
- (13) M.C. CARRE, M. ALOY, Incidence économique de la pollution azotée en tannerie-mégisserie, CTC Lyon, n°5 (1985)
- (14) P. FRITSCH, G. DE SAINT BLANQUAT, La pollution par les nitrates la recherche, n° 169, Septembre (1985)
- (15) J.P. BECHAC, P. BOUTIN, B. MERCIER, P. NUER, Traitement des eaux usées, Ed. Eyrolles, Paris (1984).
- (16) Y. RICHARD, A. LEPRINCE, L'azote dans le traitement des eaux potables - Les traitements biologiques, T.S.M.-l'EAU, Avril (1980)
- (17) A. GAID, Contribution à l'étude de l'élimination biologique de l'azote contenu dans les eaux résiduaires Thèse, Rennes (1974)

- (18) A. GAID, Epuration biologique des eaux usées urbaines O.P.U. Alger ( 1984 ).
- (19) CENTRE CULTUREL FRANÇAIS, Elimination de l'azote dissous contenu dans les eaux, Alger (1989).
- (20) W.W. ECKENFELDER, Gestion des eaux urbaines et industrielles Tec. et Doc., Ed. Lavoisier, Paris (1982).
- (21) N. MOREUD, P. GILLS, L'élimination de l'azote dans les eaux usées, T.S.M.+l'Eau, Avril (1979).
- (22) N. ABDI, Cours de réacteur biologique E.N.P. (1989).
- (23) J.J. d'HURLBORDE, Causes du retard à la nitrification biologique des effluents de tannerie, Rapport D.E.A., Lyon (1984).
- (24) C. DIVET-POULIQUEN, Etude comparée de filières d'épuration par voie biologique des produits azotés contenus dans les eaux usées urbaines, Thèse (1981).
- (25) L.E. BOURA, Nocivité des produits chimiques utilisés en tannerie mégisserie, T.C. n°4 (1983).
- (26) J.C. CHEFTEL, J.L. CUQ, D. LORIENT, Protéines alimentaires, biochimie-propriété fonctionnelle-valeur nutritionnelle-modification chimique, Ed. Doin, Paris (1985).
- (27) R.G.H. ELLIOT, Valorisation des sous produits de la protéine des peaux, R.T.I.C., Juin (1979).
- (28) C.I. AUDIGIE, biochimie structurale, Ed. Doin, Paris (1976).
- (29) L. VANDEVENNE, Epuration biologique des eaux usées, Cebedeau, Janvier (1985).
- (30) ETUDE DE LA SOCIETE DIA PROSIM, Techniques et économie de l'épuration des eaux résiduaires, Publication du bulletin Seine Normandie, Octobre (1974)
- (31) J. RODIER, L'analyse de l'eau - eaux naturelles - eaux résiduaires - eaux de mer, Ed. Dunod, Paris (1978).
- (32) W. FRESENIUS, W. SCHNEIDER, Méthodes pour analyse des deaux, Office Allemand de la Coopération Technique S.A.R.L. (G.T.Z.) (1977).
- (33) NF T 90-012, Dosage des nitrates, Aout (1975).



