

2/97

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

المركز الوطني للتعليم العالي  
BIBLIOTHEQUE المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique  
**SUJET**

**ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE ET DE LA  
TOXICITE DES PRODUITS UTILISES DANS LES  
ACTIVITES FORAGE ET PRODUCTION  
D'HYDROCARBURE**

**THEME PROPOSE ET REALISE AU SEIN DU LABORATOIRE  
"ANALYSE ET PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT"  
CENTRE DE RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT  
( C.R.D ) SONATRACH**

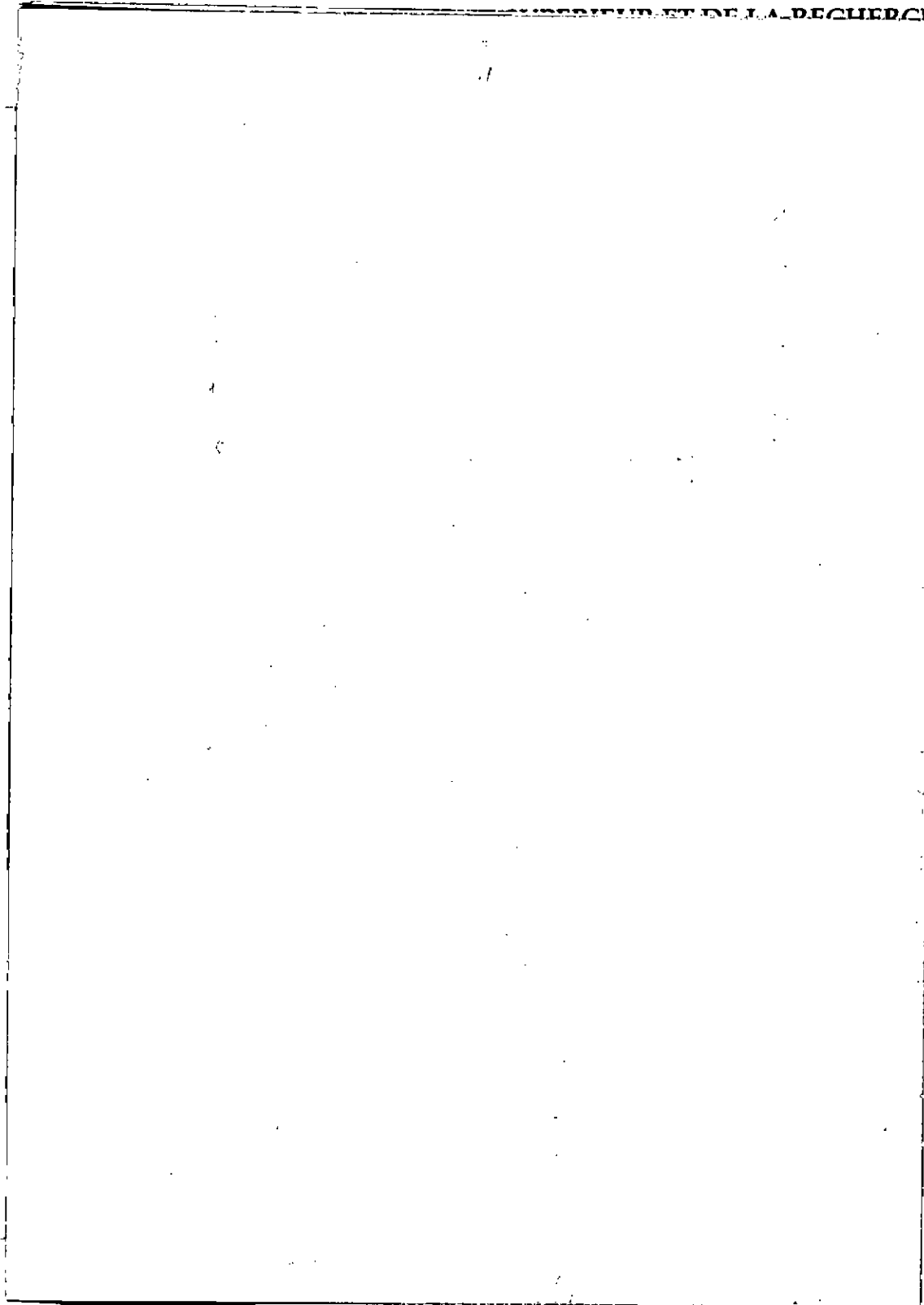
Dirigé par : Mme N. BOUTEMEUR  
Présenté par : M Amine Riad HAOUARA

Devant le jury composé de :

Pr. R. KERBACHI	( Président )
M. A. CHERGUI	( Co promoteur )
Melle J. ARRAR	( Examinatrice )
M. A. MAZIGHI	( Examineur )
Mme S. BOUCHTAOUI	( Examinatrice )
M. S. BENBATTIA	( Invité )
M. M. DJEDID	( Invité )

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

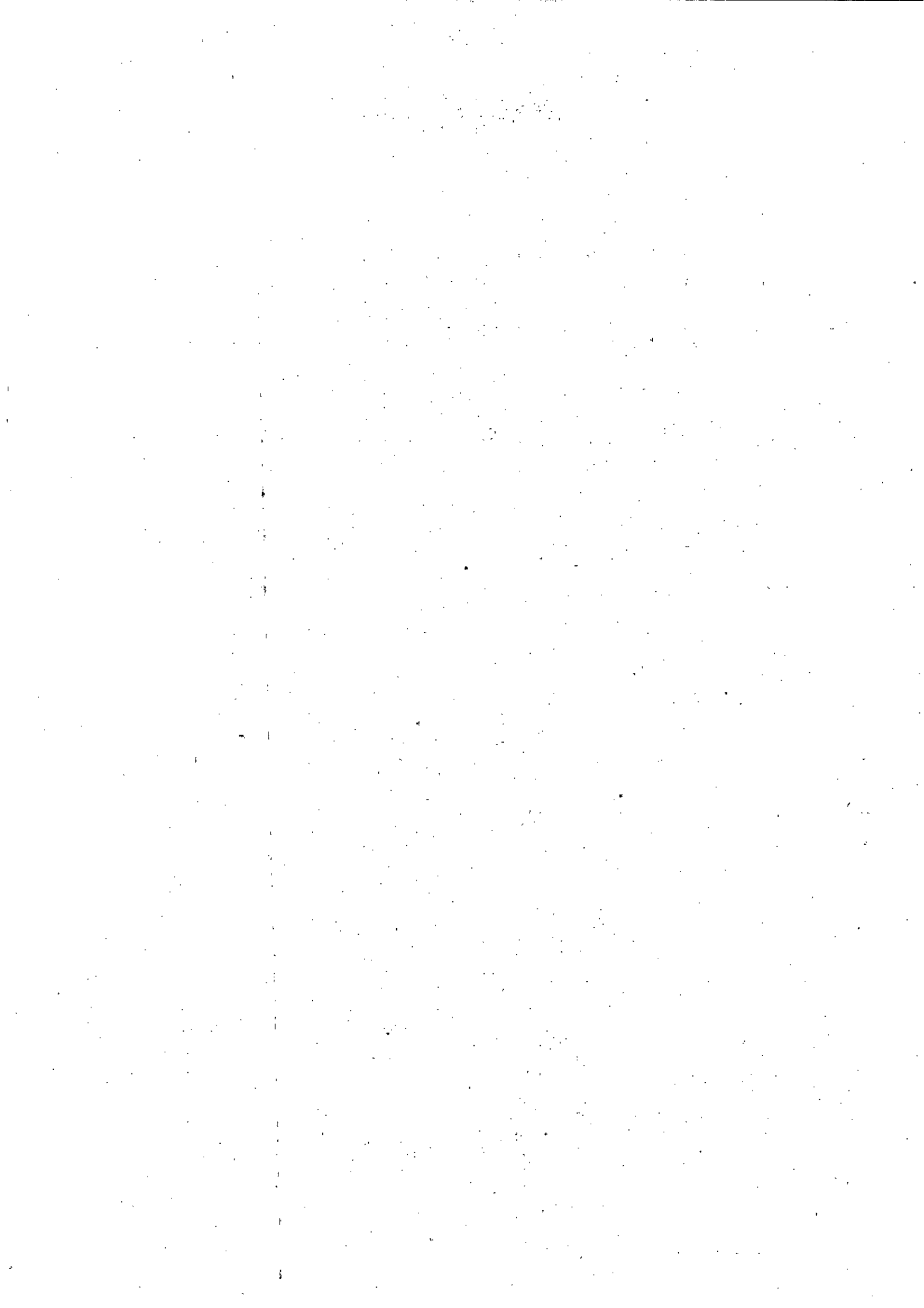
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE



LA  
ES

M. M. DJEDID

(Invité)





**DEDICACES**

## DEDICACES



**Je dédie ce travail**

**A ma mère,**

**Dont le calme, la tendresse et la gentillesse  
ont toujours été mon meilleur recours.**

**A mon père,**

**Dont la grande personnalité,  
est pour moi le grand exemple.**

**A NABILA,**

**Qui, à toujours su m'apporter,  
aide, conseils et réconfort.**

**A mes frères, soeurs et beaux-frères,**

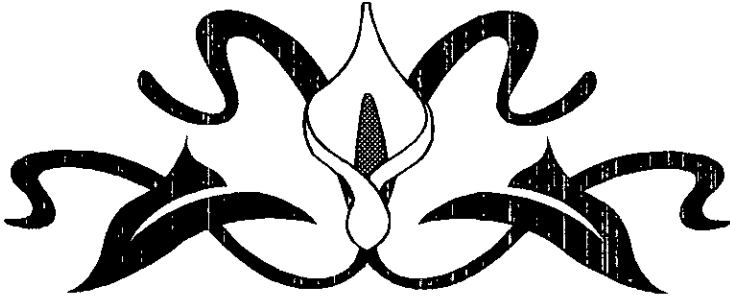
**Pour leurs aides, et leurs sympathie.**

**A mes adorables petites nièces,**

**ZAHRA, MERIEM, HIEMME.**

**Ainsi que le tout petit MONCEF YACINE.**

# REMERCIEMENTS



Je tiens tout d'abord à remercier mes parents pour leur amour, leur soutien et leur confiance en moi. C'est grâce à eux que j'ai pu accomplir ce projet. Un grand merci à mes amis pour leur présence et leur encouragement tout au long de ce chemin. Enfin, un immense merci à mon directeur de thèse pour sa confiance, ses conseils avisés et sa patience. Ce travail est dédié à tous ceux qui croient en l'éducation et au progrès.

Je tiens également à remercier mes collègues pour leur accueil et leur aide. Un grand merci à mes professeurs pour leur enseignement et leur savoir. Enfin, un immense merci à mon directeur de thèse pour sa confiance, ses conseils avisés et sa patience. Ce travail est dédié à tous ceux qui croient en l'éducation et au progrès.

**Je tiens ici, à remercier vivement :**

**Mme N. BOUTEMEUR, Chef de laboratoire APE AU C.R.D/  
Sonatrach.**

**Pour m'avoir confié ce sujet ;  
Pour m'avoir dirigé et aidé tout le long de ma présence au  
CRD ;  
Qu'il me soit permis, ici, de lui exprimer ma reconnaissance  
et ma respectueuse gratitude.**

**M. A. CHERGUI, Pour son aide, ses précieux conseils et  
surtout pour sa générosité et sa compétence.**

**NABILA, pour ces conseils si précieux et pour sa  
compréhension durant toute ces années d'étude.**

**MM. S. BENBATTA, N. MESSAOUDENE et A. LONGO, pour  
m'avoir accepté au sein de leur Structures.**

**MM. Ali BENCHIKH et A. ZEMMOUR, Qui méritent notre  
amicale reconnaissance.**

**Mme MENAA NACIMA de l'ANRH, pour son accueil , sa  
disponibilité et surtout pour sa sympathie.**

**Pr. R. KERBACHI, pour m'avoir aidé et pour l'honneur qu'il  
m'a fait en présidant le jury de mon P.F.E, et surtout pour  
l'étendu de son savoir et la clarté de son enseignement qui ont  
suscité mon admiration.**

**Ainsi qu'a l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté  
de juger mon travail.**

**Pour tout le personnel de la Direction TRH, CRD-SONATRACH,  
en particulier :  
Mr .A. FODIL CHERIF, pour ces conseils, son amitié et son  
humour.**

**MM. B. RAHMOUNI et S. MEHDI, pour m'avoir assisté au laboratoire et pour leur accueil exceptionnel.**

**M<sup>elles</sup> HADOU, DALI et MIMOUNI ,MM. F. DJOUADI et H. AMOURA.**

**Mme BADACHE et Mme RICHA .M. H. NAOUI , M. BELLAL ainsi que tout le personnel des service corrosion et traitement des eaux.**

**Mes amis,  
Elyes et Hichem, pour leurs aides.**

**Mustapha, Rachid, Hyemme, Redouane, Kamel, Yacine et Mahmoud.**

**Mes camarades de la promotion et mes camarades du lycée.**

**A toutes et à tous j'exprime ma gratitude.**



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES PRODUITS UTILISÉS DANS L'INDUSTRIE PÉTROLIÈRE.....</b>	<b></b>
I-1 LES INHIBITEURS DE CORROSION : .....	5
I-1-1 Introduction : .....	5
I-1-2 Définition : .....	5
I-1-3 Classification des inhibiteurs : .....	6
I-1-4 Les inhibiteurs de corrosion organique : .....	7
I-1-5 Les inhibiteurs de corrosion inorganiques : .....	8
I-1-6 Influence de certains facteurs sur les inhibiteurs de corrosion : .....	8
I-1-7 Le mode d'utilisation des inhibiteurs : .....	8
I-2 LES BOUES DE FORAGE .....	9
I-2-1 Introduction : .....	9
I-2-2 L'utilité des boues de forage : .....	10
I-2-3 Les différents types de boues de forage : .....	11
I-3- LES ANTI-DÉPÔTS:.....	12
I-3-1 Introduction : .....	12
I-3-2 Dépôts de paraffines : .....	12
I-3-3 Les dépôts de sels minéraux : .....	13
I-3-4 Mode d'action des anti-dépôts : .....	15
I-3-5 Mode d'utilisation des anti-dépôts [6]: .....	15
<b>CHAPITRE II : LA BIODEGRADABILITE.....</b>	<b>17</b>
II-1. DÉFINITION DE LA BIODEGRADABILITÉ .....	17
II-2. FACTEURS INFLUENÇANT LA BIODEGRADABILITÉ.....	17
II-3. EVALUATION DE LA BIODEGRADABILITÉ.....	18
II-3-1 Demande biochimique en oxygène (D.B.O.).....	19
II-3-2 Méthodes manométriques .....	19
II-3-3 Demande chimique en oxygène (D.C.O.) .....	20
<b>CHAPITRE III : ECOTOXICOLOGIE.....</b>	<b>22</b>
III.1. NOTION DE TOXICITÉ .....	22
III.2 COMPORTEMENT DES POISSONS DANS LES MILIEUX TOXIQUES .....	22
III.3 BASES DE MESURE DE LA TOXICITÉ .....	23
III-3-1 Relations temps-concentration: .....	23
III-3-2 Relation effet-concentration:.....	23
III-3-3 Concentration létale moyenne ou CL50:.....	23
III-3-4 La dilution limite: .....	23
III-3-5 La concentration minima mortelle:.....	23
III.4 PRINCIPES GÉNÉRAUX DES TESTS D'ÉCOTOXICITÉ EN MILIEU AQUATIQUE UTILISÉS EN LABORATOIRE.....	23

III. 5 ACTION DES FACTEURS DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TOXIQUES .....	24
III-5-1 La température: .....	24
III-5-2 Le pH :.....	24
III-5-3 La teneur en oxygène dissous: .....	24
III-5-4 Le gaz carbonique dissous: .....	25
III-5-5 L'interaction des produits toxiques: .....	25
III-5-6 La dégradation biologique:.....	25
III.6. CHOIX DU TEST TOXICOLOGIQUE .....	25
III-6-1 Détermination d'un test toxicologique.....	25
III-6-2 Le test daphnie:.....	26
III-7 LA DAPHNIA MAGNA .....	26
III-7-1 Présentation.....	26
III-7-2 Morphologie .....	26
III-7-3 Exigences des daphnies vis à vis des facteurs du milieu.....	27
<b>CHAPITRE IV : LES ESSAIS DE BIODÉGRADABILITÉ .....</b>	<b>30</b>
IV-1 BUT DE L'EXPÉRIENCE .....	30
IV-2 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL .....	30
IV-3 EXPRESSION DES RÉSULTATS .....	32
IV-4 RÉSULTATS DES TESTS DE BIODÉGRADABILITÉ : .....	33
IV-4-1- Résultats d'analyse de l'inhibiteur de corrosion ( NORUST 720 ) :.....	34
IV-4-2 Résultats d'analyse de l'inhibiteur de corrosion (CHIMEC 1038).....	38
IV-4-3 Résultats d'analyse de la boue à l'huile : .....	42
IV-4-4 Résultats d'analyse de l'anti-dépôt (CHIMEC 3277).....	47
IV-5 INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS .....	50
<b>CHAPITRE V : LES ESSAIS DE TOXICITÉ .....</b>	<b>53</b>
V-1 BUT DU TEST ET PROTOCOLE EXPÉRIMENTALE .....	53
V-1-1 But et principe du test DAPHNIE.....	53
V-1-2 Organisme pour essai .....	53
V-1-3 Appareillage.....	53
V-1-4 Mode opératoire .....	53
V-1-5 Expression des résultats.....	54
V-1-6 Validité des résultats.....	55
V-2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	56
V-2-1 Test sur le bichromate de potassium.....	56
V-2-2 Cas du NORUST 720.....	56
V-2-3 Cas du CHIMEC 1038.....	61
V-2-4 Cas du CHIMEC 3277.....	61
V-3 INTERPRÉTATION.....	66
V-4 CONCLUSION RELATIVE À LA DEUXIÈME PARTIE.....	68
<b>CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....</b>	<b>70</b>

**Bibliographie**

**Annexes**

## Liste des symboles

<b>D.B.O.</b>	Demande biochimique en oxygène.
<b>D.C.O.</b>	Demande chimique en oxygène.
<b>°C</b>	Degré CELSUS.
<b>CL50</b>	Concentration létale moyenne.
<b>pH</b>	Potentiel hydrogène.
<b>Cps</b>	Centipoise.
<b>g</b>	Gramme.
<b>ppm</b>	Partie par million.
<b>CE 50-24h 24h.</b>	Concentration efficace initiale inhibitrice de la mobilité pendant
<b>ml</b>	Millilitre.
<b>mm</b>	Millimètre.
<b>j</b>	Jours.
<b>equitox</b>	Equivalent en toxicité.
<b>DThO</b>	Demande théorique en oxygène.

## **INTRODUCTION**

"La protection et l'amélioration de l'environnement est une question d'importance majeure qui affecte le bien-être des populations et le développement économique dans le monde entier; elle correspond au voeu ardent des peuples du monde entier, et consiste un devoir pour tous les gouvernements".

Ainsi s'exprime la déclaration de la conférence des Nations Unies sur l'environnement, qui s'est tenue à Stockholm en juin 1972. La déclaration poursuit : "Les exemples de dommages, de destruction et de dévastation provoqués par l'homme se multiplient sous nos yeux en de nombreuses régions du globe; on constate des niveaux dangereux de pollution de l'eau, de l'air, de la terre et des êtres vivants; des perturbations profondes et regrettables de l'équilibre écologique de la biosphère; la destruction et l'épuisement de ressources irremplaçables; enfin de graves déficiences qui sont dangereuses pour la santé physique, mentale et sociale de l'homme, dans l'environnement qu'il crée, et en particulier dans son milieu de vie et de travail... Nous sommes à un moment de l'histoire où nous devons orienter nos actions dans le monde entier en songeant davantage à leurs répercussions sur l'environnement."

Dans le même ordre d'idées, il est maintenant admis que le développement économique et industriel non contrôlé d'une part et l'application dans la vie quotidiennes des techniques modernes de l'autre risquent fort souvent d'avoir des effets défavorables sur le milieu humain. [OMS Genève 1977].

Il n'est plus à démontrer que la dégradation de l'environnement est à la base de certaines maladies, et souvent même la cause principale de pertes humaines considérables. Il est par exemple suffisant de penser que par simple infiltration, les eaux résiduaires peuvent modifier la qualité de l'eau qui consiste pour l'homme une source sûre de vie.

L'altération de ces eaux naturelles par les effluents industriels, se manifeste entre autre par une coloration, un épuisement d'oxygène, un dépeuplement biologique et une toxicité grandissante.

L'utilisation intensive de produits de traitement dans l'industrie pétrolière a suscité de grandes préoccupations quant au devenir de ces produits toxiques dans les eaux de rejet du Sud Algérien.

## **BUT DE L'ETUDE**

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'un thème de recherche dirigé et proposé par le Centre de Recherche et Développement (CRD-SONATRACH), dont le principal objectif est la préservation de la nappe phréatique de toute contamination irréversible, bloquant ainsi les ressources en eau; notre étude nous permettra d'évaluer les risques de contamination de l'eau par les produits de traitement utilisés dans l'industrie pétrolière, par l'évaluation de leurs biodégradabilité et leurs toxicité exprimant leurs effets néfastes pendant une période donnée.

Ce travail s'inscrit entre autre dans le cadre du contrôle qualité des produits conformément à la directive 92/69/CEE relative à la fiche de sécurité à 16 rubriques adoptées par la SONATRACH.

**PREMIERE  
PARTIE**



**SYNTHESE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## **CHAPITRE 1<sup>er</sup>**



# **GENERALITES SUR LES PRODUITS UTILISES DANS L'INDUSTRIE PETROLIERE**

## Chapitre I : Généralités sur les produits utilisés dans l'industrie pétrolière

### I-1 Les inhibiteurs de corrosion :

#### I-1-1 Introduction :

Depuis longtemps on avait remarqué que des dépôts de calcaire se formaient à l'intérieur des tuyauteries d'eau potable. Ce calcaire présent dans certaines eaux naturelles, protégeait efficacement les canalisations contre la corrosion, ce dépôt naturel était si courant que son existence et à fortiori, son aspect bénéfique était perdu de vue.

Mais le développement d'installations de traitement des eaux par échange d'ions a été l'élément révélateur, car l'eau très pure dissolvait le calcaire revêtant l'intérieur des canalisations, ainsi cette dissolution donnait naissance à de nombreux percements de tuyauteries alors qu'il a été nécessaire d'ajouter des sels de calcium pour protéger les conduites. Ce traitement dit par revêtement protecteur a été élaborer grâce à EVANS et PARSON vers 1915 [1].

Ce n'est qu'à partir des années 50 que l'utilisation des inhibiteurs de corrosion s'est généralisée pour être utilisée dans des domaines aussi différents que l'aviation, la mécanique, l'industrie pétrolière ...etc. [1].

Dans l'industrie pétrolière la corrosion des canalisations, des réservoirs et d'autres équipements industriels est inévitable à cause de l'agressivité des fluides circulant dans ces équipements.

Une solution, à la fois pratique et économique consiste à utiliser des substances chimiques qualifiées d'inhibiteurs de corrosion ; leur rôle est bien entendu de réduire l'action de la corrosion.

#### I-1-2 Définition :

L'inhibiteur de corrosion est une substance qui, une fois ajoutée à un milieu, diminue la vitesse de corrosion du métal.

Les inhibiteurs sont ajoutés en petites quantités dans le milieu corrosif (milieu acide, circuit de refroidissement, système de production et d'injection d'eau, puits d'hydrocarbures ...etc.) [2].

Ces produits doivent être actifs pour minimiser les doses d'utilisation, et ils doivent être assez neutre pour ne pas modifier les propriétés physico-chimiques des effluents.



L'action de l'inhibiteur peut prendre trois formes :

- 1-Ralentissement de la corrosion par adsorption sur les parois, en formant une couche mince de quelques molécules d'épaisseur .
- 2-Formation de précipité qui couvre le métal et le protège contre les attaques corrosives .
- 3-Formations de couches passives (inertes) .

### I-1-3 Classification des inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon leur effets en différents groupes tels que :

- La tendance ionique (cathodique ,anodique ou neutre ) .
- Le pouvoir passivant .
- L'oxydation .
- La formation du film .
- La nature organique ou minérale .
- Le risque sur le manipulateur .

Le tableau A donne un exemple de classification [2].

Type	Espèce	Classification
Anodiques	Chromate Nitrite	Passivation
	Phosphates Molybdates Tungstate	Passivation sans oxydation
Cathodique	Arséniates	Poison cathodique
	Carbonates	Précipité de Ca, Mg
	ZnSO <sub>4</sub>	
Réducteur d'oxygène	Sulfite	Effet cathodique
	Hydrogène	
Volatile « phase vapeur »	Cyclohexylamine	Passivation ( sel de NO <sub>2</sub> )
	Morpholine	Neutralisation
Filament	Amines Imidazoles Quaternaires Alcools Acétyléniques	Adsorption

**Tableau A :** Classification des inhibiteurs de corrosion selon leur nature.

### I-1-4 Les inhibiteurs de corrosion organique :

Ce sont des produits chimiques à base de carbone ,ils forment des films qui sont physiquement et chimiquement attirés par les surfaces métalliques qui séparent le métal et son environnement ;donc empêche la corrosion .

Ils sont très utilisés dans l'industrie pétrolière en raison de leur grande efficacité à des faibles concentrations dans des conditions d'utilisation dures et difficiles .

La majorité des inhibiteurs de corrosion sont fabriqués à base d'amines ,se sont des produits organiques substitués en amines primaire ,secondaire ,tertiaire ou quaternaire [3].

Leur synthèse est effectuée par la réaction d'amines organiques et d'acides organiques ,la longueur de la chaîne et le poids moléculaire de l'amine et de l'acide réagissant détermineront la solubilité ou la dispersibilité du produit fini ;le tableau B donne des exemple sur la solubilité des inhibiteurs .

Amine à longue chaîne haut poids moléculaire Soluble dans l'eau	+ Acide à courte chaîne Soluble dans l'eau	Inhibiteur soluble dans l'huile et dispersible dans l'eau
	+ Acides à longue chaîne Soluble dans l'huile	Inhibiteur soluble dans l'huile et insoluble dans l'eau
Amine à courte chaîne faible poids moléculaire solubles dans l'eau	+ Acide à longue chaîne haut poids moléculaire Soluble dans l'huile	Inhibiteur soluble dans l'huile dispersible dans l'eau
	+ Acide à courte chaîne faible moléculaire Soluble dans l'eau	Inhibiteur soluble dans l'eau insoluble dans l'huile

**Tableau B : Solubilité et dispersibilités des inhibiteurs**

### I-1-5 Les inhibiteurs de corrosion inorganiques :

Ce sont des inhibiteurs cathodiques ,ils forment des films d'hydroxydes ,qui étouffent le processus de corrosion parmi ces inhibiteurs on retrouve la chaux, le zinc , le nickel et le magnésium .

D'autres types d'inhibiteurs sont de type anodique ,qui se divisent en deux catégories ; oxydantes et non oxydantes .

Les inhibiteurs oxydants ,tels que les chromates et le nitrites de sodium n'ont pas besoin d'oxygène pour être actifs .

Par contre ,les inhibiteurs non oxydants ,comme les polyphosphates ,les borates, silicates exigent la présence d'oxygène pour être actif [3].

### I-1-6 Influence de certains facteurs sur les inhibiteurs de corrosion :

L'action inhibitrice peut être affectée par plusieurs facteurs ,tels que [2] :

#### *a - les bactéries sulfato-réductrice :*

Leur action augmente la vitesse de corrosion ,pour palier à cet obstacle ,on utilise souvent des biocides .

#### *b - Les dépôts :*

La formation de dépôts favorise la corrosion par piqûres

#### *c - Le milieu :*

Aussi ,l'inhibiteur agit suivant la nature du milieu ,donc il est nécessaire que sa nature et sa concentration soient déterminées en fonction de la composition du milieu .

### I-1-7 Le mode d'utilisation des inhibiteurs :

#### *I-1-7-1 Injection en continu :*

Cette méthode consiste à injecter l'inhibiteur de corrosion d'une façon continue et avec des quantités adéquates de façon à assurer la formation du film protecteur qui tend à être éliminé par les conditions hydrodynamiques [2].

Cette technique est surtout utilisée dans les systèmes de refroidissement (échangeurs de chaleurs) et dans les puits à huiles et à gaz .Ce traitement se réalise en deux étapes [2] :

- La première consiste à injecter de fortes concentrations de l'inhibiteur (100 à 200 ppm) nécessaire à la formation du film protecteur .
- La deuxième étape vise à entretenir ce film ,on utilise des faibles doses d'inhibiteurs ( 30 ppm) .

### *1-1-7-2 Injection dans la formation (squeeze) :*

C'est une technique qui offre généralement de bons résultats ,elle consiste à injecter dans la formation une quantité importante du produit ,ce dernier s'absorbe dans la formation au pied du tubring ,et il se désorbe ensuite lentement quand le puits est remis en production ,ainsi le mouvement ascensionnel du brut provoque la remontée de l'inhibiteur ce qui assure une protection régulière du tubring .

On considère que 1/3 du produit injecté remonte rapidement après le squeeze ,un autre tiers désorbe lentement et assure l'action de protection ,le dernier tiers reste piégé dans la formation .

Cette technique présente l'inconvénient de colmatage qui engendre l'obstruction des tubings .

En résumé ,on retiendra que les inhibiteurs filmant offrent la meilleure protection ,et que cette protection sera d'autant plus efficace que la capacité d'absorption de l'inhibiteur sur le métal est majeure .

## **1-2 Les boues de forage**

### **1-2-1 Introduction :**

L'emploi fréquent des boues de forage et les différents progrès apportés dans leurs technique d'utilisation , ont considérablement participé au développement du forage rotatif. [4 ]

La majorité des problèmes rencontrés au cours des forages sont essentiellement lié à leur mauvaise utilisation et cela peut être facilement diminué ou même résolu en employant des fluides de forage possédant de meilleurs caractéristiques .

Les boues de forage ont donc une influence directe sur l'activité de forage, la complétion, la mise en production et la stimulation des puits. elle peut aussi avoir une influence sur la productivité des puits.

L'incidence des boue de forage sur la découverte et le prix de revient du pétrole est donc extrêmement importante.

Le choix des boues lors de l'élaboration de forage, la préparation de ces boues en cours d'utilisation ne sont pas aléatoires mais résultent de l'expérience pratique acquise et de connaissances théoriques.

### **I-2-2 L'utilité des boues de forage :**

Les cinq majeures fonctions de la boue de forage sont [5] :

#### *a - Refroidissement et lubrification de la mèche :*

Lors du forage une chaleur considérable se dégage au niveau du trépan (rotateur); elle est due aux frottement entre le tubing et la formation.

En utilisant une boue, un échange de chaleur s'effectue au bas du puits et diminue la température du tubing. La boue se refroidit progressivement en remontant en surface.

D'autre part cette même boue permet de diminuer les frottement suscité, en agissant comme lubrifiant.

#### *b- Nettoyage du bas du puits :*

Cette fonction est rarement achevée, car beaucoup de variables affectent l'enlèvement des débris (cuttings) de terres au dessous du trépan; parmi ces variables on retrouve :

- La vitesse de rotation du tubing .
- La vitesse d'écoulement de la boue.
- La pression différentielle.
- Les pertes du fluide.

Une bonne estimation de ces paramètres prévoit un bon écoulement à travers la surface de la mèche, dégage les cuttings et maximise l'efficacité du forage.

#### *c- Transport des cuttings en surface :*

L'une des fonctions vitales des boues, est de transporter les cuttings générés par le forage en surface à travers le vide entre le tubing et les limites du puits.

#### *d- Stabilisation du puits :*

Les facteurs causant l'instabilité du puits peuvent être nombreux et difficiles à identifier, car les mécanismes déclenchant ces instabilités varient d'un point à un autre. Ces causes doivent être déterminées d'une façon exacte pour maintenir la boue de forage à des conditions physico-chimiques nécessaires pour minimiser l'instabilité du puits .

### **1-2-3 Les différents types de boues de forage :**

La classification des boues de forage dépend de la nature des réactions souhaitées entre la boue et l'argile [4].

En pratique, ceci se révèle assez difficile, car des effets souvent contraires sont recherchés, suivant qu'il s'agit de l'argile des parois où de celle dispersées mécaniquement dans la boue en cours de forage.

Ainsi, une boue parfaitement inerte vis-à-vis des parois est difficilement contrôlable puisque l'argile dispersées dans la boue, étant aussi protégée, devient sensible à tout traitement chimique. Inversement un traitement très efficace sur l'argile dispersée peut avoir une action très néfaste sur les parois.

Pour palier à ces contraintes, un compromis doit être trouvé d'une façon à assumer un maintien correct des parois et un contrôle aisé des caractéristiques de la boue.

Les deux types de boues souvent utilisées sont :

- Les boues à phase continue eau.
- Les boues à phase continue huile.

Pour notre cas, nous nous contenterons d'étudier le deuxième cas, qui répond au type de boues utilisées lors de nos essais.

#### **Les boues à phase continue huile :**

##### **◆ Boue à l'huile :**

Ces boues ont l'intérêt de présenter une phase continue huile sans affinité avec l'argile, qui ainsi ne subit plus les phénomènes d'hydratation, d'échange de base...etc.

Ces boues sont constituées essentiellement de :

- Huile de base (brute, gasoil)
- Acides organiques.
- Chaux (alcalin).
- Agents stabilisateur.

L'une des utilisations primaires de la boue à l'huile est d'éviter la contamination du puits par l'eau.

Ces boues ont souvent été employées efficacement, pour le forage des sols argileux. Elles sont inertes aux contaminants tels que le sel et l'anhydride, et elles ont également une application appréciable dans le cas des forages très profonds.

#### ◆ Les boues à émulsion inverse :

Les boues à l'huile peuvent parfois contenir plus de 10% d'eau, qui s'y trouve sous forme d'émulsion et en principe n'entre pas en contact avec l'argile. Cette propriété est assurée par l'utilisation d'un émulsifiant, ainsi que d'autres additifs pour stabiliser l'émulsifiant.

Cette boue présente à peu près les mêmes caractéristiques que les boues à l'huile.

L'utilisation des boues à l'huile est à émulsion inverse demande une grande vigilance en matière de protection de l'environnement. Pour cela d'ailleurs, la plupart des firmes pétrolières formulent leurs préparations à partir d'huiles non toxiques [5].

### **I-3- Les anti-dépôts:**

#### **I-3-1 Introduction :**

Parmi les substances dissoutes dans les effluents aqueux et hydrocarbonés, certaines sont susceptibles de s'insolubiliser sous l'effet de facteurs physico-chimiques (pression, température, mélange, dilution et dégazage).

La cristallisation se produit surtout sur les parois des installations et provoque des dépôts de paraffines et de sels minéraux. Certains organes hydrauliques comme les vannes, les pompes et les duvets sont davantage exposés à ce phénomène.

#### **I-3-2 Dépôts de paraffines :**

Le pétrole brute peut contenir 2 à 15% de paraffines qui se solidifient dès 60°C, elles sont constituées par des hydrocarbures contenant 10 à 40 atomes de carbone liés en chaînes normales, en chaînes ramifiées ou en chaînes se terminant par un cycle aromatique. [6]

Dès que les conditions d'insolubilisation s'établissent, il se forme des micro-particules qui se polymérisent et se déposent sur les parois.

La formation des dépôts de paraffines est favorisée par :

- La baisse de pression : Qui conduit à un refroidissement en même temps qu'un départ des fractions légères qui sont les meilleurs solvants des paraffines.
- Le Contact avec des parois froides.
- La Rugosité des parois.
- Le Régime laminaire d'écoulement.
- Les Présences des dépôts minéraux.

### *1-3-2-1 Les méthodes de lutttes contre les dépôts :*

Pour remédier à ce problème , trois types de protection sont possibles [6] :

- Protection mécanique : Par envoi de rameur à palettes.
- Méthodes thermiques : Elle consiste à faire circuler un liquide chaud.
- Méthodes chimiques : Que nous allons étudier en détails dans ce qui suit.

Les méthodes chimiques :

#### **a) Les solvants de paraffines :**

C'est une assez bonne méthode , elle consiste à l'utilisation de produits chimiques possédants la caractéristique de dissoudre les dépôts. On notera que cette technique s'effectue pour des dépôts déjà formés[6].

#### **b) Les dispersants de paraffines :**

Contrairement au solvants de paraffines, ces produits ont une action préventive. Ils agissent en empêchant la polymérisation des paraffines cristallisées. Ce sont des macromolécules de structure voisine à celle des paraffines ,mais qui comporte des groupements polaires en bout de chaîne .

### *1-3-2-2 Le mode d'injection :*

Le produit sélectionné est injecté en amont du point de la formation du dépôt à des quantités bien déterminées de façon à avoir la meilleur protection possible.

### **1-3-3 Les dépôts de sels minéraux :**

Ces dépôts présentent différents caractères, leur élimination s'effectue en fonction du type de dépôt formé. Ainsi les dépôts de chlorure de sodium sont éliminés par l'eau, par contre les carbonates de calcium sont éliminer par l'utilisation d'acide. D'autres dépôts sont pratiquement impossible à solubiliser , c'est le cas des sulfates de baryum et de strontium.

#### *1-3-3-1 Les paramètres influençant le dépôt*

##### **1. La température :**

Elle agit d'une façon directe sur la solubilité ; en générale , une élévation de température augmente la solubilité, exception faite aux :  $\text{CaCO}_3$  ,  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  ,  $\text{CaSO}_4$  et  $\text{SrSO}_4$  , qui sont peu soluble à chaud. [6]



## 2 . La pression :

Elle a peu d'influences sur la solubilité des sels, cependant des variations de pression provoquent d'autres variations de concentration en gaz dissous, ce qui conduit dans certains cas au déplacement d'équilibre chimique susceptible de provoquer des précipitations. [6]

## 3 . La salinité :

Pour des eaux à forte salinité, le rapprochement des ions provoque des interactions électrostatiques non négligeables, conduisant à une augmentation de la solubilité d'un sel par addition d'un autre sel, pour peu que les deux sels en présence ne comportent pas d'ion commun. [6]

### I-3-3-2 Les différents types de dépôts minéraux :

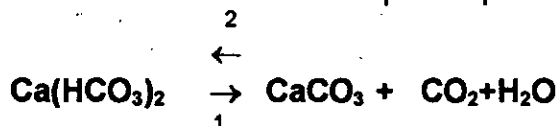
#### a) Chlorure de sodium :

Certaines eaux de formation présentant des teneurs en NaCl allant jusqu'à 350 mg/l , sont proches de la saturation, qu'une très faible variation de température ou une faible évaporation d'eau due à une chute de pression conduit à une précipitation de chlorure de sodium.

Ce type de dépôts est moins gênant pour les producteurs , car le chlorure de sodium présente une solubilité importante [6].

#### b) Carbonate de calcium :

Le dépôt de ce sel est conditionné par l'équilibre suivant :



Une chute de pression conduit à un dégagement de CO<sub>2</sub>, ce qui déplacera l'équilibre dans le sens 1 entraînant ainsi le dépôt de carbonate de calcium.

Pour remédier à ce problème l'acidification s'avère le moyen le plus pratique , mais elle nécessite la prise en considération du problème de corrosion.

#### c) Sulfates alcalino-terreux :

- CaSO<sub>4</sub> :

Ce sel est relativement soluble , sa solubilité est de ( 2g/l ) .A des concentrations voisines à cette valeur le CaSO<sub>4</sub> se précipite et provoque des dépôts durs et incrustants.

Comme cause principale de la formation de ces dépôts, on retrouve la baisse de pression des effluents lors de la remonter en surface où l'évaporation partielle de l'eau conduit à la saturation et par conséquent à une précipitation. Aussi la température peut provoquer la précipitation des sulfates de calcium [6].

- **SrSO<sub>4</sub> :**

Le sulfate de strontium est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium.

La précipitation de ce sel est elle aussi provoquée par l'évaporation de l'eau et l'élévation de la température. Ces dépôts sont pratiquement insolubles même sous l'action d'acide.

### *I-3-3 La lutte contre les dépôts minérales :*

L'inhibition de la formation des dépôts est connue depuis 1930. La première application fut l'utilisation d'hexametaphosphore de sodium, pour retarder la précipitation du CaCO<sub>3</sub>. Depuis les polyphosphates ont largement été utilisés contre les dépôts de sels de calcium.

De nos jours les anti-dépôts les plus utilisés sont [6] :

- Les acide polycarboxyliques.
- Les phosphore.
- Les aminophosphates.
- Les amines grasses.

### **I-3-4 Mode d'action des anti-dépôts :**

Les anti-dépôts s'adsorbent sur les sites de croissance des germes de cristallisation, ce qui inhibe la précipitation ou du moins déstabilise les dépôts déjà formés.

Ces produits sont plus efficaces lorsqu'ils sont employés à des concentrations nettement inférieures à la stoechiométrie, ce phénomène est connu sous le nom de « effet de seuil ».

### **I-3-5 Mode d'utilisation des anti-dépôts [6]:**

Ces produits sont souvent injectés en continu. Dans la pratique ils peuvent être injectés suivant trois possibilités importantes.

- En fond du puits.
- Dans la formation « squeeze ».
- En tête de puits et dans le réseau de surface.

## CHAPITRE II



## LA BIODEGRADABILITE

1. Introduction

2. Définitions

2.1. Définition de la biodegradabilité

## CHAPITRE II : LA BIODEGRADABILITE

### II-1. Définition de la biodégradabilité

La biodégradabilité d'une substance exprime son aptitude à être décomposée par les micro-organismes décomposeurs (bactéries, champignons, etc...). La plupart des substances d'origines naturelles, sont facilement et rapidement biodégradables et leur présence dans les eaux usées se traduit donc par une consommation rapide d'oxygène.

Ce type d'évolution est constaté dans les effluents domestiques et dans de nombreuses industries agricoles (laiteries, abattoirs, etc...) ; par contre, d'autres substances également d'origine naturelle ne sont que lentement et difficilement biodégradables, c'est le cas notamment des composés d'origine végétale, comme la lignine qui conduit à la formation de résidu relativement stable (humus). Ce même comportement est constaté dans certains produits de synthèse dont la structure résiste à la dégradation bactérienne, c'est le cas des détergents [7].

### II-2. Facteurs influençant la biodégradabilité

Divers facteurs peuvent influencer la biodégradabilité, parmi ces principaux facteurs, on peut citer :

- Le nombre, la nature et le degré d'adaptation des micro-organismes présents dans le milieu.
- La concentration du produit à dégrader, car lorsqu'elle est élevée, elle provoque une action inhibitrice vis à vis des micro-organismes.
- Les conditions du milieu : le pH et la température.

Quant aux effluents industriels, ils posent généralement de sérieux problèmes, car leurs constituants sont rarement favorables au développement des micro-organismes, ceci est dû à la présence de matières organiques qui résistent à l'attaque des micro-organismes. Ils peuvent présenter un pH incompatible à la vie des micro-organismes [8].

La présence des substances toxiques, minérales ou organiques tels que les phénols, les cyanures, les chromates et les métaux lourds perturbent le développement des micro-organismes.

Ces derniers se multiplient plus rapidement et leur biomasse augmente en présence d'importantes concentrations en produits organiques facilement biodégradables [9].

Cependant, ils métabolisent en priorité les produits facilement biodégradables et à un degré moindre, les agents de surface.

C'est ainsi qu'on peut obtenir après adaptation et dans les conditions convenables, la dégradation des substances telles que les phénols, malgré leur toxicité à l'égard des bactéries banales[10].

### **II-3. Evaluation de la biodégradabilité**

La détermination de la demande biochimique en oxygène est un test de biodégradabilité, mais il existe d'autres tests plus élaborés. Ce sont le plus souvent des tests bactériens ; ils se font avec des souches, des conditions d'ensemencement, et des conditions de milieu bien déterminées.

On distingue les tests de biodégradabilité primaire, où l'on suit simplement la disparition des molécules sur lesquelles portent l'essai et les test de biodégradabilité totale. Ceux-ci permettent de suivre outre la disparition du produit, celle de ses métabolites jusqu'au stade d'oxydation totale.

Les tests de biodégradabilité primaire ont pour seul intérêt de mettre en évidence la transformation de la molécule sur laquelle porte l'essai. Suivant la technique analytique choisie pour suivre le test, la disparition de la réponse due à la molécule mère correspondra à la disparition de sa fonction chimique principale, à la perte d'une chaîne alkyle, à la perte d'une propriété physico-chimique ...etc.

Si la technique analytique choisie n'est pas très spécifique, certains intermédiaires de dégradation ayant conservé la fonction principale de la molécule mère peuvent continuer à donner une réponse. Une telle méthode de détermination de la biodégradabilité ne permet pas de suivre la destruction totale de la molécule mère, ni la formation de molécules intermédiaires qui peuvent être non biodégradables[11].

Les tests de biodégradabilité totale ne reposent pas sur des techniques analytiques complexes. Ils suivent soit la disparition d'oxygène, soit la disparition de carbone organique dissous, soit la formation de gaz carbonique. Les tests avec détermination de la production de gaz carbonique sont en général les plus fiables. Malheureusement, si la production de gaz carbonique n'atteint pas 100 % de la production théorique à la fin du test, il est impossible de savoir s'il reste des catabolites (résidus de la biodégradabilité).

Des études complémentaires sont alors nécessaires. Si l'on n'obtient pas 100 % du gaz carbonique théorique.

Lors d'un test de biodégradation ultime, plusieurs scénarios sont à envisager :

- Certaines parties de la molécule ont été directement utilisées par le métabolisme des bactéries.
- Une partie de la molécule mère ne se dégrade pas.
- Une molécule nouvelle qui ne se biodégrade pas, s'est formée.
- La substance testée contenait une impureté non dégradable.

Les tests que l'on peut utiliser pour résoudre ce genre de questions sont limités et souvent d'une mise en oeuvre difficile. Ils font en général appel à des molécules radiomarquées au carbone 14. Le marquage sélectif de certaines positions clés de la molécule permet d'élucider le mécanisme de la biodégradation.

Cependant, le coût et la durée de telles études ne sont justifiés que dans un nombre réduit de cas.

La biodégradabilité est une notion très complexe. Elle dépend fortement des conditions de tests utilisés, de la durée mise en jeu, du type de biomasse employée (boues activées, eau de rivière, sédiments...) de son adaptation à la substance testée, ainsi que de la biodisponibilité de cette dernière.

Souvent, les résultats de tests de biodégradation ne sont significatifs que quand ils sont positifs. Si le résultat d'un test est négatif, il faut le répéter et générer des données dans des conditions différentes avant de conclure qu'une substance ne se biodégrade pas. La biodégradabilité a été particulièrement étudiée pour les tensioactifs qui entraînaient, avant que leur biodégradabilité ne soit réglementée, l'apparition de mousses importantes dans les milieux récepteurs ou dans les stations d'épuration des eaux usées [11].

### **II-3-1 Demande biochimique en oxygène (D.B.O.)**

La D.B.O. d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les micro-organismes aérobies présents ou introduits dans cet échantillon pour réaliser la dégradation des composés biodégradables présents. Il s'agit donc d'une méthode d'évaluation de la fraction des composés organiques biodégradables, donc plus restrictive que les méthodes basées sur l'oxydation chimique et catalytique de toutes les matières organiques oxydables.

Les conditions de milieu de culture ont une grande importance en particulier le pH qui doit être voisin de la neutralité et la présence des éléments de croissance qui est indispensable.

Il existe deux types de méthodes de mesure de la D.B.O. :

- La méthode dite des dilutions.
- Les méthodes manométriques.

La méthode que nous allons utiliser dans notre travail est la méthode manométrique.

### **II-3-2 Méthodes manométriques**

Ces méthodes sont basées sur la technique respirométrique de « Warburg » qui consiste à suivre l'évolution d'une culture en batch en atmosphère close. Si le CO<sub>2</sub> dégagé est fixé par une cartouche de potasse et si la vitesse de transfert de

l'oxygène à interface gaz-liquide est suffisamment grande devant la vitesse de consommation de l'oxygène par les bactéries de la phase liquide, la variation de la pression enregistrée est due à la consommation d'oxygène que l'on peut, ainsi évaluer.

Les méthodes manométriques présentent un certain nombre d'avantages :

- Elles sont plus proches des conditions de traitement biologiques de l'effluent.
- Elles évitent les inconvénients propres aux dilutions et en particulier la variation du pouvoir inhibiteur des substances avec le taux de dilution.
- Elles permettent de tracer ou d'obtenir directement la courbe d'évolution de la D.B.O. en fonction du temps.
- Elles permettent de travailler sur des volumes d'échantillons plus importants et donc plus représentatifs dans le cas d'effluents à forte D.B.O. ou charges en M.E.S.

### II-3-3 Demande chimique en oxygène (D.C.O.)

La demande chimique en oxygène, est définie plus exactement comme la quantité d'oxygène cédée, par un oxydant fort pour oxyder les matières organiques présentes dans une eau polluée. La DCO est une réaction d'oxydoréduction. Elle mesure la totalité des matières oxydables carbonées ainsi que d'autres substances réductrices à l'exception de certains composés aromatiques [11].

## **CHAPITRE III**



## **ECOTOXICOLOGIE**



## Chapitre III : Ecotoxicologie

### III.1. Notion de toxicité

On dit qu'une substance est toxique lorsque sa présence à une concentration donnée dans le milieu considéré, ou bien son absorption à une dose donnée, entraîne chez les organismes vivants des perturbations des fonctions métaboliques ou physiologiques susceptibles d'aboutir à la mort [12].

Toutefois, cette notion de toxicité est assez vaste : toute substance est un toxique potentiel, y compris celles qui sont nécessaires à la vie tels que : le carbone, l'azote ou l'oxygène.

Une substance ne devient donc toxique que lorsqu'elle atteint ou dépasse une « concentration-seuil » dans le milieu où elle est rejetée ou dans l'organisme où elle est absorbée [12].

La mise en évidence des effets toxiques vis à vis des organismes constituant les écosystèmes aquatiques, est un problème difficile.

En effet, dans les eaux douces, saumâtres ou marines, vivent de très nombreuses espèces (bactéries, algues, protozoaires, rotifères, vers, mollusques, crustacés, insectes, poissons, végétaux...) dont les sensibilités aux toxiques et les possibilités d'adaptation sont différentes.

La destruction d'une seule de ces espèces peut bouleverser tout l'écosystème ; Si l'on voulait prévoir les nuisances d'un polluant ou d'un effluent, il faudrait théoriquement évaluer ses effets vis à vis de tous les êtres vivants présents dans les milieux récepteurs. Ce qui est évidemment impossible. On a donc cherché un compromis entre l'idéal théorique et la solution la plus simple qui consiste à ne retenir qu'un seul organisme ; il s'agit de choisir généralement quatre espèces vivantes dans les eaux douces, choisies de manière à couvrir un intervalle aussi large que possible dans la classification : un protiste procaryote (bactérie), un protiste eucaryote (l'algue), un animal invertébré (daphnie), un animal vertébré (poisson) [13].

### III.2 Comportement des poissons dans les milieux toxiques

On attribue souvent au poisson un certain « sens du danger » lui permettant d'éviter les secteurs où sa vie serait menacée.

Si les poissons reconnaissent bien les goûts et les odeurs « naturels » qui leur permettent de déceler la présence d'un aliment ou d'un ennemi, il n'en est pas de même en ce qui concerne les produits chimiques d'origine artificielle [14].

Ce qui rend difficile d'apprécier la capacité de détection d'une substance par le poisson en l'absence d'une réaction de fuite ou d'attrance.

Le comportement du poisson vis à vis des toxiques est très variable selon leur nature. En outre, « le stress » manifesté par le poisson dans un milieu agressif, se traduit par des mouvements violents et désordonnés.

### **III.3 Bases de mesure de la toxicité**

#### **III-3-1 Relations temps-concentration:**

Les poissons baignant dans le milieu pollué sont soumis à des échanges permanents avec lui. Par conséquent, la dose toxique absorbée est inconnue mais peut être considérée comme proportionnelle à la concentration toxique dans l'eau (excepté le cas d'une intoxication par la voie digestive) et la durée de l'exposition au toxique [14].

#### **III-3-2 Relation effet-concentration:**

C'est la détermination de la concentration en toxique nécessaire pour atteindre un effet donné.

#### **III-3-3 Concentration létale moyenne ou CL50:**

C'est la concentration à laquelle 50 % des sujets testés meurent pendant la durée de l'expérience.

#### **III-3-4 La dilution limite:**

C'est la plus forte concentration supportée sans dommage apparent pendant la durée de l'expérience qui comporte d'abord un temps défini de mise en contact avec la solution toxique et ensuite un temps défini de séjour en eau pure.

#### **III-3-5 La concentration minima mortelle:**

C'est la plus faible concentration susceptible d'entraîner la mort des sujets testés pendant la durée de l'expérience.

### **III.4 Principes généraux des tests d'écotoxicité en milieu aquatique utilisés en laboratoire**

Tout en essayant de simuler les conditions naturelles (milieu, pH, température, durée d'exposition...), il est possible de mettre en évidence l'activité d'une substance ou d'un effluent vis à vis d'un réactif biologique déterminé en définissant la dose ou la concentration responsable d'un certain effet. Cette simulation porte le nom de test de toxicité.

Pour réaliser ces tests, les organismes étudiés sont soumis à des doses croissantes et tenant compte de témoins, on définit pour chaque concentration ou dose, le pourcentage de population ayant réagi.

Les réactifs biologiques sont choisis en fonction des buts poursuivis. De nombreux organismes constituant les écosystèmes aquatiques dulçaquicoles ou marins (plus rarement saumâtres) appartenant à des niveaux trophiques différents sont ainsi utilisés.

Il s'agit soit d'individus, soit de groupes homogènes d'individus à différents stades de croissance.

Les espèces retenues pour les essais de toxicité doivent être choisies en fonction de leur possibilité d'utilisation au laboratoire (facilité d'élevage, de maintenance, de mise en évidence des effets...) [12].

### **III. 5 Action des facteurs de l'environnement sur les toxiques**

Dans l'environnement, l'action des toxiques et des polluants peut être influencée par divers facteurs.

#### **III-5-1 La température:**

Dans le milieu à température élevée, l'effet toxique de certaines substances augmente.

#### **III-5-2 Le pH :**

Dans la nature, les déversement acides ou basiques peuvent être responsables de nuisances vis à vis de la flore et de la faune.

L'importance de ces nuisances dépend du milieu récepteur et particulièrement de son pH. Quelle que soit leurs importances, les effets résultats du pH ne peuvent que décroître au cours du temps du fait de la dilution et de la neutralisation progressive par les milieux récepteurs [15].

Pour une eau naturelle, le pH se situe généralement entre 4.5 et 8.5 [16].

#### **III-5-3 La teneur en oxygène dissous:**

Le ralentissement du débit d'un cours d'eau, l'augmentation de la DCO et la DBO ainsi que celle de la température de l'eau tendent à réduire la teneur en oxygène dissous.

Chez les poissons, la diminution du taux d'oxygène dissous accélère les mouvements respiratoires et favorise ainsi la pénétration des toxiques éventuellement présents dans l'eau [17].

#### **III-5-4 Le gaz carbonique dissous:**

A de très fortes concentrations, ce gaz est toxique. Il peut modifier le pH d'un milieu. Il agit également sur le rythme respiratoire des organismes vivants dans l'eau.

#### **III-5-5 L'interaction des produits toxiques:**

Il existe divers cas où des agents polluants peuvent réagir entre eux pour conduire à la formation de substances encore plus toxiques que le composé initial [18].

#### **III-5-6 La dégradation biologique:**

Les micro-organismes s'attaquent à la quasi totalité des polluants chimiques, même à des composés à priori très stables et les transforment en général en substances moins toxiques. Mais parfois, ces substances sont aussi dangereuses, sinon plus, que le composé initial [18].

### **III.6. Choix du test toxicologique**

Certains tests ont été standardisés en vue de les utiliser comme base d'une réglementation pour la protection de l'environnement [19].

On distingue :

- Le test algue : détermination de l'inhibition de croissance (norme AFNOR T90-304).
- Le test daphnie : détermination de l'inhibition de mobilité (norme AFNOR T90-301).
- Le test de poisson : détermination de la toxicité aiguë d'une substance (norme AFNOR T90-307).

#### **III-6-1 Détermination d'un test toxicologique**

Ces tests ont pour objet d'évaluer le degré de sensibilité (ou résistance) à telle ou telle substance nocive chez diverses espèces animales ou végétales.

De façon générale, trois précautions essentielles doivent être prises dans tout essai toxicologique [18].

- a) Rassembler un échantillon aussi homogène que possible de l'espèce testée par sélection d'individus du même sexe, du même âge, du même poids, ayant une certaine sensibilité au toxique et une facilité d'adaptation.

- b) Utiliser une technique d'administration du toxique qui assure une normalisation des conditions expérimentales pendant toute la durée du test.
- c) Recueillir avec discernement les données numériques des expériences.

### III-6-2 Le test daphnie:

Le test daphnie est basé sur la détermination de l'inhibition à court terme de la mobilité de la daphnia magna strauss. En 1944, ANDERSON indiquait que la daphnia magna était considérée comme l'espèce idéale pour l'étude de la toxicité. Ce test est simple. [20]

On détermine la concentration qui immobilise en 24 h, 50 % des daphnies mises en expérimentation. Cette concentration est dite concentration inhibitrice.

La daphnie a été choisie comme indicateur de toxicité parce qu'elle réunit du point de vue de cette utilisation un certain nombre d'avantage.

Tout d'abord, elle est très répandue et elle constitue un maillon écologique important dans les eaux douces stagnantes ou à courant lent ; de plus, on peut facilement l'élever en laboratoire [21]. D'autre part, la daphnie joue un rôle privilégié dans l'alimentation des poissons.

### III-7 La daphnia magna

#### III-7-1 Présentation

La Daphnia magna a été choisie comme espèce à tester du fait qu'elle domine la communauté planctonique.

C'est un organisme zooplanctonique le plus répandu (HARPER 1984)(18). Sa culture est assez facile et constitue une part importante dans l'alimentation naturelle de nombreux poissons carnivores (M. MUET 1970). Elle supporte une eau alcaline à pH 7.3 à 8.2 (A. PACAUD 1939). Elle présente une sensibilité ou une résistance particulière à certains toxiques [15].

#### III-7-2 Morphologie

Les daphnies sont des micro-crustacés, donc de petites tailles dont les longueurs s'échelonnent de 0.2 à 3 mm, vivants dans tous les types d'eau douce ou saumâtre, stagnante ou à court lent riche en détritux en suspension mais peu polluée. La daphnie possède une carapace bivalve enveloppant un corps ovoïde, laissant la tête libre, les yeux coalescents fusionnés en une masse médiane mobile tournant constamment sur elle-même.

La daphnie est pourvue de 4 à 6 paires d'appendices permettant une nage par petits sauts d'où le nom de « Puce d'eau »).

Elle se distingue facilement des autres espèces par l'échancrure profonde, très caractéristique du bord dorsal de son post abdomen [22].

### III-7-3 Exigences des daphnies vis à vis des facteurs du milieu

L'étude des caractères physico-chimiques d'une eau permet en général d'expliquer la répartition des espèces.

#### . Température

L'effet de la température sur la croissance est très important chez *Daphnia magna*, l'élévation de ce facteur augmente le taux de croissance.

#### . pH

Le pH permet de déterminer la richesse de l'eau en plancton. Comme tous les organismes vivants, les daphnies ne peuvent vivre dans les eaux trop acides ou trop alcalines.

Dans les conditions du test, l'immobilisation des daphnies se fait à un pH extérieur à l'intervalle (5.2 ; 9.2).

#### . Oxygène dissous

La teneur en oxygène dans l'eau dépend de la température ; quand celle-ci augmente, la solubilité de l'oxygène diminue. Elle est également fonction de la pression atmosphérique, si cette dernière croît, la solubilité de l'oxygène fait de même[23].

Les daphnies présentent l'avantage d'être peu sensibles à un défaut d'oxygène.

# **DEUXIEME PARTIE**



# **ETUDE EXPERIMENTALE**

## **CHAPITRE IV**



## **LES ESSAIS DE BIODEGRADABILITE**



## Chapitre IV : Les essais de biodégradabilité

### IV-1 But de l'expérience

Notre étude a pour objectif, la détermination de la biodégradabilité aérobie des produits de traitement utilisés dans les activités forage et production d'hydrocarbures. Pour cette étude, on a utilisé la méthode de respirométrie manométrique.

Les tests de biodégradabilité ont été effectués sur quatre produits :

- **Le NORUST 720:** c'est un inhibiteur de corrosion composé à base de dérivées amines grasses et de glycol .
- **Une boue à l'huile "VERSADRILL":** c'est une préparation biphasique , c'est à dire elle présente deux phases ; aqueuse et huileuse . Elle est composée d'après les indication du fournisseur de :

- Emulsifiant primaire	"VERSAMUL"
- Emulsifiant SECONDAIRE	"VERSACOAT"
- Réducteur de filtrat	"VERSATROL"
- Argile viscosifiante	"VG-60"
- Chaux	"saponifiant"
- Gasoil	"phase huile"
- Saumure saturée	"phase aqueuse"

Elle est considérée comme un fluide de forage, et est utilisée en vue de faciliter la pénétration de l'outil dans la formation, lubrifier l'outil, dégager les déblais du terrain et accélérer la vitesse de passage jusqu'au réservoir.

- **Le CHIMEC 1038 :** c'est un liquide organique à base d'amines grasses ; inhibiteur de corrosion.
- **Le CHIMEC 3277 :** c'est un liquide organique à base de polyphosphates ; qui agit comme anti-dépôt

Les caractéristiques de ces composés sont résumées en tableau N°1 .

### IV-2 Protocole expérimental

#### . Equipement de laboratoire

- Agitateur magnétique avec un régulateur de vitesse
- Un mécanisme à secousses gardé à une température de 20-25°C
- Un pH-mètre.
- Air comprimé passé à travers un flacon - laveur contenant de l'eau distillée

	NORUST 720	CHIMEC 1038	Boue à l'huile	CHIMEC 3277
<b>Aspect</b>	Liquide jaune claire	Liquide rouge brin	Noirâtre	Liquide incolore
<b>Densité</b>	0.98	1.10	1.04	1.014
<b>Viscosité (Cps)</b>	6	20-50	Apparente : 4 Plastique : 4	—

Tableau N° 1 : Caractéristiques des produits

**. Préparation et préconditionnement de l'inoculum [24] :**

L'eau d'ensemencement est constituée d'une eau résiduaire urbaine fraîche, filtrée, prélevée dans un collecteur d'une zone résidentielle de Boumerdès. Au laboratoire, on a ajouté 0.5 g de glucose, 0.227 g d'urée et 10 g de peptone par litre d'eau prélevée.

On incube pendant 2 Jours à 25°C, jusqu'à ce qu'il y ait prolifération de la population bactérienne.

**. Stabilisation de la solution inoculée**

Pour obtenir un litre de la solution inoculée, environ 800 ml de la solution minéral (voir annexe A) sont mélangé à 100 ml de la suspension d'inoculum (eau d'ensemencement) et ramenés à 1 Litre ; chaque bouteille à essai, muni d'un agitateur est remplie au 2/3 du volume libre de la solution inoculée.

**. Principe de la méthode d'essai**

Un volume mesuré de milieu minérale est inoculé avec un inoculum bactérien mélangé, stabilisé dans des conditions de laboratoire, contenant 100 mg/l de la substance d'essai, comme seule source de carbone organique. Ce mélange est ensuite agité sans cesse pour assurer un partage d'oxygène en régime constant

entre les phases liquide et gazeuse, en fiole fermée à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Le dioxyde de carbone produit, est absorbé par de l'hydroxyde de potassium (sous forme de pastilles).

La dégradation est suivie de mesures hebdomadaires de D.B.O. , de D.C. O et d'oxygène dissous pendant 28 jours.

### . Déroulement de l'essai

Après stabilisation du milieu, toutes les bouteilles sont aérées avec un diffuseur d'air pendant 20 mn jusqu'à obtention du taux de saturation en oxygène dissous qui est de 9 mg/l, à une température de  $20^\circ\text{C}$ .

Toutes les incubations doivent être réalisées en double, en utilisant des flacons à essai avec une solution inoculée et chaque série d'essai est accompagnée d'un double blanc et d'une référence double. Les bouteilles sont alors fermées et placées dans le DBO- mètre et incubées à  $20^\circ\text{C}$  pendant 28 jours. Après chaque période d'incubation d'une semaine, on mesure la DCO (voir annexe B) et les bouteilles devront alors être aérées (20 mn à  $20^\circ\text{C}$ ), ensuite bouchées et de nouveau incubées.

### . Substance de référence

Comme solution de référence on utilise une solution d'Acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  à 100 mg/l . Cette solution est dégradée dans les même condition que la substance d'essai.

L'utilité du test sur le référentiel réside sur le fait que ce dernier présente un taux de biodégradabilité connu ( 70% ) [24], la comparaison de ce taux au pourcentage trouvé expérimentalement nous permettra de confirmer nos résultats.

## IV-3 Expression des résultats

### . Définition et Unité

$$\text{Dégradation (\%)} = \frac{\sum \text{DBO (28 jours)}}{\text{DCO}} \times 100$$

$\Sigma\text{DBO}$ =Somme des DBO

#### REMARQUE:

L'eau usée synthétique contenue dans le flacon d'expérimentation est aérée pendant 48 heures, afin de permettre une bonne croissance et une acclimatation des bactéries. Après développement de la biomasse on ajoute le produit à testé , puis on mesure la demande chimique en oxygène.

### **.Détermination du temps correspondant aux phases de latence et de dégradation.**

L'équation de la courbe représentant la variation du % de dégradation en fonction du temps est de la forme :

$$D = a.t^b \quad (1)$$

où : D : représente le % de dégradation  
t : représente le temps (en jours)  
a : pente

pour avoir les constantes a et b, on doit linéariser :

$$\begin{aligned} D &= a.t^b \\ \text{Ln}D &= b.\text{Ln}t + \text{Ln}a \end{aligned} \quad (2)$$

En traçant la droite :  $\text{Ln}D = f(\text{Ln}t)$ , on obtient, par calcul les deux valeurs des temps correspondant aux phases de latence à 10 % et de dégradation à 90 % (Fig-3).

On peut alors en déduire les grandeurs cinétiques suivante :

- Le temps du taux de dégradation à 10% qui correspond à la période de la phase de latence
- Le temps du taux de dégradation à 90% à partir duquel on en déduire la période de ma phase de dégradation

#### **IV-4 Résultats des tests de biodégradabilité :**

L'étude de la biodégradabilité de l'inhibiteur de corrosion NORUST 720 a porté sur le suivi des paramètres : oxygène dissous, DBO et la DCO. On détermine ensuite le pourcentage de biodégradabilité en fonction du temps.

Les résultats ainsi obtenus sont résumés dans le tableau N° 2

Lors de la dégradation des matière organique la diminution de la teneur en oxygène dissous confirmera son utilisation au cours du processus biologique.

#### IV-4-1- Résultats d'analyse de l'inhibiteur de corrosion ( NORUST 720 ) :

- DCO du NORUST 720 par la méthode du bichromate de potassium = 1010 mg/l
- DCO du CH<sub>3</sub>COONa (Référence)=780 mg/l

Substances	Flacon	Temps (jour)				
		0	7	14	21	28
Oxygène dissous dans l'essai (mg/l)	1	9.00	3.00	6.00	6.8	7.60
	2	9.00	3.00	6.20	6.50	7.98
Oxygène dissous dans le blanc (mg/l)	1	9.00	4.00	6.80	7.00	8.05
	2	9.00	4.13	7.02	7.50	7.85
DBO (mg/l) essai	1	0.00	299.00	372.00	418.00	465.25
	2	0.00	301.00	373.25	430.25	470.00
DBO (mg/l) référence	1	0.00	356.25	489.25	524.00	538.75
	2	0.00	364.25	490.75	525.00	541.25
DCO (mg/l) milieu	1	1100	250	150	120	100
% dégradation (référence)	1	0.00	45.60	62.73	67.19	69.06
	2	0.00	46.70	62.91	67.43	69.40
( $\Sigma$ DBO/DCO)x100	moyenne	0.00	46.15	62.82	67.31	69.23
% dégradation (essai)	1	0.00	29.60	36.81	41.40	46.06
	2	0.00	29.80	36.95	42.60	46.52
( $\Sigma$ DBO/DCO)x100	moyenne	0.00	29.7	36.88	42	46.29

Tableau N° 2 : Résultats d'analyse du NORUST 720

Nous illustrons en figure 1 l'évolution de la DCO dans le temps. La figure 2 illustre l'évolution temporelle du taux de biodégradation du composé et de la référence.

#### \* Détermination du temps correspondant aux phases de latence et de dégradation

$$D = a.t^b$$

$$\ln D = b.Lnt + Lna$$

En traçant la droite :  $\ln D = f(Lnt)$ , on obtient d'après la Figure 3

$$b = 0.5116 \Rightarrow D = 2.1746.t^{0.5116}$$

$$a = 2.1746$$

Dans ce cas on obtient :

◇ Période de la phase de latence  $t = [ 0 ; 1.28 \text{ jours } ]$ .

◇ Période de la phase de dégradation  $t = [ 1.28 ; 94.16 \text{ jours } ]$ .

FIGURE N° 1

EVOLUTION DE LA D.C.O NORUST 720

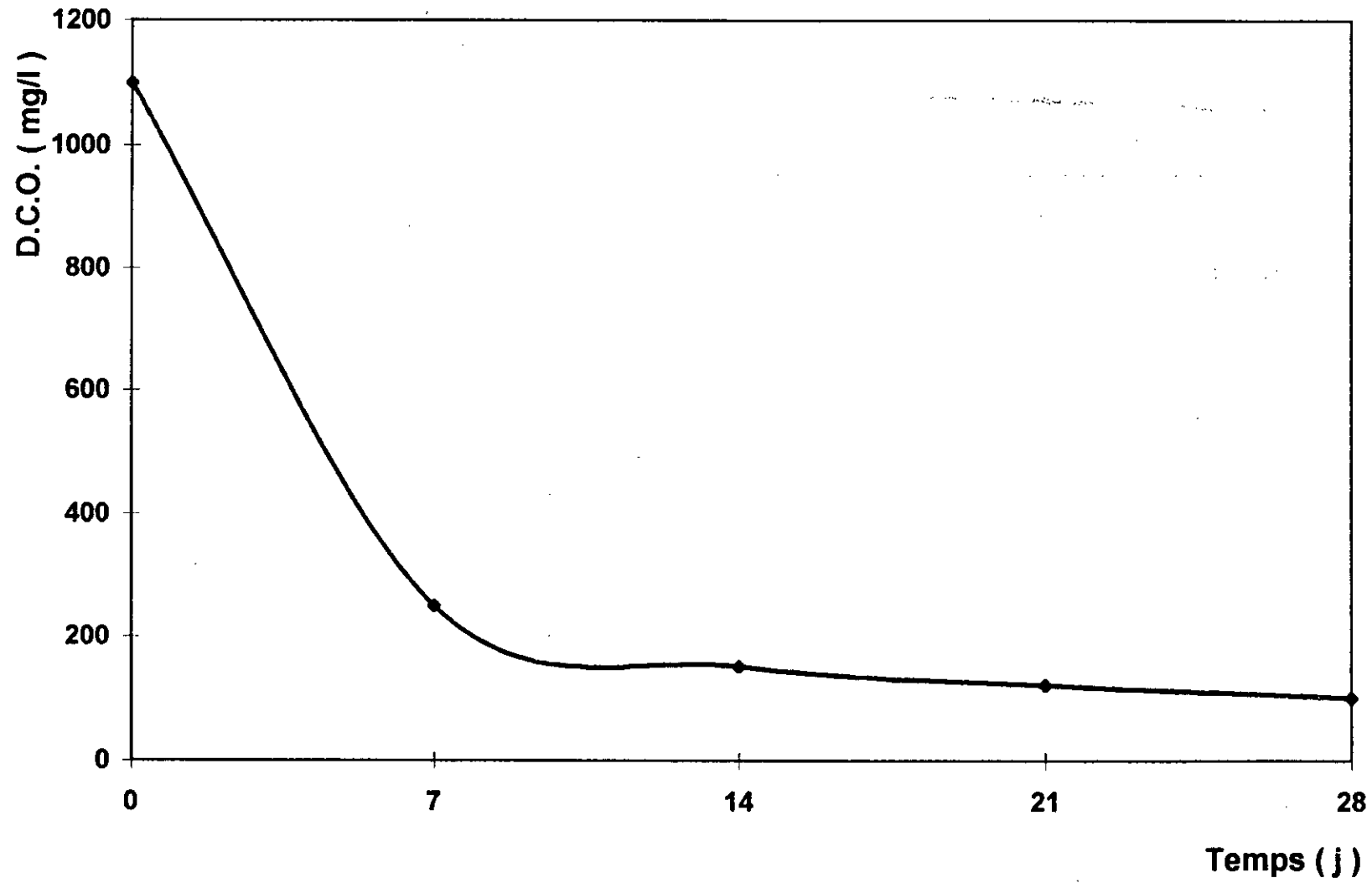


FIGURE N° 2

EVOLUTION DU POURCENTAGE DE  
BIODEGRADATION NORUST 720

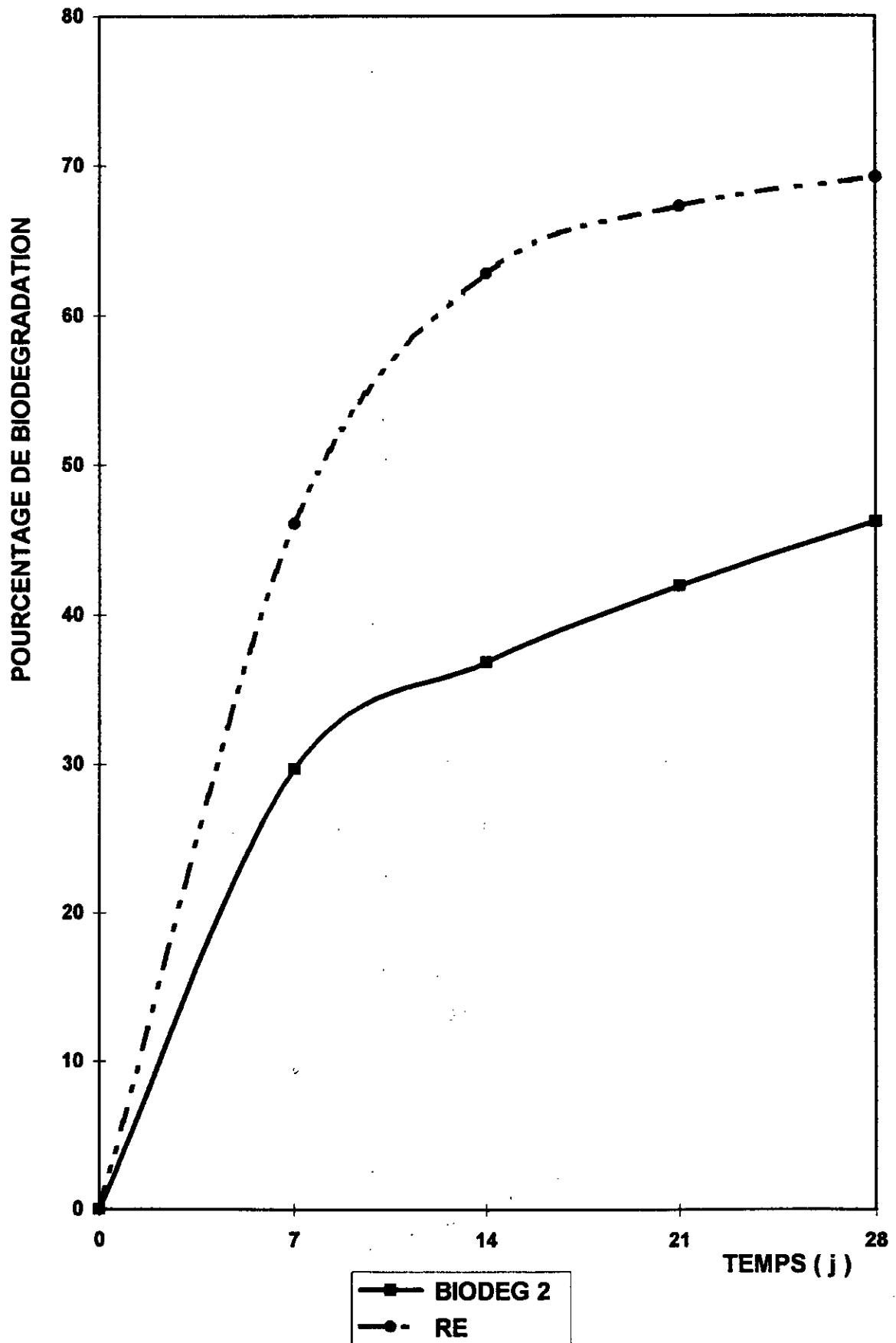
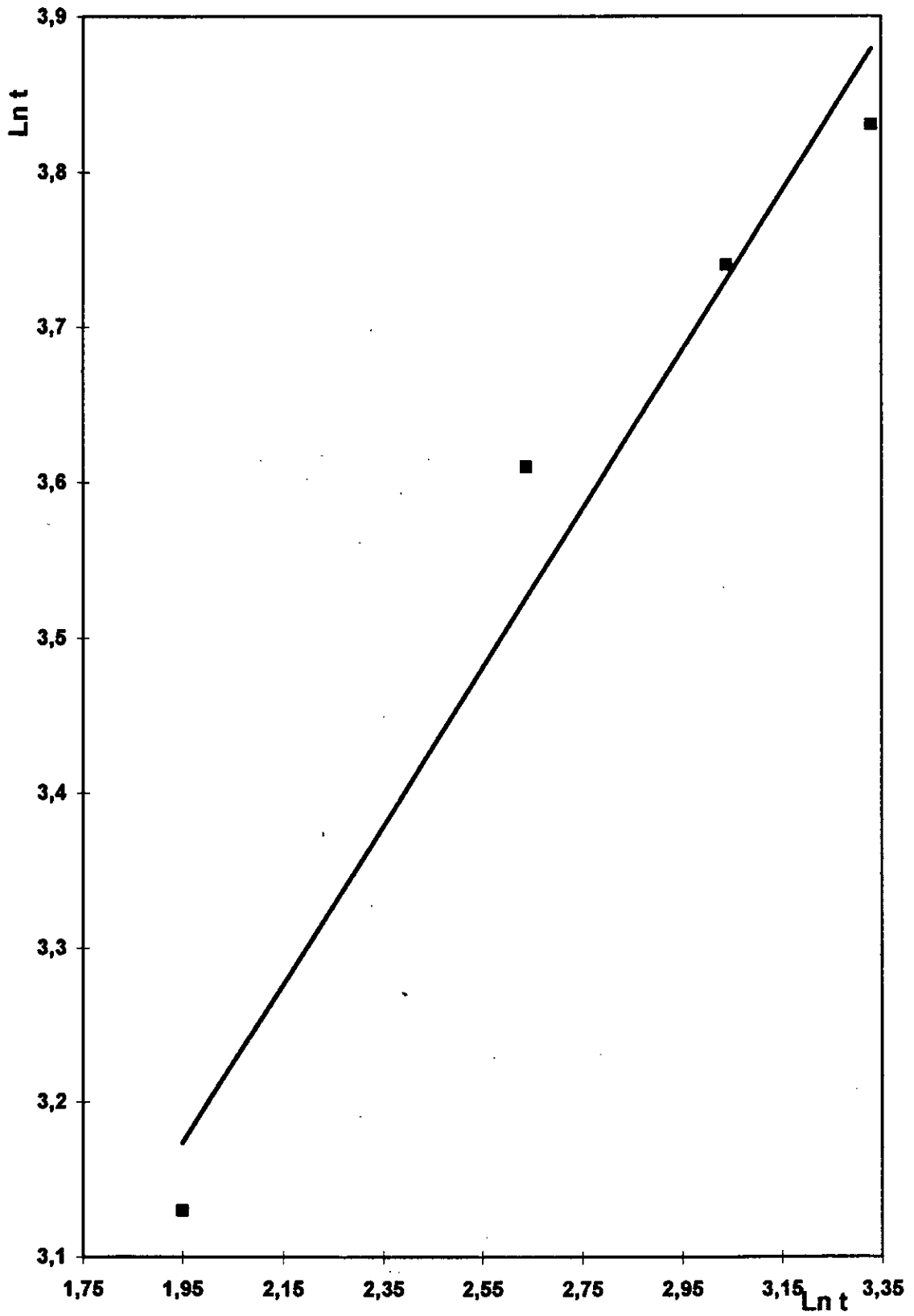


FIGURE N° 3

LINEARISATION DE L'EQUATION  
DE DEGRADATION NORUST 720

$$y = 0,5111x + 2,1771$$





**IV-4-2 Résultats d'analyse de l'inhibiteur de corrosion (CHIMEC 1038)**

Les résultats du test de biodégradabilité sont résumés dans le tableau N° 3

- La DCO du CHIMEC 1038 = 500 mg/l.
- DCO du CH3COONa (Référence)=780 mg/l

SUBSTANCES	Flacon	Temps (jour)				
		0	7	14	21	28
Oxygène dissous dans l'essai (mg/l)	1	9.00	3.90	4.37	6.11	8.04
	2	9.00	4.00	4.21	6.22	8.11
Oxygène dissous dans le blanc (mg/l)	1	9.00	4.00	6.80	7.00	8.05
	2	9.00	4.13	7.02	7.50	7.85
DBO (mg/l) essai	1	0.00	231.25	298.00	332.25	338.50
	2	0.00	238.75	302.00	333.75	342.50
DBO (mg/l) référence	1	0.00	356.25	489.25	524.00	538.75
	2	0.00	364.25	490.75	525.00	541.25
DCO (mg/l) milieu	1	580	157	86	80	60
% dégradation (référence) (ΣDBO/DCO)x100	1	0.00	45.60	62.73	67.19	69.06
	2	0.00	46.70	62.91	67.43	69.40
	moyenne	0.00	46.15	62.82	67.31	69.23
% dégradation (essai) (ΣDBO/DCO)x100	1	0.00	46.25	59.60	66.45	67.70
	2	0.00	47.75	60.40	66.75	68.5
	moyenne	0.00	47.00	60.00	66.60	68.10

**Tableau N° 3 : Résultats d'analyse du CHIMEC 1038**

Comme dans le cas du NORUST 720 nous présentons graphiquement en figures 4 et 5 les cinétiques de la DCO et de la biodégradabilité du composé chimique étudié et de la référence.

**\* Détermination du temps correspondant aux phases de latence et de dégradation**

En traçant la droite :  $\ln D = f(\ln t)$ , on obtient d'après la Figure 6 :

$b = 0.6714$

$\Rightarrow D = 2.2052.t^{0.6714} \dots\dots\dots(4)$

$a = 2.2052$

d'où : à 10 % de dégradation :  $t = 1.16$  jours  
à 90 % de dégradation :  $t = 30.5$  jours

Dans ce cas on obtient :

- ◊ Période de la phase de latence  $t = [ 0 ; 1.16 \text{ jours } ]$ .
- ◊ Période de la phase de dégradation  $t = [ 1.16 ; 30.5 \text{ jours } ]$ .

FIGURE N° 4

EVALUATION DE LA DCO EN FONCTION DU TEMPS  
CHIMEC 1038

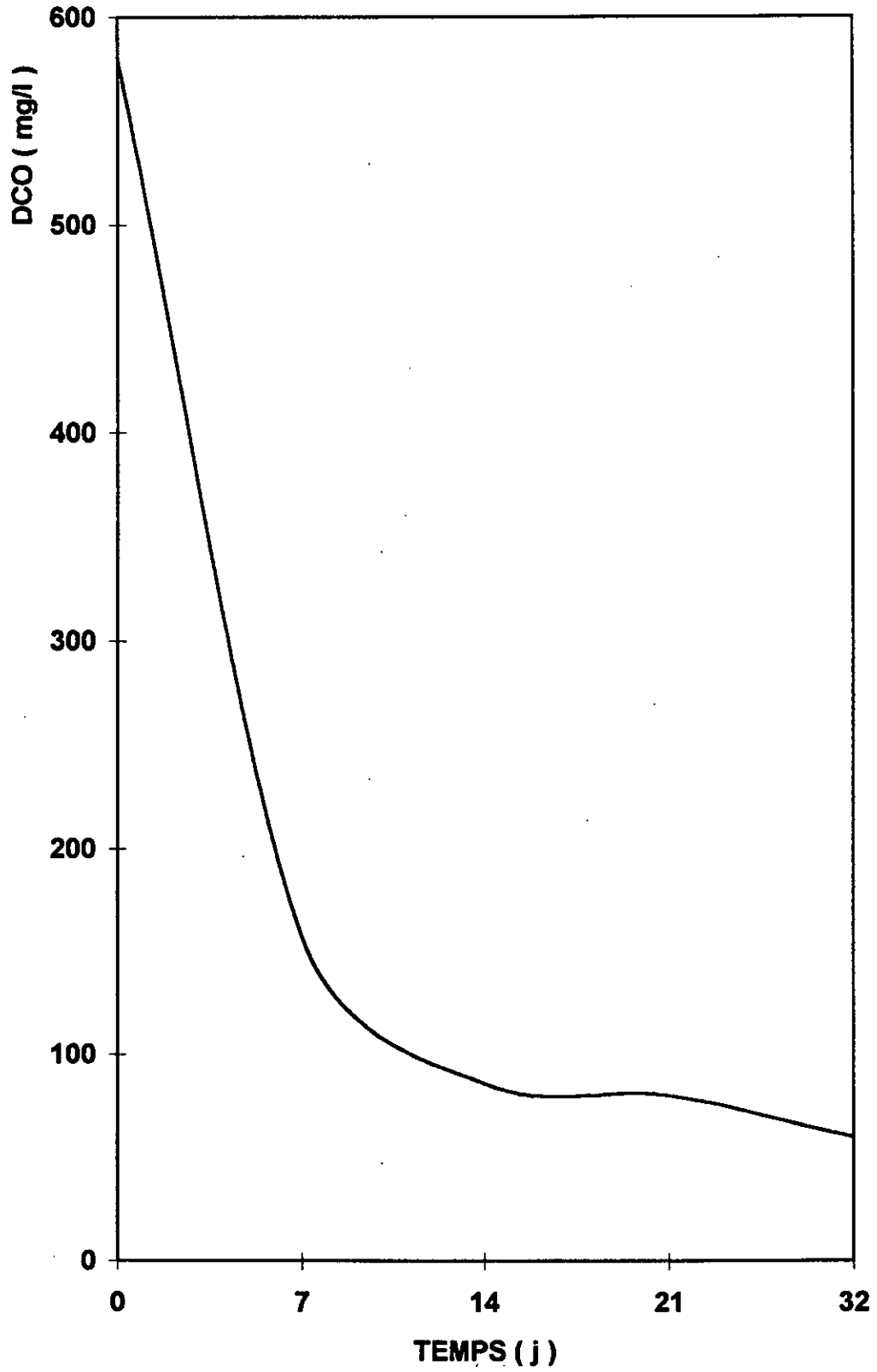


FIGURE N° 5

EVOLUTION DU POURCENTAGE DE  
BIODEGRADABILITE CHIMEC 1038

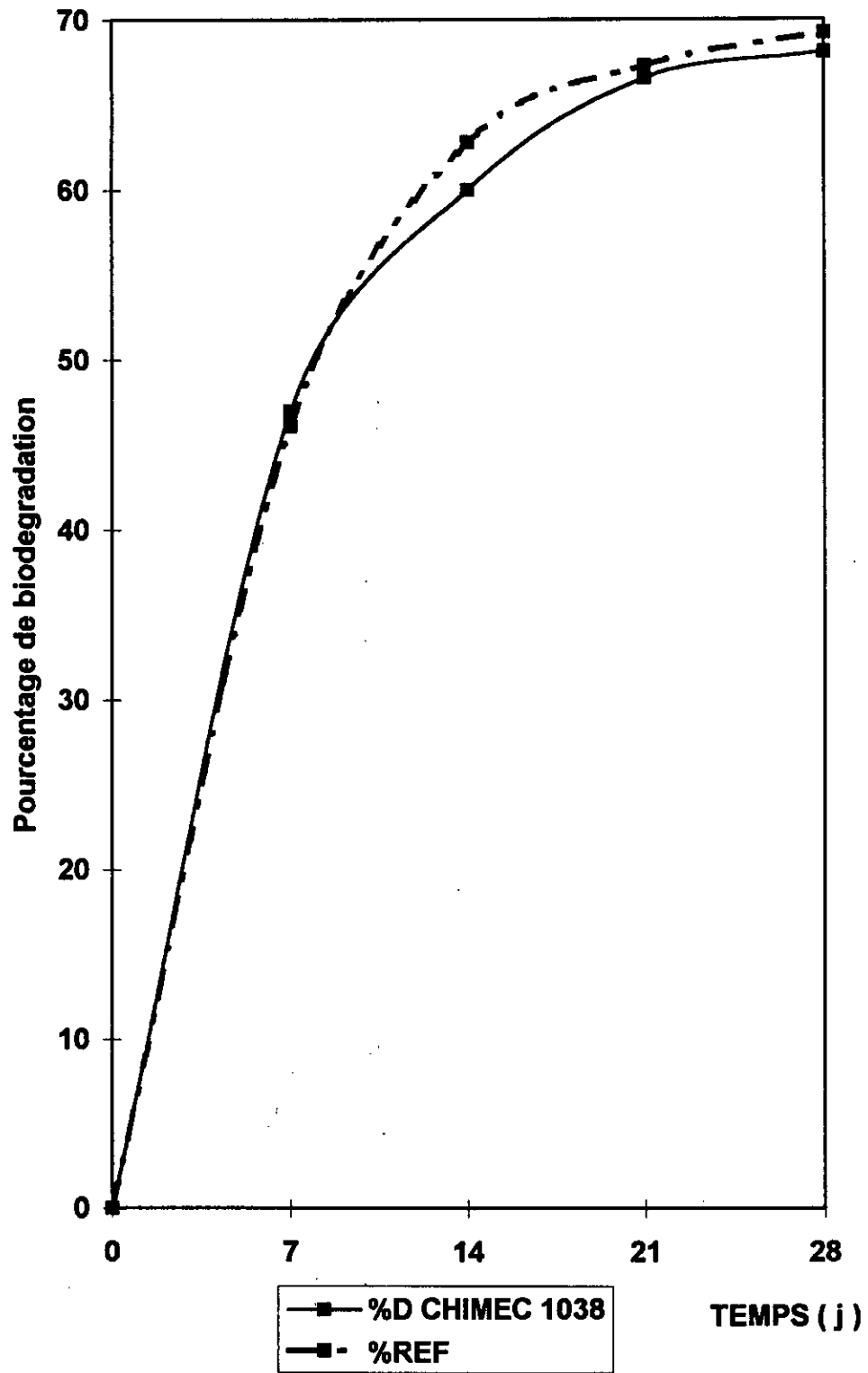
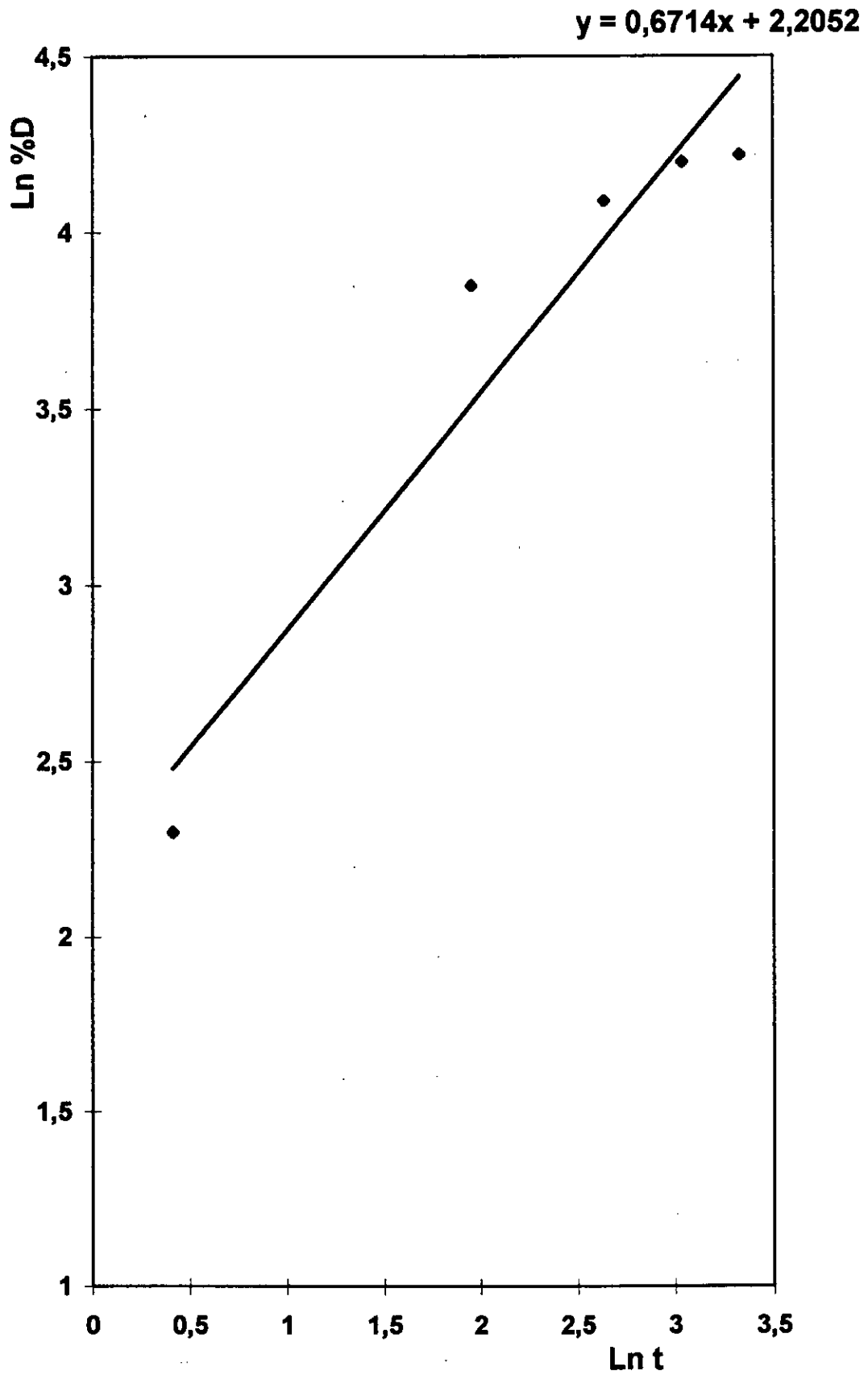


FIGURE 6

LINEARISATION DE L'EQUATION DE  
DEGRADATION CHIMEC 1038



IV-4-3 Résultats d'analyse de la boue à l'huile :

L'essai de biodégradabilité de la boue à l'huile a donné les résultats que nous résumons en tableau N° 4

- La DCO de la boue à l'huile = 800 mg/l.
- DCO du CH<sub>3</sub>COONa (Référence)=780 mg/l.

	Flacon	Temps (jour)				
		0	7	14	21	28
Oxygène dissous dans l'essai (mg/l)	1	9.00	2.40	6.50	6.91	8.11
	2	9.00	2.10	6.80	7.00	8.80
Oxygène dissous dans le blanc (mg/l)	1	9.00	4.00	6.80	7.00	8.05
	2	9.00	4.13	7.02	7.50	7.85
DBO (mg/l) essai	1	0.00	379.25	567.25	637.50	679.75
	2	0.00	381.00	568.00	637.75	680.25
DBO (mg/l) référence	1	0.00	356.25	489.25	524.00	538.75
	2	0.00	364.25	490.75	525.00	541.25
DCO (mg/l) milieu	1	850	250	140	100	80
% dégradation (référence)	1	0.00	45.60	62.73	67.19	69.06
	2	0.00	46.70	62.91	67.43	69.40
(ΣDBO/DCO)x100	moyenne	0.00	46.15	62.82	67.31	69.23
% dégradation (essai)	1	0.00	47.40	70.90	79.68	84.96
	2	0.00	47.60	71.00	79.70	85.04
(ΣDBO/DCO)x100	moyenne	0.00	47.50	70.94	79.69	85.00

Tableau n° 4 : Résultats d'analyse de la boue à l'huile

Les figures N° 7 et 8 illustrent respectivement l'évolution de la DCO et des taux de biodégradabilité enregistrés expérimentalement.

**\* Détermination du temps correspondant aux phases de latence et de dégradation**

En traçant la droite :  $\ln D = f(\ln t)$ , on obtient d'après la Figure 9:

$b = 0.6337$

$\Rightarrow D = 2.288 \cdot t^{0.6337} \dots \dots \dots (5)$

$a = 2.288$

d'où : à 10 % de dégradation :  $t = 1.02$  jours

à 90 % de dégradation :  $t = 32.79$  jours.

Dans ce cas on obtient :

◊ Période de la phase de latence  $t = [ 0 ; 1.02 \text{ jours } ]$ .

◊ Période de la phase de dégradation  $t = [ 1.02 ; 32.79 \text{ jours } ]$ .

FIGURE N° 7

EVALUATION DE LA D.C.O. EN FONCTION DU TEMPS BOUE  
VERSADRILL

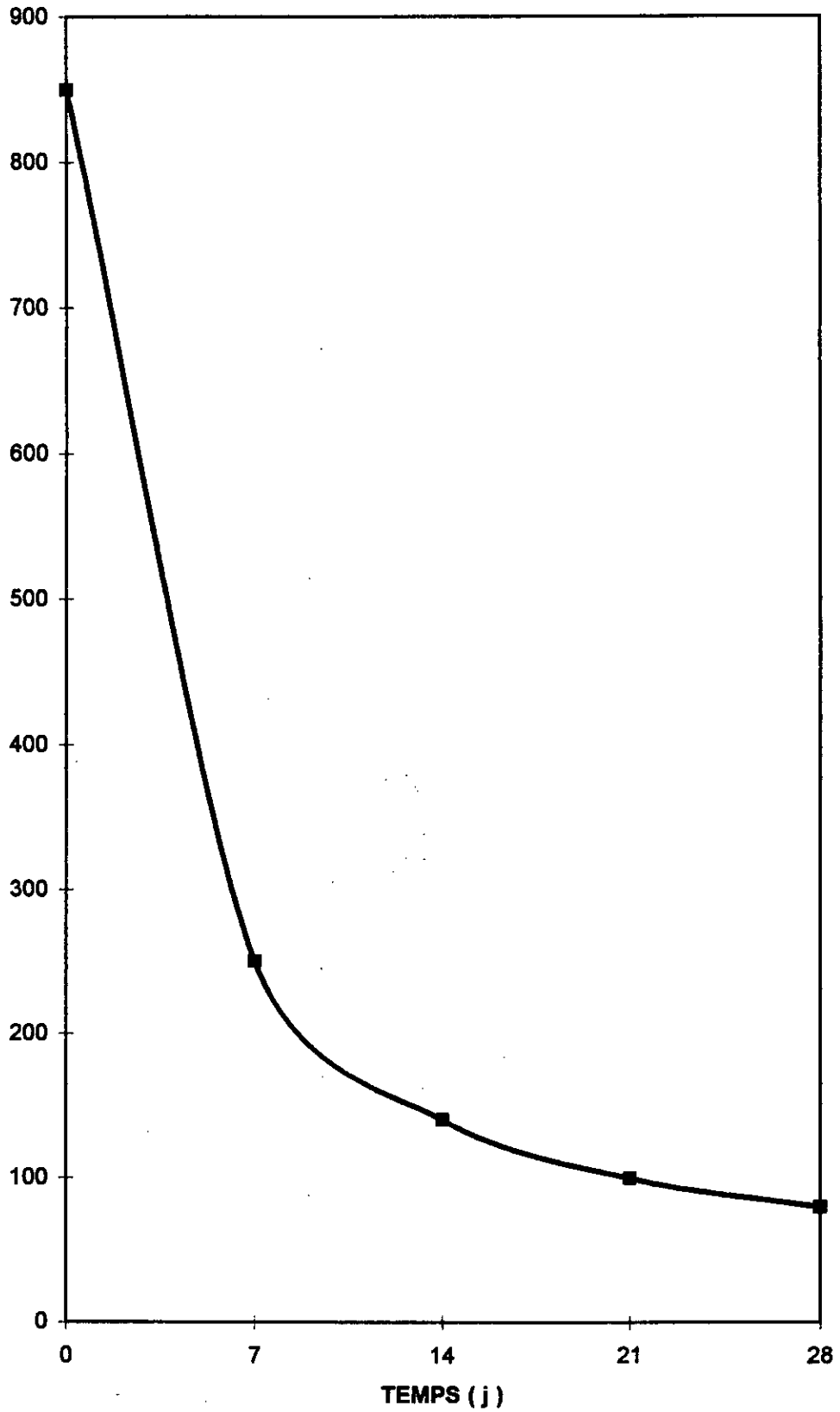


FIGURE N° 8  
EVALUATION DU POURCENTAGE DE  
DEGRADATION DE LA BOUE

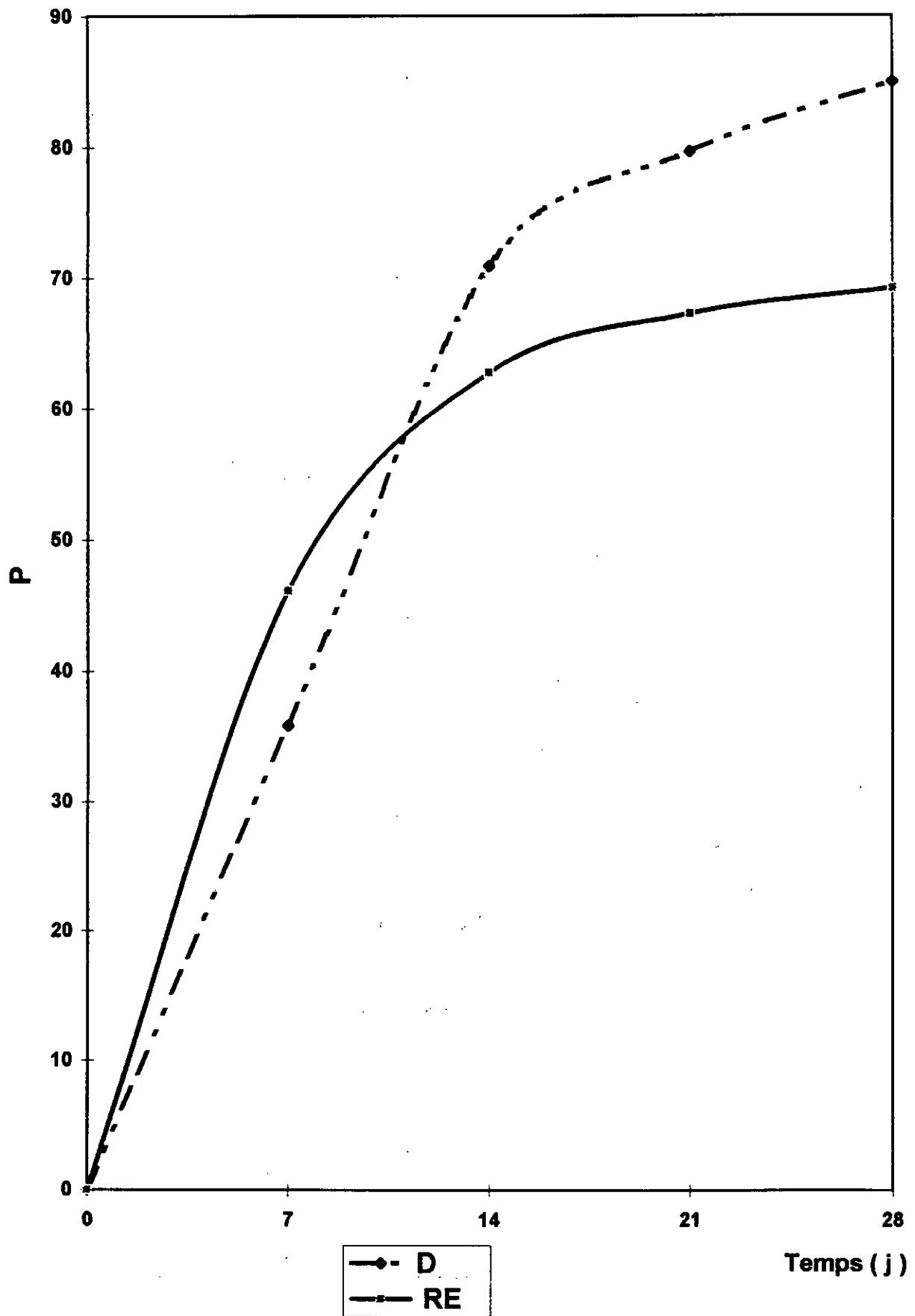
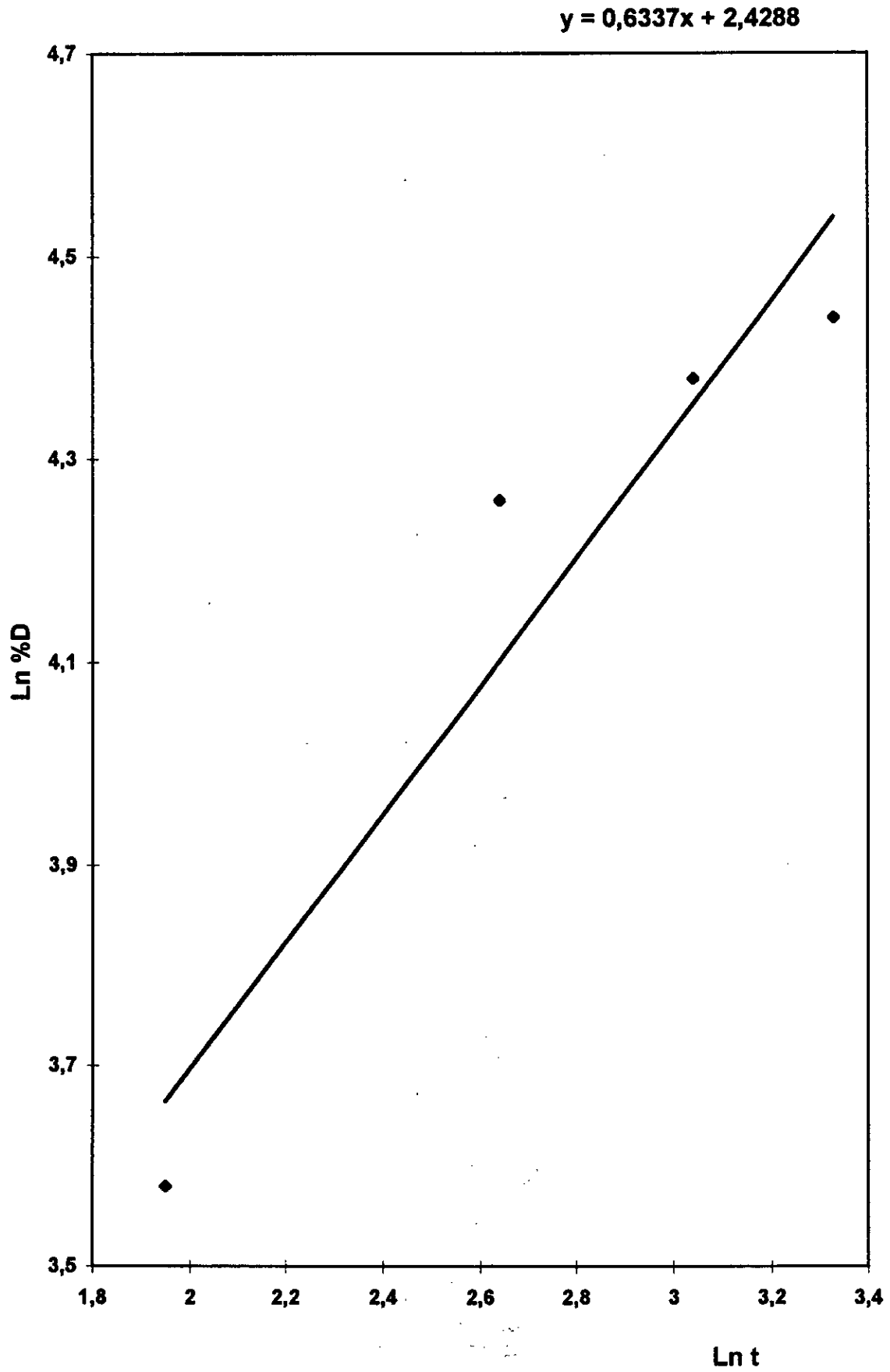


FIGURE N° 9

LINEARISATION DE L'EQUATION  
DE DEGRADATION BOUE





## IV-4-4 Résultats d'analyse de l'anti-dépôt (CHIMEC 3277)

Les résultats obtenus lors de cet essai de biodégradabilité sont résumés en tableau N°5

- La DCO du CHIMEC 3277 = 540 mg/l.
- DCO du CH<sub>3</sub>COONa (Référence)=780 mg/l.

SUBSTANCES	Flacon	Temps (jour)				
		0	7	14	21	28
Oxygène dissous dans l'essai (mg/l)	1	9.00	3.90	4.37	6.11	8.04
	2	9.00	4.00	4.21	6.22	8.11
Oxygène dissous dans le blanc (mg/l)	1	9.00	4.00	6.80	7.00	8.05
	2	9.00	4.13	7.02	7.50	7.85
DBO (mg/l) essai	1	0.00	284.50	350.50	378.25	388.75
	2	0.00	285.75	351.50	381.00	391.00
DBO (mg/l) référence	1	0.00	356.25	489.25	524.00	538.75
	2	0.00	364.25	490.75	525.00	541.25
DCO (mg/l) milieu	1	560	343	150	96	81
% dégradation (référence) (ΣDBO/DCO)x100	1	0.00	45.60	62.73	67.19	69.06
	2	0.00	46.70	62.91	67.43	69.40
	moyenne	0.00	46.15	62.82	67.31	69.23
% dégradation (essai)	1	0.00	52.70	64.90	70.06	72.00
	2	0.00	52.90	65.10	70.54	72.40
	moyenne	0.00	52.80	65.00	70.30	72.20

Tableau n° 5 : Résultats d'analyse du CHIMEC 3277

Les figures 10 et 11 illustrent graphiquement l'évolution de la DCO et du taux de biodégradabilité du CHIMEC 3277 et du référentiel.

**\* Détermination du temps correspondant aux phases de latence et de dégradation**

En traçant la droite :  $\ln D = f(\ln t)$ , on obtient d'après la Figure 12 :

$$b = 0.6318$$

$$\Rightarrow D = 2.3623 \cdot t^{0.6318} \dots\dots\dots(6)$$

$$a = 2.3623$$

d'où : à 10 % de dégradation :  $t = 1$  jours  
à 90 % de dégradation :  $t = 29.47$  jours

Dans ce cas on obtient :

- ◇ Période de la phase de latence  $t = [ 0 ; 1 \text{ jours } ]$ .
- ◇ Période de la phase de dégradation  $t = [ 1 ; 29.47 \text{ jours } ]$ .

FIGURE N° 10

EVALUATION DE LA DCO EN FONCTION DU TEMPS CHIMEC  
3277

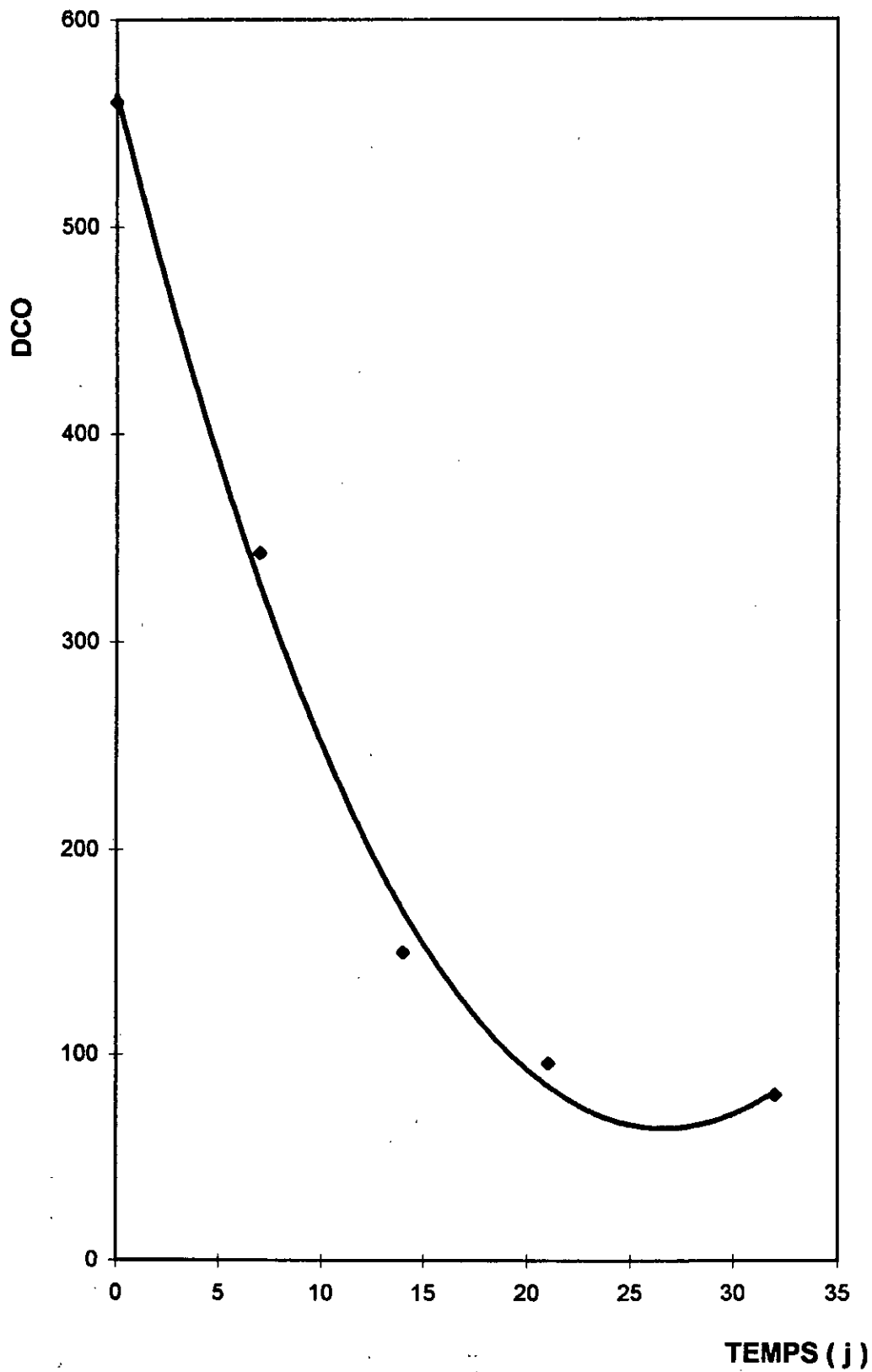


FIGURE N° 11

EVOLUTION DU POURCENTAGE DE BIODEGRADABILITE  
CHIMEC 3277

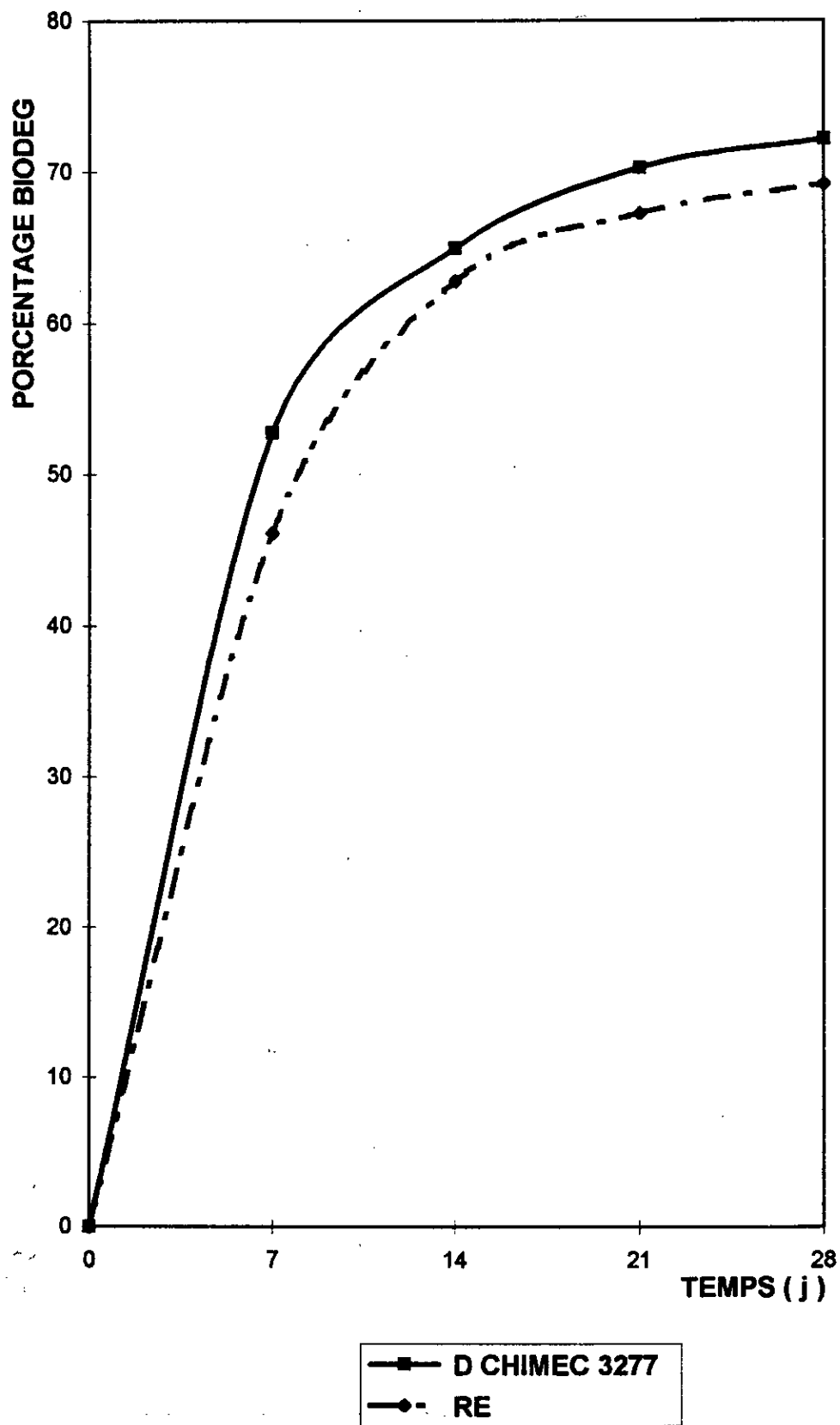
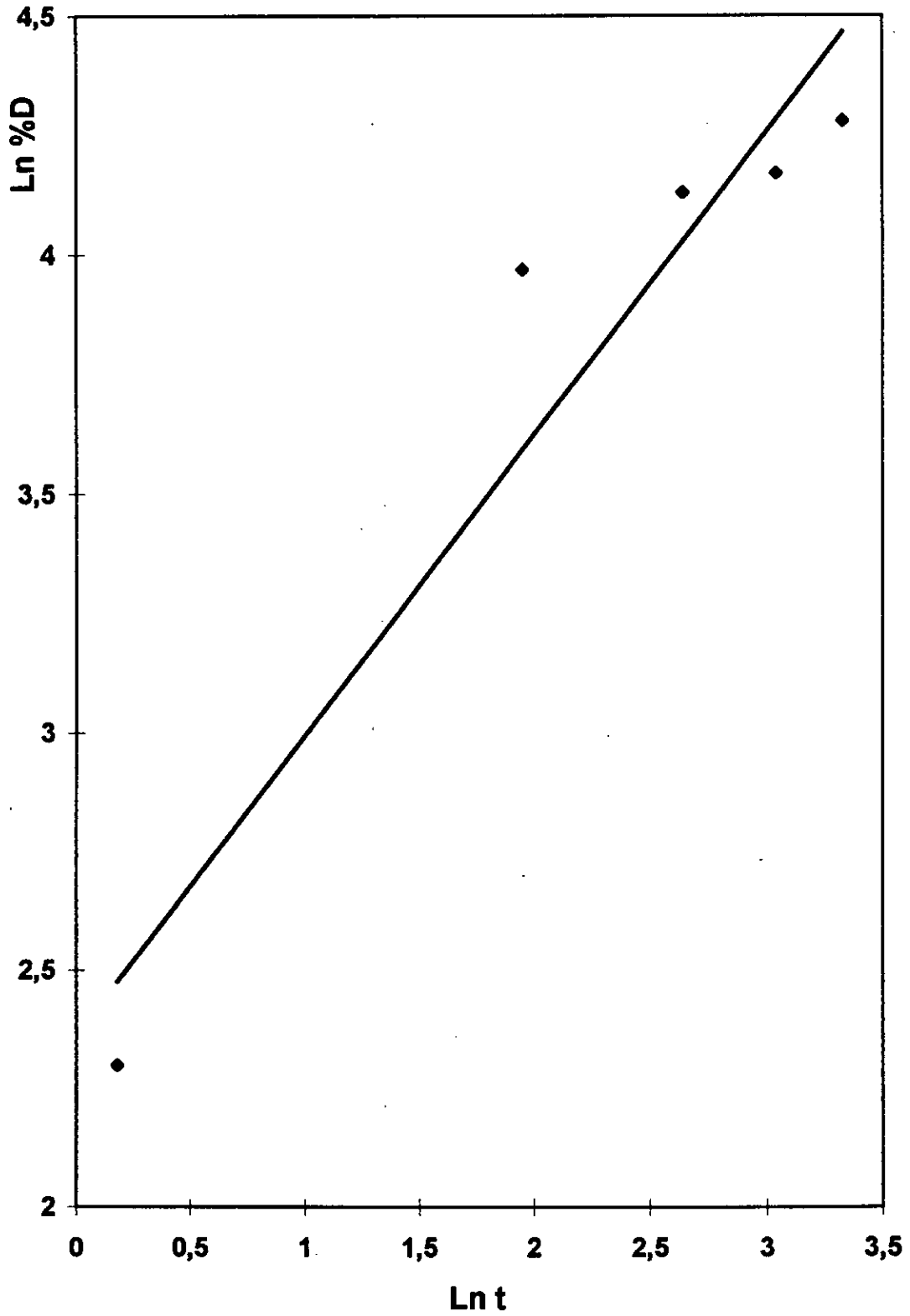


FIGURE N° 12

LINEARISATION DE L'EQUATION DE  
DEGRADATION CHIMEC 3277

$$y = 0,6318x + 2,3623$$



## IV-5 Interprétation des résultats

**. Demande chimique en oxygène**

D'après les tableaux n° 2, 3, 4 et 5 ; on remarque que la DCO est très élevée, ceci est dû à l'accumulation des matières minérales et organiques apportées par le milieu synthétique et le produit à tester, additionnés dans le flacon d'expérimentation. Les représentations de la DCO en fonction du temps ( FIG-1, 4, 7 et 10 ), nous montrent que la DCO suit une allure décroissante ; cette chute correspond à la fraction de la matière organique biodégradable. Au fil des jours, la DCO prend une allure horizontale, résultant de l'épuisement de la matière oxydable.

**. Demande biochimique en oxygène et taux de dégradation****. NORUST 720**

D'après le tableau n° 2, on constate une augmentation de la DBO qui correspond à la dégradation aérobie du produit par les micro-organismes en croissance présents dans notre milieu. Au 28<sup>ème</sup> jour on arrive à un pourcentage de dégradation de 46.29%. L'allure de l'évolution du pourcentage de biodégradation ( FIG-1 ), nous informe sur la dégradation ; on distingue deux phases : la première c'est la phase de latence, de détermination de la biodégradabilité « facile » [24] correspondant à la période qui, au cours de l'essai, sépare le moment de l'ensemencement de celui où le pourcentage de dégradation a augmenté d'au moins 10 %, ce qui nous donne un temps de un jours, correspondant à une DBO de 101 mg/l.

La deuxième phase, c'est la phase de dégradation, qui d'après la norme [24] correspond à la période qui commence à la fin de la phase de latence et se termine au moment où 90 % du taux maximal de dégradation a été atteint, c'est à dire, elle se termine au 94<sup>ème</sup> jour. Dans les premiers jours, la dégradation est accentuée, mais à partir du 9<sup>ème</sup> jour, la DBO varie très modérément car la courbe  $DBO = f(t)$  tend à devenir asymptotique. Le produit et la référence suivent la même allure, leurs courbes sont presque identiques jusqu'au 9<sup>ème</sup> jour où l'on remarque le début de l'action toxique sur la flore totale et par conséquent une diminution ou inhibition partielle de la DBO par rapport au référentiel. [24]

**. CHIMEC 1038**

Le tableau N° 3, montre que la demande en oxygène est forte pendant la première semaine, puis commence à ralentir dès le 14<sup>ème</sup> jour jusqu'à arriver à une valeur de DBO égale à 342 mg/l au 28<sup>ème</sup> jour. La courbe du pourcentage de dégradation du CHIMEC 1038 ( FIG-3 ), garde la même allure que celle de la référence. Le premier jour qui est la phase de latence, marque l'adaptation de la population microbienne qui poursuit sa croissance normale et par conséquent, la DBO augmente pour enfin arriver en présence du produit, à un pourcentage de dégradation de 68.1%. La phase de dégradation commence à partir du 1<sup>er</sup> jour et se termine au 31<sup>ème</sup> jour.

### . Boue à l'huile

En suivant l'évolution de la demande biochimique en oxygène (Tableau N° 4 ), on constate que la consommation de l'oxygène augmente rapidement les premiers jours, puis lentement pour atteindre une DBO de 680 mg/l le 28ème jour et donc un pourcentage de dégradation de 85 % meilleur que la référence ( Voir FIG- 5 ).

En présence du produit, les micro-organismes s'adaptent au milieu et poursuivent leur croissance normale. La phase de latence se termine quand le taux de dégradation atteint les 10 %, c'est à dire toujours au premier jour, là où commence la phase de dégradation et se termine au 33<sup>ème</sup> jour.

### . CHIMEC 3277

Tout comme le CHIMEC 1038, l'évolution de la DBO ,du même titre que la pourcentage de dégradation, augmente rapidement pour atteindre au 7<sup>ème</sup> jour un pourcentage de dégradation de 50% , puis on remarque une nette régression de l'évolution de la DBO jusqu'à atteindre un palier correspondant à 72.2% de dégradation. ( Figure 7 )

Pour le CHIMEC 3277 , on a obtenu une phase de latence de un (01) jour , relative a la dégradation de 10% du produit .Par contre le temps de la phase de dégradation été de 29 jour

Globalement ces essais de biodégradabilité ont montrés que l'inhibiteur de corrosion (NORUST 720) est assez biodégradable et nécessite un temps de dégradation de 94 jours .

La boue par contre semble être plus biodégradable car elle présente 90% de biodégradabilité en 30 jours .

Les deux autres produits ; CHIMEC 1038 et le CHIMEC 3277, présentent un assez bonne biodégradabilité qui tourne autour de 70% .

## **CHAPITRE V**



## **LES ESSAIS DE TOXICITE**

## Chapitre V : Les essais de toxicité

### V-1 But du test et protocole expérimentale

#### V-1-1 But et principe du test DAPHNIE

Notre étude écotoxicologique, nous a permis de déterminer dans des conditions définies par la norme française AFNOR T90-301, la concentration initiale qui, en 24 heures, immobilise 50 % des daphnies mises en expérimentation ; cette concentration dite concentration efficace initiale inhibitrice, est désignée par CE 50-24 h.

L'essai est réalisé en deux étapes :

- Un essai préliminaire qui donne une indication approximative de la CE 50-24 h et sert à déterminer la gamme des concentrations pour l'essai définitif.
- Un essai définitif (dont seuls les résultats sont retenus).

#### V-1-2 Organisme pour essai

Daphnia Magna Strauss, 1820 (Cladocera Crustacea) de troisième génération, obtenue par parthénogenèse dans des conditions d'élevage définies. Ces organismes ont été élevés et récupérés de l'A.N.R.H. (Agence Nationale des Ressources Hydraulique).

#### V-1-3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et notamment :

- Appareil de mesure de l'oxygène dissous.
- Récipients pour essai de matériau chimiquement inerte et de capacité suffisante (par exemple tube à essai 20x200 mm jaugés à 10 ml).

Avant emploi, les récipients pour essai, doivent être soigneusement lavés puis rincés successivement avec de l'eau et le milieu d'essai (voir annexe C).

#### V-1-4 Mode opératoire

Pour chaque série d'essai, on prévoit un tube témoin dans lequel sont introduits 10 ml d'eau de dilution et le même nombre de daphnies que pour les solutions d'essai.

##### . Essai préliminaire

Dans 10 tubes à essai contenant chacun 10 ml de dilution de substance, on place 5 daphnies à l'aide d'une pipette Pasteur.



Après 24 heures d'incubation à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , dans une pièce climatisée on dénombre à l'oeil nu, les daphnies encore mobiles dans les différents tubes à essai. Les daphnies qui sont incapables de se déplacer après une légère agitation du tube, doivent être considérées comme étant immobilisées, même si elles agitent leurs antennes.

### **. Essai définitif**

Dans cet essai, on retient l'intervalle de concentration qui, dans l'essai préliminaire, fait passer le % d'immobilisation de 0 à 100 %.

Pour chaque concentration et pour chaque témoin, on utilise 4 tubes à essai à raison de 5 daphnies par tube comme dans l'essai préliminaire, on maintient les tubes à l'obscurité et à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. A la fin de cette période, on compte dans chaque tube les daphnies encore mobiles. Immédiatement, on mesure le pH dans le tube correspondant à la plus forte concentration.

### **V-1-5 Expression des résultats**

L'exploitation des résultats expérimentaux peut se faire selon deux méthodes :

#### **.Détermination de la CE50-24h à vue :**

On traçant sur graphique semi-logarithmique, l'évolution du pourcentage d'immobilisation en fonction de la concentration, on peut déterminer par extrapolation, la valeur de la concentration correspondant à 50% d'immobilisation.

#### **.Détermination de la CE50-24h par calcul :**

Par une méthode numérique et à partir des points expérimentaux, on peut déterminé ,avec une assez bonne précision , l'équation de la régression linéaire, représentant le pourcentage d'immobilisation en fonction de la concentration .

Cette équation à la forme :

$$y = b.X + a \quad \dots\dots\dots(7)$$

avec :

- y : le pourcentage d'immobilisation ou de mortalité .
- x : concentration de la substance testée.
- r : le coefficient de corrélation.

On définit  $r$  le coefficient de corrélation par la formule :

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{yy}}} \dots\dots\dots(8)$$

La détermination de la **CE50-24h** par cette méthode donne une plus grande précision pour des valeurs de  $r$  proches de '1'.

Les constantes  $a$  et  $b$  sont calculées par les formules :

$$a = Y_{\text{moy}} - b \cdot X_{\text{moy}} \quad (Y_{\text{moy}} \text{ et } X_{\text{moy}} \text{ désignent la moyenne arithmétique de } Y \text{ et de } X \text{ rés.})$$

$$b = S_{xy} / S_{xx}$$

on obtient finalement la valeur de la **CE50-24h** qui es de :  $\frac{50\% - a}{b}$

#### .Calcul d'equitox :

Pour des raisons de commodité on exprime la toxicité en equitox, qui est l'inverse de la **CE50-24h** corrigée .Elle s'exprime par la formule :

$$X = \frac{100\%}{\text{CE50-24h}(\%)_{\text{corrigée}}} \dots\dots\dots(8)$$

Avec :  $\text{CE50-24h}_{\text{corrigée}} = \text{CE50-24h mesurée} \times (C_0 / C_1)$

où

$C_0$  constante égale à 1.2 mg/l

$C_1$  Valeur de la **CE50-24h** déterminée par extrapolation.

Cette unité (équitox ) a l'avantage de varier dans le même sens que la toxicité [25].

#### V-1-6 Validité des résultats

Les résultats sont valables, si les conditions suivantes sont satisfaites:

- a) La teneur en oxygène dissous mesurée en fin d'essai est supérieur à 2 mg/l.
- b) Le pourcentage d'immobilisation observé dans les tubes témoins est inférieur à 10 %
- c) La **CE50-24h** du bichromate de potassium est comprise entre 0.9 mg/l et 1.5 mg/l.

## V-2 Résultats expérimentaux

### V-2-1 Test sur le bichromate de potassium

Le test sur le bichromate de potassium pris à une concentration de 100 mg/l a donné une CE50-24h de 1.21 mg/l.

Cette valeur vérifie bien la norme est comprise entre 0.9 et 1.5 mg/l.

Le tableau N°6 et la figure N° 13, montrent bien ce résultat.

### V-2-2 Cas du NORUST 720

Il faut signaler que ce test a été effectué sur une solution diluée à 1/10000 par rapport à une solution mère de 100 mg/l.

#### a) Détermination de la CE50-24h à vue

D'après le figure N°14, CE50-24h = 0.95%

#### b) Calcul de la CE50-24h par régression linéaire

L'équation de la régression linéaire donne la valeur suivante : Figure N° 14 et tableau N° 7.

$$\text{CE50-24h} = 0.972 \%$$

On trouve :  $r = 0.90$   
 $a = 31.602$   
 $b = 18.937$

Le coefficient de corrélation étant proche de l'unité, on peut affirmer que la CE50-24h obtenue est précise.

#### c) Calcul de la teneur en équitox

CE50-24h corrigée =  $0.95 \times 1.21 = 1.14 \%$   
d'où :  $X = 100/1.14$

$$x = 87.72 \text{ équitox}$$

TABLEAU : N° 6

Résultats des essais de toxicité sur DAPHNIE

BICHROMATE DE SODIUM "K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>"

Essai préliminaire :

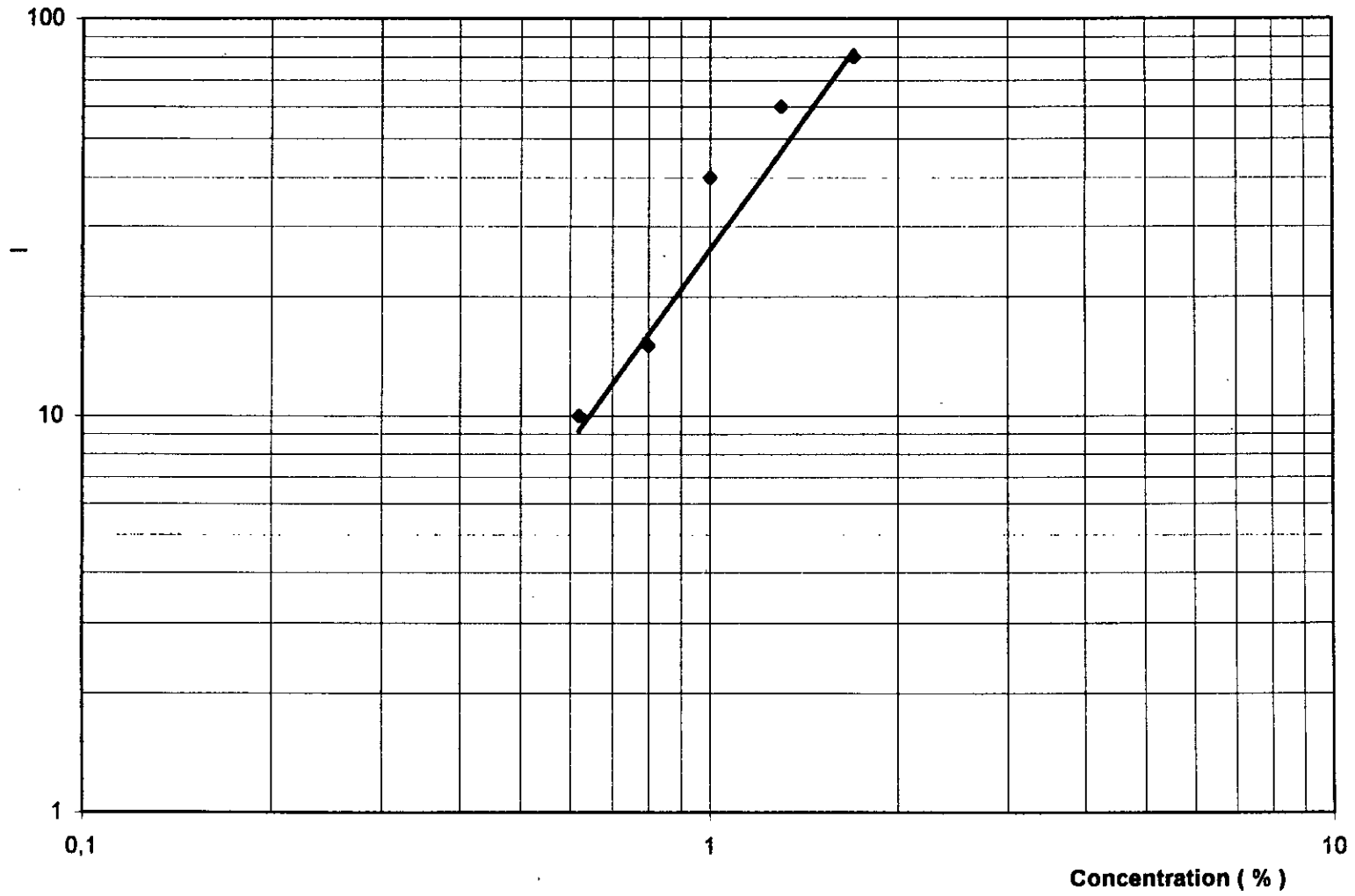
Concentration ( % )	0	0.62	0.8	1	1.3	1.7
Daphnie mobiles	0	10	15	40	60	80

CL50-24h

.....1.21 %

FIGURE N° 13

DETERMINATION DE LA CE50-24h DU BICHROMATE DE SODIUM



**TABLEAU : N° 7**  
**Résultats des essais de toxicité sur *DAPHNIE* NORUST 720**

**Essai préliminaire :**

<b>Concentration (%)</b>	90	37	10	3.7	1	0.37	0.10	0.037	0.01
<b>Daphnie mobiles</b>	0	0	0	0	2	5	5	5	4

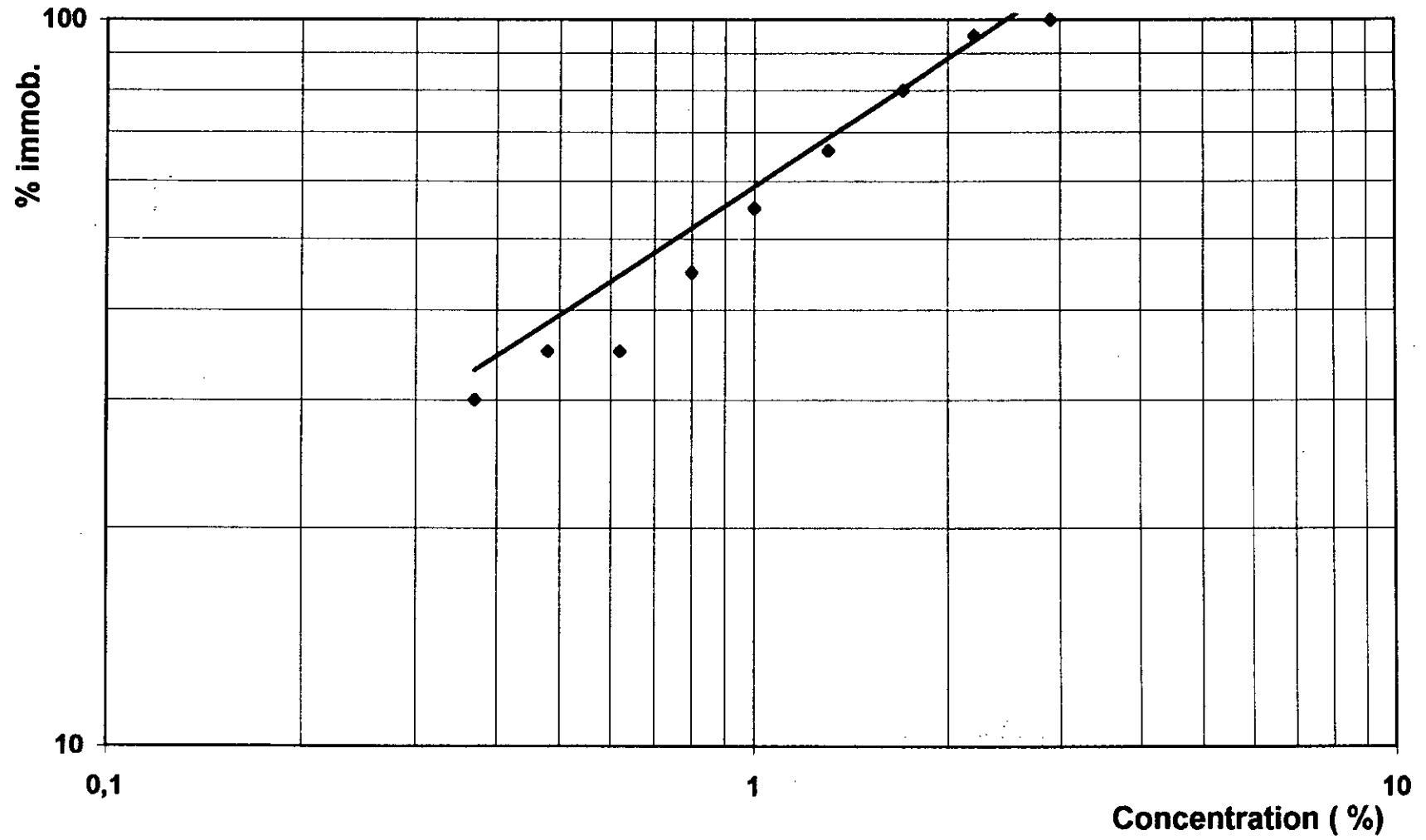
**Essai définitif :**

Concentration (%)	Daphnies mobiles par tubes				T	P
	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>		
4.8	0	0	0	0	0	100
3.7	0	0	0	0	0	100
2.9	0	0	0	0	0	95
2.2	2	0	1	0	1	90
1.7	1	1	4	0	4	85
1.3	1	2	1	3	7	55
1	4	2	2	1	9	25
0.8	4	2	4	1	11	15
0.62	4	3	4	2	13	15
0.48	3	4	3	3	13	
0.37	5	3	4	2	14	
0.29	5	3	5	3	16	0

% d'immobilisation du témoin ..... **10%**  
 pH ..... **8.19**  
 CL50-24h ..... **0.97%**

FIGURE N° 14

DETERMINATION DE LA CE50-24h NORUST 720



**V-2-3 Cas du CHIMEC 1038**

Une dilution de 1/1000 a été réalisée pour éviter la mort immédiate des DAPHNIE.

**a) Détermination de la CE50-24h à vue**

D'après le tableau N°8 et le graphe illustré en figure N° 15 on obtient

$$\text{CE50-24h} = 0.40 \%$$

**b) Calcul de la CE50-24h par régression linéaire**

La CE50-24h par la régression linéaire donne la valeur : CE50-24h = 0.48 %.

$$\begin{aligned} \text{avec : } & r = 0.98 \\ & a = 5.279 \\ & b = 14.489 \end{aligned}$$

Le coefficient de corrélation, étant proche de l'unité, on peut affirmer que la CE50-24h obtenue est précise.

**c) Calcul de la teneur en équitox**

$$\text{CE50-24h corrigée} = 0.40 \times 1.2/1 = 0.48 \%$$

$$\text{d'où } X = 100/0.48$$

$$X = 208.33 \text{ équitox}$$

**V-2-4 Cas du CHIMEC 3277****a) Détermination de la CE50-24h à vue**

D'après le tableau N°9 et le graphe en figure N°16, on tire : CE50-24h = 3.54 %

**b) Calcul de la CE50-24h par régression linéaire**

La CE50-24h calculée par la régression linéaire donne la valeur :

$$\text{CE50-24h} = 3.49 \%$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } & r = 0.87 \\ & a = 9.281 \\ & b = 11.655 \end{aligned}$$

Le coefficient de corrélation étant proche de l'unité, on peut affirmer que la CE50-24h obtenue est précise.



**TABLEAU : N° 8**  
**Résultats des essais de toxicité sur *DAPHNIE* CHIMEC 1038**

**Essai préliminaire :**

<b>Concentration (%)</b>	90	37	10	3.7	1.0	0.37	0.1	0.037	0.01
<b>Daphnie mobiles</b>	0	0	0	0	0	5	4	4	5

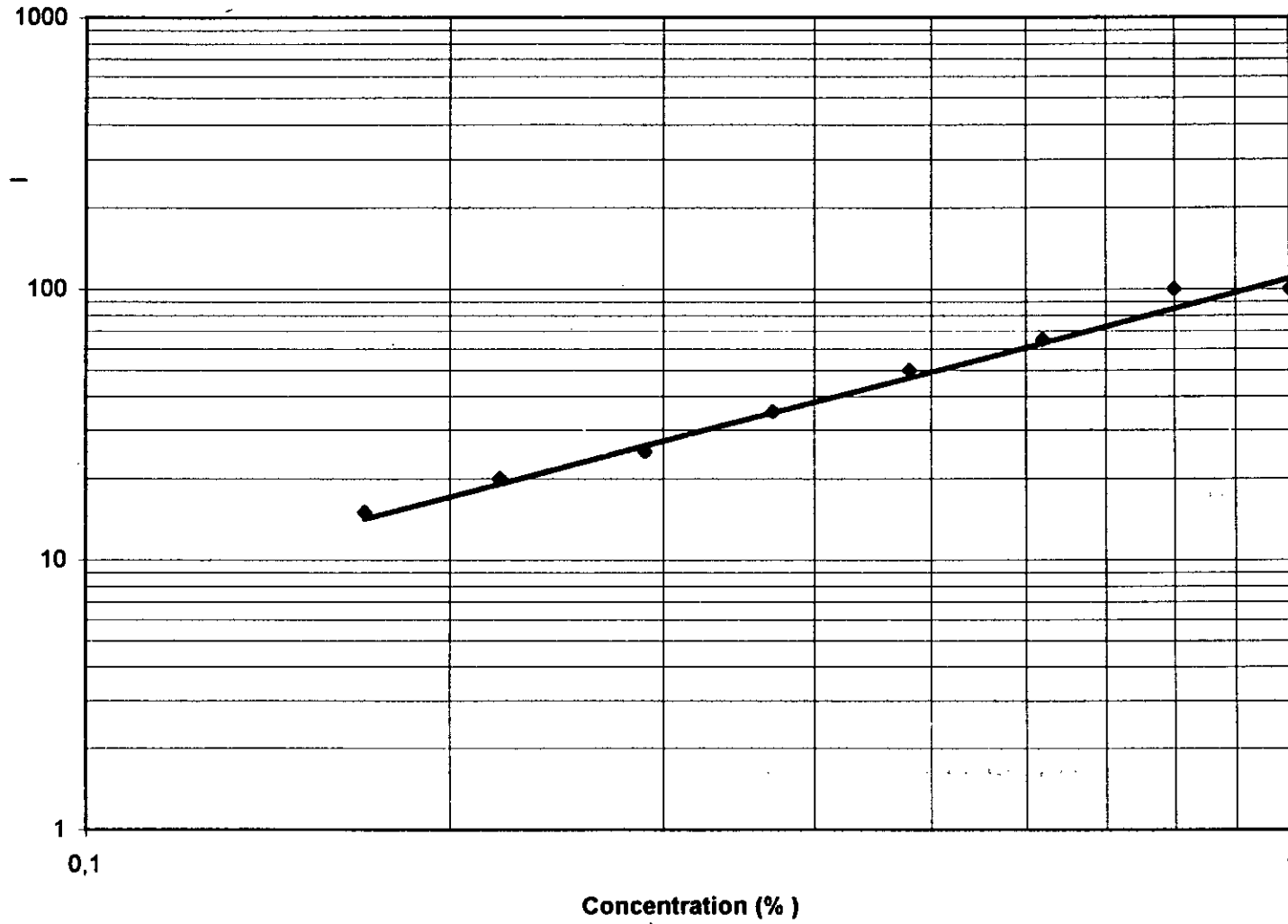
**Essai définitif :**

Concentration (%)	Daphnies mobiles par tubes				T	P
	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>		
1	0	0	0	0	0	100
0.8	0	0	0	0	0	100
0.62	2	1	2	2	7	65
0.48	3	2	3	2	10	50
0.37	3	2	4	4	13	35
0.29	4	4	4	3	16	25
0.22	3	4	5	4	16	20
0.17	5	4	4	4	12	15

% d'immobilisation du témoin ..... **5 %**  
 pH ..... **7.92**  
 CL50-24h ..... **0.49 %**

FIGURE N ° 15

DETERMINATION DE LA CE50-24h CHIMEC 1038



**TABLEAU : N° 9**  
**Résultats des essais de toxicité sur *DAPHNIE* CHIMEC 3277**

**Essai préliminaire :**

<b>Concentration (%)</b>	90	37	10	3.7	1.0	0.37	0.1	0.037	0.01
<b>Daphnies mobiles</b>	0	0	0	4	5	5	5	5	4

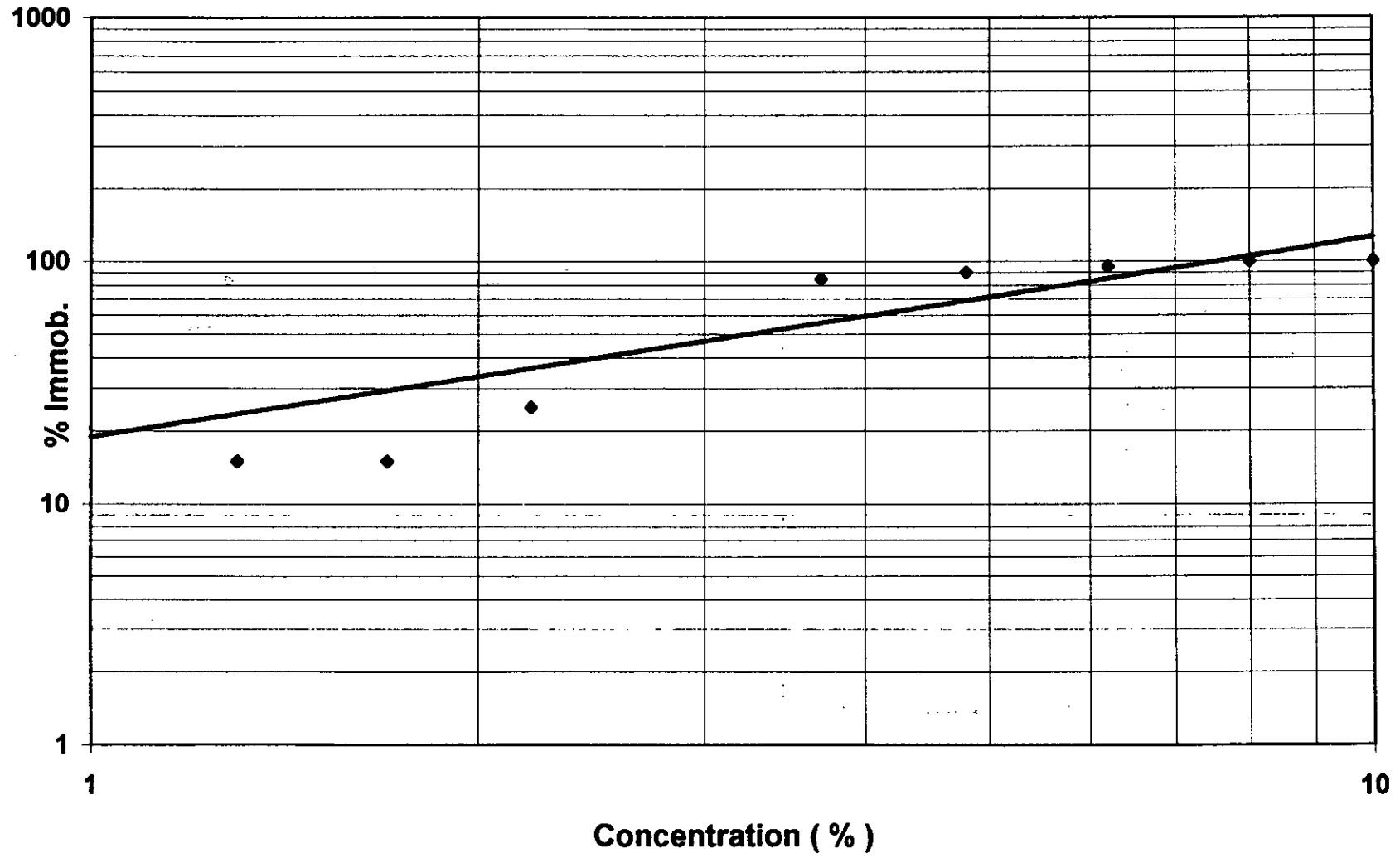
**Essai définitif :**

Concentration (%)	Daphnies mobiles par tubes				T	P
	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>		
10	0	0	0	0	0	100
8	0	0	0	0	0	100
6.2	0	0	0	1	1	95
4.8	2	0	0	0	2	90
3.7	1	1	0	1	3	85
2.9	2	2	3	2	9	55
2.2	4	5	3	3	15	25
1.7	5	4	4	4	17	15
1.3	5	4	4	4	17	15
1	5	5	5	5	20	0

% d'immobilisation du témoin ..... **5 %**  
 pH ..... **8.27**  
 CL50-24h ..... **3.49 %**

FIGURE N ° 16

DETERMINATION DE LA CE50- 24h CHIMEC 3277



**c) Calcul de la teneur en équitox**

$$\text{CE50-24h corrigée} = 3.54 \times 1.2/l = 4.248 \%$$

$$\text{d'où } X = 100/4.248$$

$$X = 23.54 \text{ équitox}$$

**V-3 Interprétation**

Dès la mise en contact avec l'échantillon à tester, les daphnies montraient un comportement anormal, qui se traduit par des mouvements violents et désordonnés ainsi que des sauts tentant de sortir du milieu.

Dans le cas du NORUST 720 et le CHIMEC 1038 ; l'introduction de la solution sans dilution mener à la mort immédiate des DAPHNIE Dans leurs dernières heures de survie, les mouvements des daphnies se ralentissent, elles ne réagissaient que lorsqu'on donnait des petits coups sur la paroi externe du tube à essai. Enfin, elles se tournaient sur le dos pour s'immobiliser irréversiblement.

En comparant les valeur des equitox et en tenant compte des dilution effectuer on peut conclure sur la toxicité des différent produit ,ainsi le NORUST est considère comme hypertoxique . même conclusion pour le CHIMEC 1038 ,mais avec un degré moindre .

Par contre le CHIMEC 3277 , est considère comme moyennement toxique (mesotoxique).

Les CE50-24h obtenues lors de ces essais montrent ainsi, le degré de toxicité des produits de traitement dans l'industrie pétrolière et ne font que confirmer l'ampleur et le gravité de la pollution due aux rejets industriels.

Nous présentant dans le tableau N° 10 une comparaison de la toxicité de ces composés à celles d'effluent industriels toxiques et d'effluents urbains non toxiques [26].

Par ailleurs l'application de ce test sur la boue à l'huile n'a pas été réalisé, cela est du en fait à l'insolubilité de la boue dans l'eau de dilution utilisée dans ce protocole expérimentale.

Toute fois la détermination de la toxicité sur la boue peut être effectuée par d'autres tests plus élaborés.

Composés	Concentration de la solution	Toxicité	
		DL50-24h	equitox
NORUST 720	0.01mg/l	0.972%	87.72
CHIMEC 1038	0.1 mg/l	0.48%	208.33
CHIMEC 3277	100mg/l	3.42%	23.54
$K_2Cr_2O_7$	100mg/l	1.2%	833
Effluent de tannage de tannerie riche en $S^{2-}$	-	0.167%	598.8
Collecteur principale de la zone industrielle de ROUIBA REGAIA	-	13.42%	7.45
Effluent urbain	-	46.36%	2.15

**Tableau N° 10** Comparaison du pouvoir toxique de certains composés et effluents [26]

#### **V-4 Conclusion relative à la Deuxième partie**

L'examen des résultats de la biodégradabilité et des tests de toxicité, montre que le **NORUST 720** est le produit le plus toxique il présente un taux de biodégradabilité et une CE50-24h faible en comparaison avec les autres produits. Ce constat était prévisible du fait de la composition de ce produit.

Pour les deux **CHIMEC** on a trouvé des taux de dégradabilité relativement identiques contrairement à la teneur en **CE50-24h**, ceci peut être expliqué par le fait que le **CHIMEC 1038** agit sur les daphnies d'une façon plus toxique que le **CHIMEC 3277**.

On conclut alors que les bactéries présentent dans ce cas une résistance qui leur permet de s'adapter aux caractères toxiques.

Pour ce qui concerne la boue à l'huile les essais ont montré que cette substance est biodégradable dans les conditions de l'essai.

**CONCLUSION  
&  
RECOMMENDATIONS**



## Conclusion et recommandations

Notre travail a consisté à l'étude, en un premier temps, de la biodégradabilité des produits de traitement dans l'industrie pétrolière, en second lieu, leur toxicité vis à vis des daphnies.

Il existe plusieurs méthodes d'essai, permettant d'évaluer la biodégradabilité de produits chimiques en milieu aqueux en aérobiose nous citons entre autres la méthode manométrique et la méthode de dilution. Pour choisir la méthode la mieux appropriée, il est essentiel de disposer d'information, concernant la solubilité, la pression de vapeur et les caractéristiques d'adsorption de la substance à étudier.

Ces méthodes sont applicables aux substances organiques d'essai qui peuvent être dissoutes dans l'eau à des concentrations de 100 mg/l pourvu qu'elles ne soient ni volatiles, ni adsorbables.

Toutefois, pour les composés peu dégradables et de faible DThO on peut utiliser des concentrations comprises entre 5 et 10 mg/l.

Il existe deux méthodes de calcul du pourcentage de biodégradabilité, la première tient compte de la DCO du produit (méthode utilisée dans notre cas) la seconde dépend de la DThO du composé. Cette dernière est recommandée particulièrement pour les produits dont la formulation est connue.

Dans ce cas les produits contenant de l'azote peuvent affecter la consommation d'oxygène en raison de la nitrification.

Les erreurs commises ne tenant pas compte de la nitrification lors de la détermination de la biodégradabilité par mesure de la consommation d'oxygène sont mineures (inférieures à 5 %) lorsque les substances à étudier ne contiennent pas d'azote, même si l'oxygène de l'azote nitrate dans le milieu se produit occasionnellement dans les récipients d'essai ainsi que dans les essais à blanc. Par contre, des erreurs importantes peuvent se produire, avec les substances qui contiennent de l'azote.

Dans notre cas, les produits utilisés sont de formulation inconnue (raison commerciale), la boue de forage et l'inhibiteur de dépôts ne contiennent pas d'azote (voir composition) donc il n'a pas été nécessaire d'effectuer un calcul correctif. Cependant bien que Le NORUST 720 et le CHIMEC 1038 soient à base d'amines le calcul de la  $DThO_{NO_2}$  la  $DThO_{NO_3}$  nécessaire au calcul d'erreur, reste difficile vu que la formule totale de ces deux produits nous est inaccessible.

La détermination du taux de nitrate pour l'observation d'un quelconque phénomène de Nitrification en début et en fin d'essai (par colorimétrie) a été difficile, vu l'interaction des éléments masquants.

A la lumière des résultats obtenus, nous constatons que la BOUE A HUILE présente un taux de biodégradation plus important par rapport aux autres produits ; la connaissance de la composition chimique des produits nous étant inconnue, ceci nous freine quant à l'identification du produit de base qui peut être toxique vis à vis du milieu récepteur dans le milieu expérimental et par conséquent de la flore totale responsable de la dégradation des produits qui nous intéressent.

Le test daphnie appliqué aux produits indique une forte toxicité de ces derniers, ce qui est tout à fait compatible avec leurs compositions chimiques à savoir le CHIMEC 1038 et le NORUST 720 , est composé d'amine cet élément a un pouvoir bactéricide, élément très toxique, reconnu dans la bibliographie ; pour la boue sont insolubilité nous a empêché de réaliser le test de toxicité.

Des essais de toxicité peuvent être réalisés sur d'autres espèces aquatiques telles que le *Brachydanio rerio* Hamilton - Buchanan, nommé poisson zèbre, pour mieux apprécier le degré de toxicité de ces produits utilisés dans le traitement pour la production d'hydrocarbures.

## BIBLIOGRAPHIE

1. CECA-PROCHINOR Industrie pétrolière  
SA : Devision produits chimique pétroliers. 1975 .
2. Les inhibiteurs de corrosion. C-R-D/ SONATRACH-CALCOR,  
17mai1995.
3. Dominique-Paul Lonchay-NL Treating Chemicals  
ariod- petroleum Service - Département des traitements chimiques  
NL. Exposé sur les problèmes de corrosion, bactérie, tartre  
émulsion, paraffines, rencontre sur les champs pétroliers.  
Octobre 1980.
4. Les fluides de forage : Publication de l'institut français du pétrole.
5. J.L. LUMMUS et J.J. AZAR : Drilling fluids optimization. Edition  
Pennwell , 1986 .
6. Industrie pétrolière CECA/PROCHINOR , 1975.
7. M. BOUSAKHI :Contribution à l'étude des eaux résiduaires. PFE  
ENP ALGER ,1986.
8. J .R VAILLANT : Protection de la qualité des eaux et maîtrise de  
la pollution, contrôle de déversement d'eau polluée. EYROLLES,  
Paris 1973
9. S. JAKANOVIC et J. URAPEAU : Manuel de microbiologie, OMS,  
Genève 1979
10. Y. DOMMERGUES et F. MANGENOT : Ecologie microbienne du  
sol, ed. MASSON, Paris 1970.
11. J. BONTOUX : Introduction à l'étude de l'eau douces, 2<sup>ème</sup> Ed ;1993
12. Techniques et sciences municipales : Supplément Cast 68. 1- 23,  
Caractérisation des boue résiduaires TSM N°1 , 1976.
13. Techniques et sciences municipales : R. CABRIDENC et P.  
LUNDAHL: Les tests de toxicité sur les poisson (TSM) N°6 ; 1974
14. P. PESSON : Pollution des eaux résiduaires. Incidences sur les  
biocénoses aquatiques: 2<sup>ème</sup> édition GAUTHIER VILLARS 1980

15. R. CABRIDENC et LUNDAHL : Intérêts et limites d'un test daphnie pour l'étude des nuisances de polluants vis-à-vis de l'environnement. I.S.M.6.3405 , 1974
16. H. BOUSSEBOUA : Contribution à l'étude de la toxicité des métaux lourds des rejets industriels sur la flore bactérienne des oueds Bouaroua et boussalem. Thèse de magistère en biologie appliquée. Institut des sciences biologiques - Sétif.
17. H. BABICH et G. STOZZY : Applications : Environnement et microbiologie 1978.
18. F. RAMADE : Ecotoxicologie, Ed MASSON 1977.
19. MARJORIE ROUX : Analyse biologiques de l'eau Association française pour l'étude des eaux.
20. ANDERSON, B. G : The toxicity thersholds of various substances found in industrial wastes as determined by the use of DAPHNIA MAGNA . Swage works journal , 1944 .
21. P. LUNDAHL : Etude de la toxicité des effluents au moyen d'un test daphnie. Ed IRCHA : Vert - le petit.
22. Contribution à l'écologie des cladocères.  
Supplément XXV , 1939
23. AKLI SFIA : Etude de la structure verticale de la communauté zooplanctonique du lac de REGHAIA, mémoire en vue de l'obtention du diplôme d'études supérieures en biologie. Option : Zoosystematique « Ecologie animale » . U.S.T.H.B. 1988.
24. Journal officiel des communauté européennes ISSN 0378.7060 L 383 A du 29 Décembre 1992.
25. DEGREMONT : Memento technique de l'eau. Tome 1 , 9<sup>ème</sup> Ed. 1989
26. R. KERBACHI, F.G. BRIERE et al, La toxicité des eaux usées industrielle : le cas de la tannerie magisserie de ROUIBA ALGERIE , sciences et techniques de l'eau, Vol 26, N° 4, pp. 265-269, 1993.

# **ANNEXES**

## ANNEXE A

### SOLUTION MINERALE

#### **Solution A**

Monopotassium dihydrogène orthophosphate	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	8.50 g
Dipotassium monohydrogène orthophosphate	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	21.75 g
Disodium monohydrogène orthophosphate dihydrate	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.40 g
Chlorure d'ammonium		

Dissoudre dans de l'eau distillée et compléter à un litre.  
Le pH de la solution doit être de 7.4

#### **Solution B**

Chlorure de calcium, anhydre	$\text{CaCl}_2$	27.50 g
Chlorure de calcium, déshydraté	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.42 g

Dissoudre dans de l'eau distillée et compléter à un litre.

#### **Solution C**

Magnésium sulfate heptahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22.50 g
--------------------------------	---	---------

Dissoudre dans de l'eau distillée et ramener à un litre.

#### **Solution D**

{ Chlorure de Fer (III) hexahydrate	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.25 g
-------------------------------------	---	--------

Dissoudre dans de l'eau distillée et ramener à un litre.

Mélanger 10 ml de la solution (a) avec 800 ml d'eau distillée ajouter 1 ml de chacune des solutions (b), (c) et ramener à 1 Litre avec de l'eau de dilution qui est l'eau distillée.

## ANNEXE B

### C-1. Principe:

Dans des conditions définies , certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de bichromate de potassium en milieu acide et en présence de sulfate de mercure . l'excès de bichromate de potassium sera ensuite dose par une solution de sel de mohr.

### C-2. Réactifs à préparer:

- \* Eau distillée fraîchement préparée.
- \* Sulfate de mercure cristallisé.
- \* Solution de sulfates d'argent:

Sulfate d'argent cristallisé	6.6 g
Acide sulfurique ( d = 1.84 )	1000 ml
- ◆ Solution de sulfate de fer et d'ammonium 0.25 N:

Sulfate de fer et d'ammonium	98 g
Acide sulfurique ( d=1.84 )	20 ml
Eau distillée	1000 ml

Le titre de cette solution doit être vérifiée chaque jour.
- ◆ Solution de bichromate de potassium 0.25 N

Bichromate de potassium	12.2588 g
( séché 2 heure à 110°C )	
Eau distillée	1000 ml
- ◆ Solution de ferroïne:

Phenonthroline	1.485 g
Sulfate de fer	0.695 g
Eau distillée	100 ml

Dissoudre la Phenonthroline et le sulfate de fer dans de l'eau distillée et compléter le volume.

Il est toute fois préférable d'utiliser une solution provenant du commerce.

### C-3. Mode opératoire:

Introduire 10 ml d'échantillon à analyser dans un ballon de 100 ml. Ajouter 0.2 g de sulfate de mercure cristallisé et 1 ml de solution d'acide sulfurique de sulfate d'argent, chauffer si nécessaire , jusqu'à dissolution parfaite.

Ajouter 5 ml de solution de bichromate de potassium 0.25 N puis 14 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent.

Porter à ébullition pendant 2 heure sous refroidissement à reflux. Laisser refroidir, diluer à 70 ml avec de l'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de solution de ferroïne.

Déterminer la quantité nécessaire de solution de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage au rouge violacé. Procéder au x memes opérations sur 10 ml d'eau distillée.

La D.C.O. est exprimée en millirame par litre d'oxygene par litre , par la formule:

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

où :

$V_0$  : Volume de sulfate de fer et d'amonium nécessaire au dosage de l'échantillon ( ml ).

$V_1$  : Volume de sulfate de fer et d'amonium nécessaire au dosage de l'essai à blanc ( ml ).

T : Titre de la solution de fer et d'amonium.

V : Volume de la prise d'essai.



## ANNEXE C

### 1. Milieu d'essai (eau de dilution) pour daphnie

Préparer le milieu d'essai à partir de quantités définies de réactifs de pureté analytique. Dissoudre ces réactifs dans de l'eau distillée dans un appareil en verre.

#### Solutions mères

1. Chlorure de calcium dihydraté dissoudre dans de l'eau, compléter à un litre.	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.76 g
2. Sulfate de magnésium heptahydraté dissoudre dans de l'eau, compléter à un litre.	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.93 g
3. Hydrogénocarbonate de sodium dissoudre dans de l'eau, compléter à un litre.	$\text{NaHCO}_3$	2.59 g
4. Chlorure de potassium dissoudre dans de l'eau, compléter à un litre.	KCl	0.23 g

#### Eau de dilution reconstituée :

- Mélanger 25 ml de chacune des quatre solutions mères et compléter à 1 Litre avec de l'eau.
- Aérer jusqu'à saturation en oxygène dissous.
- Le pH doit être de  $7.8 \pm 0.2$
- Si nécessaire, ajuster le pH avec NaOH (hydroxyde de sodium) ou HCl (acide chlorhydrique).
- L'eau de dilution ainsi préparée est laissée au repos pendant environ 12 heures à 20°C et ne doit pas être aérée ultérieurement.