

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

26x

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

Contribution à l'analyse et aux
traitements des effluents de
la tannerie-mégisserie de
Rouiba-Reghaïa.

Proposé par :

Pr A. AMAMRIA

Etudié par :

Mlle BOUYOUCEF Leila

Mlle HABOUCHE Diana

Dirigé par :

Pr A. AMAMRIA

PROMOTION : Juin 1990



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : G. ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue De L'Obtention Du Diplome D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

Contribution à L'analyse Et
Aux Traitements Des Effluents
De La Tannerie...Mégisserie
De Kouiba...Réghaïa

Proposé par :
Pr.A.AMAMRIA

Etudié par :
Mlle.BOUYOUCEF LEILA
Mlle.HABOUCHE DIANA

Dirigé par :
Pr.A.AMAMRIA

PROMOTION : JUIN 1990

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE POLYTECHNIQUE D'ALGER

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENSION DU DIPLOME

D'INGENIEUR D'ETAT

THEME

CONTRIBUTION A L'ANALYSE ET AUX TRAITEMENTS DES

EFFLUENTS DE LA TANNERIE-MEGISSERIE DE ROUIBA-REGHAIA

Presente par:

Promoteur:

Melle BOUYOUCEF LEILA

Mr A. AMAMRIA

Melle HABOUCHE DIANA

Soutenue le 30 juin 1990 devant le jury:

Mr KERBACHIPresident

Mr A. MELLAHMembre

M L. KITOUSMembre

Mr NAIT-CHERIFInvite

ملخص

إن دراستنا هذه تدخل في إطار المساهمة في تحليل وتطهير المياه الملوثة التابعة لمؤسسة صناعة الجلود بولاية - رغاية ، هذا التحليل فيزيوكيميائي لمياه المجمع الرئيسي، ودراسة التحلل الحيوي لمياه عمليات إزالة المواد السامة واسترجاع اللطال العطوي بمختبر تطهير مياه

RESUME

Notre étude consiste en une contribution à l'analyse et aux traitements des eaux résiduaires de la tannerie-mégisserie de Rouiba-Réghaia et ce par analyse physico-chimique de l'exutoire, étude de la biodégradabilité des effluents de l'opération de dégraissage et, la récupération du solvant organique en effectuant une distillation par entrainement à la vapeur.

ABSTRACT

Our study consist to contribution an analysis and treatments residuary waters from tawing-tannery Rouiba-réghaia, and this analysis physico-chimic the effluent of exutory, study of biodegradability effluent operation scouring and recovey an organic solvent by effected a distillation by entrainment to vapour.

DEDICACES

Je dedie ce modeste travail:

- A la mémoire de mon père.
- A ma tendre grand-mère.
- A ma mère.
- A mes frères et ma soeur.
- A tous ceux que j'aime.

B. LEILA

- A la mémoire de ma grand-mère Zina.
- A mes chers parents.
- A mes frères et soeurs.
- A Athmane.
- A Fatiha Kaci et Lila Hachi.
- A tous ceux que j'aime.

Je dedie ce modeste travail.

H. Diana

REMERCIEMENTS



Avant de présenter ce mémoire nous tenons à remercier notre promoteur, monsieur le professeur A. AMAMRIA pour avoir proposé un sujet intéressant.

Nous remercions monsieur A. MELLAH, attaché de recherche au H.C.R., responsable du laboratoire d'analyse, pour son soutien moral et son aide précieuse durant toute la durée de ce travail. Qu'il trouve ici notre profonde gratitude

Nous exprimons également nos vifs remerciements à:

. Monsieur NAIT-CHERIF, responsable du laboratoire de l'EPEAL de Kouba pour nous avoir permis de manipuler au sein de son laboratoire, ainsi que tout le personnel en particulier monsieur A. MECHTAOUI.

. Monsieur le directeur de la raffinerie d'Alger pour nous avoir autorisées à effectuer la distillation au sein du laboratoire de l'unité, ainsi que monsieur BOUDKANE pour sa collaboration.

. Madame GUILATRI Samia née CHALA, cadre à l'EDIL d'Alger pour son aide précieuse.

. Monsieur BENHAMDU Mahfoud pour son aide et sa sympathie.

. Tout le personnel de l'unité de tannerie-mégisserie de Rouiba pour l'accueil et la compréhension manifestée.

Enfin qu'il nous soit permis de transmettre toute notre reconnaissance à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

NOTATIONS

- ASTM: American Society for Testing Materials
CA: carbones présents dans les éléments aromatiques.
CN : carbones présents dans les éléments naphthéniques.
COT: carbone organique total.
CP : carbones présents dans les éléments paraffiniques.
CPG: chromatographie en phase gazeuse.
d: densité.
DBOS: demande biochimique en oxygène pendant 5 jours.
DO: densité optique.
E: Erlen.
Fig : figure.
h : heure.
IR : infrarouge.
j : jour.
Kg : kilogramme.
m³ : mètre cube.
MES : matière en suspension.
ml : millilitre.
mn : minute.
MVS : matière volatile en suspension.
nD : indice de réfraction.
NTK : azote total kjedahl.
PA : point d'aniline.
s : seconde.
T : température.
t : temps.
vol (%): pourcentage volumique.
VP: volume des pertes.
VR: volume du résidu (ml).
Vr,t: volume de récupération totale (ml).

ANNEXES

	Page
Annexe 1: Determination des MES et MVS.....	93
Annexe 2: determination de la DBO5.....	93
Annexe 3: Determination de la DCO.....	104
Annexe 4 : Dosage des chlorures	105
Annexe 5: Dosage des sulfures.....	106
Annexe 6: Dosage des NTK.....	108
Annexe 7: Dosage des nitrates.....	109
Annexe 8: Dosage des NH ₄ ⁺	113
Annexe 9: Dosage des phosphates.....	115
Annexe 10: Dosage du chrome.....	116
Annexe 11: Dosage des tannins et lignines.....	117
Annexe 12: Dosage des huiles et les graisses.....	120
Annexe 13: Dosage du carbone organique total des boues biologiques.....	121
Annexe 14: Spectroscopie infra-rouge (IR).....	124
Annexe 15: Chromatographie en phase gazeuse (CPG)....	130

LISTE DES FIGURES

Fig.IV.1 : diagramme de fabrication ovins (mèssagerie de Rouiba)_____	17
Fig.V.1 : évolution de la toxicité du chrome VI en fonction de la dureté de l'eau. _____	23
Fig.V.2 : oxydation progressive des composés azotés dans le milieu naturel. _____	25
Fig.VIII.1:distillation à la vapeur avec un seul ballon de production de la vapeur d'eau. _____	41
Fig.VIII.2:appareillage de la distillation ASTM. _____	42
Fig.X.1 : courbe de DBO5 au niveau du point A. _____	94
Fig.X.2 : teneur relative aux différentes formes d'azote. _____	54
Fig.X.3 : spectre d'autoanalyseur des nitrates. _____	112
Fig.X.4 : courbe d'étalonnage DO=f(mg de tannins). _____	119
Fig.X.5 : courbe ASTM du solvant dégraissant. _____	58
Fig.X.6: courbe de DBO5 au niveau du point B. _____	95
Fig.X.7: courbe d'étalonnage DO=f(g de glucose). _____	123
Fig.X.8: courbes de DBO5 des erlens 1,2 et 3 à t=0j. _____	96
Fig.X.9: courbes de DBO5 des erlens 1,2 et 3 à t=3j. _____	97
Fig.X.10: courbes de DBO5 des erlens 1,2 et 3 à t=5j. _____	98
Fig.X.11: courbes de DBO5 des erlens 1,2 et 3 à t=7j. _____	99
Fig.X.12: courbes de DBO5 des erlens 1,2 et 3 à t=12j. _____	100
Fig.X.13: courbes de DBO5 des erlens 1,2 et 3 à t=15j. _____	101
Fig.X.14: courbes de DBO5 des erlens 1,2 et 3 à t=20j. _____	102
Fig.X.15: courbe ASTM du solvant récupéré 2. _____	46
Fig.X.16: courbe ASTM du solvant récupéré 3. _____	77
Fig.X.17: courbe ASTM du solvant récupéré 4. _____	78
Fig.X.18: courbe ASTM du solvant récupéré 5. _____	79
Fig.X.19: courbe ASTM du solvant récupéré 6. _____	80
Fig.X.20: courbe ASTM du solvant récupéré 7. _____	81
Fig.X.21: courbe ASTM du solvant récupéré 8. _____	82
Fig.X.22: spectre IR du Kérosène dégraissant. _____	125
Fig.X.23 : spectre IR du Kérosène des flacons 2 et 3. _____	126
Fig.X.24 : spectre IR du Kérosène des flacons 4 et 5. _____	127
Fig.X.25 : spectre IR du Kérosène des flacons 6 et 8. _____	128
Fig.X.26 : spectre IR du Kérosène du flacon 7. _____	129
Fig.X.27 : chromatogramme du Kérosène dégraissant. _____	131
Fig.X.28 : chromatogramme du Kérosène du flacon 2. _____	133
Fig.X.29 : chromatogramme du Kérosène du flacon 3. _____	134
Fig.X.30 : chromatogramme du Kérosène du flacon 4. _____	135

Fig.X.31 :chromatogramme du Kérosène du flacon 5.	136
Fig.X.32 :chromatogramme du Kérosène du flacon 6.	138
Fig.X.33 :chromatogramme du Kérosène du flacon 7.	140
Fig.X.34 :chromatogramme du Kérosène du flacon 8.	141
Fig.XI.1:procédé de récupération et recyclage du solvant Kérosène.	87
Fig.XI.2:schéma de traitement des eaux.	88
Fig.X.35 : Chromatogramme de l'eau condensée	143

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.1:réactifs et quantités utilisées par tonne de peaux.	45
Tableau IV.2:déchets solides et liquides générés au cours de la transformation de la peau en cuir. — — — — —	46
Tableau V.1:paramètres de pollution associée à une fabrication bovin-tannage au chrome. — — — — —	24
Tableau VI.1:caractéristiques du Kérosène JETA1. — — — — —	28
Tableau X.1:normes des rejets. — — — — —	51
Tableau X.2:résultats des analyses au niveau du point A. — — — — —	52
Tableau X.3:résultats de la distillation ASTM du solvant dégraissant. — — — — —	56
Tableau X.4:résultats des analyses au niveau du point B. — — — — —	59
Tableau X.5:variation de la DO au cours du test de biodégradabilité. — — — — —	63
Tableau X.6:correspondance des DO en mg de COT présents dans les bojes biologiques. — — — — —	63
Tableau X.7:résultats des analyses de DBO5 au cours du test de biodégradabilité. — — — — —	65
Tableau X.8:résultats des analyses de DCO au cours du test de biodégradabilité. — — — — —	66
Tableau X.9:variation du rapport DBO5m/DCOm au cours du test de biodégradabilité. — — — — —	103
Tableau X.10:paramètres polluants au cours de la décantation. — — — — —	68
Tableau X.11:résultats de la décantation. — — — — —	69
Tableau X.12:résultats de la distillation à la vapeur. — — — — —	70
Tableau X.13:résultats de l'ASTM des flacons 2,3,4 et 5. — — — — —	71
Tableau X.14:résultats de l'ASTM des flacons 6,7 et 8. — — — — —	72
Tableau X.15:caractéristiques des solvants récupérés. — — — — —	72
Tableau X.16:résultats d'analyse de l'eau condensée. — — — — —	75

AVANT PROPOS



Parmi les ressources naturelles, l'eau, par sa mobilité exceptionnelle, occupe une place à part. Elle se situe à égale distance entre le règne inanimé et le règne vivant. Sans elle, toute vie cesse. Et c'est elle, d'autre part, qui fut baptisée: le minerai le plus précieux de l'Afrique.

Jamais encore l'homme n'a disposé d'autant de moyens pour approfondir sa connaissance du monde, agir sur le milieu qui l'entoure et tenter d'améliorer ses conditions de vie. Pourtant, l'angoisse le saisit quand il découvre l'ampleur croissant des nuisances qui empoisonnent la vie moderne. Parmi ces nuisances, qu'il s'agisse du bruit, de la pollution de l'air ou de celle des eaux, cette dernière est peut être la plus insidieuse, la plus subtile dans le cas d'une micropollution et la plus difficile à combattre.

I. INTRODUCTION	1
II. POSITION DU PROBLEME ET OBJET DE L'ETUDE	2
III. NOTIONS GENERALES SUR L'INDUSTRIE DU CUIR	3
1. La tannerie	3
2. La mégisserie	3
3. Les tannins	3
3.1. Les tannins végétaux.....	3
3.2. Les tannins minéraux.....	3
4. L'eau en tannerie	4
5. Origine des eaux résiduaires.....	4
6. Composition et caractéristiques des eaux résiduaires	5
IV. PRESENTATION ET FONCTIONNEMENT DE L'ENTREPRISE (TANNERIE-MEGISSERIE DE REGHATA).....	6
1. Introduction.....	6
2. Origine et historique de l'entreprise.....	6
3. Création et mission	7
4. Patrimoine	7
5. Unité mégisserie de Rouiba.....	7
5.1. Situation de l'unité	8
5.2. Production nominale	9
5.3. Alimentation en eau	9
5.4. Réseau d'assainissement.....	9
5.5. Procédé de fabrication	10
5.5.1. Travail de rivière.....	10
5.5.2. Le tannage.....	12
5.5.3. Le corroyage-finissage.....	13
5.6. Quantités de produits utilisés au cours du processus de fabrication	14

V. POLLUTION ENGENDREE PAR UNE TANNERIE-MEGISSERIE	18
1. La toxicité des produits utilisés pour la fabrication du cuir	18
2. Principaux facteurs de la toxicité des effluents des industries du cuir.....	18
2.1. Paramètres physiques	18
2.1.1. PH	18
2.1.2. Température.....	19
2.1.3. Matières en suspension et décantables ...	19
2.2. Paramètres chimiques	20
2.2.1. Matières dites oxydables	20
2.2.2. Eléments ou composés spécifiques dits toxiques	21
2.3. Paramètres bactériologiques	22
VI. RÔLE DES SOLVANTS DANS LA TANNERIE ET LEUR ACTION SUR L'ENVIRONNEMENT	26
1. Généralités sur les solvants	26
2. Kérosène	27
2.1. Composition de la coupe pétrolière	28
2.1.1. Indice de réfraction.....	28
2.1.2. Densité	29
2.1.3. Point d'aniline.....	30
3. Action des hydrocarbures sur l'environnement	30
3.1. Effets mécaniques.....	30
3.2. Effets toxiques	30
VII. BIODEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES	32
1. Généralités sur la biodegradation	32
1.1. Procédé de biodegradation	32

1.2. Intervention de l'homme sur le phénomène de la biodégradation	33
2. Cas des eaux usées domestiques	33
3. Cas des eaux résiduaires industrielles	33
3.1. Etude au laboratoire	34
3.2. Etude éventuelle en station pilote à l'usine	35
3.3. Test de biodégradation	35
3.3.1. Demande chimique en oxygène (DCO)	35
3.3.2. Demande biochimique en oxygène (DBO)	35
VIII. DISTILLATION	37
1. Introduction	37
2. Bases théoriques de la distillation à la vapeur	37
2.1. Définition de la distillation	37
2.2. Distillation par entraînement à la vapeur	37
2.3. Utilisation de la distillation à la vapeur	38
2.4. Appareillage	38
2.5. Calcul du rendement	39
3. Distillation "norme ASTM"	39
3.1. Définitions	39
3.2. Appareillage	40
IX. METHODOLOGIE D'ANALYSE	43
1. Prélèvements et échantillonnage	43
2. Paramètres étudiés	43
2.1. Point A	43
2.2. Point B	44
2.2.1. Identification du solvant utilisé à l'ENIPEC	44
2.2.2. Composition de la coupe pétrolière	44
2.2.3. Facteurs analysés	45

2.2.4 - Test de biodégradabilité	45
2.2.4.1 - Übjet	45
2.2.4.2. Principe	45
2.2.4.3. Mode opératoire	46
2.2.5. Séparation de l'émulsion de dégraissage	47
2.2.5.1. Décantation	47
2.2.5.2. Amélioration de la décantation	48
2.2.5.3. Centrifugation	48
2.2.6. Distillation par entraînement à la vapeur	49
2.2.7. Paramètres d'identification	49
2.2.8. Etude comparative	49
2.2.9. Analyse de l'eau obtenue par distillation à la vapeur	49
X. RESULTATS ET INTERPRETATIONS	51
1. Point A	52
1.1. Interprétations	52
2. Point B	55
2.1. Identification du solvant utilisé à l'ENIPEC	55
2.2. Composition de la coupe pétrolière "Kérosène"	56
2.3. Facteurs analysés et interprétations	57
2.4. Test de biodégradabilité	62
2.4.1. Eléments nutritifs	62
2.4.2. Aération	62
2.4.3. Densité optique (DO)	62
2.4.4. Demande biochimique en oxygène (DBO5)	65
2.4.5. Demande chimique en oxygène (DCO)	65
2.4.6. Interprétations	66
2.4.7. Conclusion	67
2.5. Décantation	67
2.6. Distillation à la vapeur	69
2.7. Identification du solvant récupéré par entraînement à la vapeur	70

2.8 - Résultats de l'étude comparative	73
2.8.1 - Spectroscopie infra-rouge	73
2.8.2 - Chromatographie en phase gazeuse	74
2.8.3 - Conclusion	74
2.9 - Résultats d'analyse de l'eau condensée.....	75
XI. CHOIX DU PROCEDE DE TRAITEMENT DES EAUX	83
1. Traitement des effluents du bain de dégraissage	83
2. Effluents de l'exutoire	84
2.1. Les prétraitements.....	84
2.2. Les traitements physico-chimiques	84
2.3. Traitement des boues.....	8
XII. CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS	89
ANNEXES	93
BIBLIOGRAPHIE.....	145

CHAPITRE I

I. INTRODUCTION

L'étude de la pollution des eaux courantes pose à notre époque de multiples problèmes, liés notamment à la diversification des polluants deversés dans nos lacs. En plus des pollutions causées par des substances organiques, biodégradables d'origine domestique ou industrielle, les eaux de surface sont contaminées à divers degrés par des hydrocarbures, des phénols, des détergents, des substances minérales ou organiques hautement toxiques.

Dans notre pays, les gens sont confiants dans les progrès de la science et de la technique, ils s'en remettent à elles. Ils ignorent qu'en matière d'environnement, leur quiétude n'est justifiée que dans la mesure où, aidées en cela par l'opinion publique, science et technique s'intéressent sérieusement à la sauvegarde de l'environnement et, la mission acceptée, reçoivent les moyens de les réaliser. [1]

Il s'agit donc au départ de définir les caractéristiques naturelles en ayant fait un bilan des connaissances actuelles et les investigations complémentaires qu'elles appellent notamment suivant la nature du projet; On ne peut concevoir valablement l'adaptation au cadre naturel sans avoir pesé toutes les conséquences de l'exécution des travaux et des activités à venir sur l'occupation du territoire national et l'évolution des phénomènes géologiques et hydrogéologiques. [1]

Le rôle de l'université dans l'étude des problèmes d'environnement à une époque où la collaboration science-industrie-pouvoirs publics est plus souvent pronée que mise en pratique, où l'on réclame de l'université une large ouverture vers l'extérieur et une contribution efficace au développement régional et national, où paradoxalement on lui accorde d'autant moins qu'on lui demande d'avantage.

CHAPITRE II

II. POSITION DU PROBLEME ET OBJET DE L'ETUDE.

La tannerie mégisserie de Rouiba, implantée dans une vaste zone industrielle, évacue ses rejets sans traitement préalable dans le lac de Réghaïa qui devient de plus en plus un collecteur et réservoir de diverses pollutions.

Dans le cadre du plan d'étude globale de la pollution au niveau du marais de Réghaïa, nous sommes amenés à contribuer à l'analyse de la pollution de la tannerie mégisserie de Rouiba. Pour ce faire:

_ Nous envisageons dans un premier temps d'évaluer la charge polluante des rejets engendrés par cette industrie.

_ Dans un deuxième temps, l'étude consistera d'une part à évaluer la biodégradabilité des rejets évacués lors de l'opération de dégraissage, et d'autre part à essayer de récupérer le solvant de dégraissage en effectuant une distillation par entraînement à la vapeur.

CHAPITRE III

III. NOTIONS GENERALES SUR L'INDUSTRIE DU CUIR

1. La tannerie:

La tannerie est une industrie dont le rôle de transformer des grandes peaux (bovins) en une matière imputrescible, insoluble dans l'eau bouillante, résistante, souple, peu perméable que l'on désigne sous le nom de "cuir". Ces propriétés fondamentales sont acquises lors d'une opération appelée tannage qui consiste en une stabilisation chimique des groupements réactifs du collagène (élément constitutif principal du derme).[2]

2. La mégisserie:

La mégisserie est l'industrie de transformation de petites peaux (ovins, caprins) en cuir.

3. Les tannins: (ou tanins)

Substance contenue dans plusieurs végétaux. Ils ont la propriété de stabiliser le collagène des peaux par blocage des sites actifs hydrophiles.

Les tannins utilisés dans l'industrie de la tannerie sont les tannins végétaux et les tannins minéraux.

3.1. Les tannins végétaux:

Les tannins végétaux sont extraits des plantes, des bois, des écorces, de certaines gousses et feuilles. [3]

3.2. Les tannins minéraux:

Les tannins minéraux les plus courants sont les sels de chrome.

4. L'eau en tannerie.

Pour mettre en contact avec les fibres de la peau, les substances tannantes, les teintures ou les apprêts, il faut un liquide qui sert de véhicule à ces substances actives. Ce liquide est l'eau, habituellement.

De là, découle l'importance extrême du choix de l'eau en tannerie, elle doit remplir la double condition, de n'être ni préjudiciable à la peau ni aux matières tannantes et couleurs.

Les eaux employées en tannerie proviennent habituellement:

- _ soit de rivières,
- _ soit des puits ou des sources,
- _ soit des neiges ou pluies,
- _ soit de la vapeur condensée des machines à vapeur. [4]

5. Origine des eaux résiduaires.

Les rejets des tanneries proviennent essentiellement de deux procédés:

_ d'une part, la préparation des peaux (lavage, trempage, ringage, dépilage et dégraissage) qui produit des eaux concentrées à teneur élevée en matières organiques et matières solides en suspension ou dissoutes.

_ d'autre part, le tannage végétal ou au chrome, le bourrage et le grainage, le blanchissement et la coloration qui produisent des effluents contenant des concentrations élevées de chaux, de sulfures et colorants au chrome et dont la turbidité est forte. [2]

6. Composition et caractéristiques des eaux résiduaires.

Le facteur déterminant, pour l'appréciation des eaux résiduaires de tannerie est leur risque d'infection par des bacilles du charbon. Les peaux sont parfois contaminées, et constituent alors un danger, non seulement pour le personnel des entreprises de transport et des tanneries pouvant être appelé à les manipuler, mais elles risquent, en outre de contaminer, lorsqu'on les travaille, les eaux résiduaires des tanneries et des fabriques de cuirs. Au point de vue clinique, les eaux résiduaires de tanneries présentent une composition variable. [4]

CHAPITRE IV

IV. PRESENTATION ET FONCTIONNEMENT DE L'ENTREPRISE

1. Introduction:

L'industrie de la tannerie-méssigerie en Algérie vit depuis ces dernières années une des crises les plus graves et ceci dans son approvisionnement en peaux brutes considérées comme matière vitale et stratégique pour son fonctionnement. Loin d'atteindre l'auto-insuffisance à partir des disponibilités locales, cette industrie a toujours, de part son développement et son extension continental, eu recours à l'importation pour faire l'appoint dans son approvisionnement en matière première.

2. Origine et historique de l'entreprise:

_ L'ordonnance N° 66-221 du 22 juillet 1966 créait la société nationale des tanneries algériennes "TAL" dont l'objet était d'exploiter et de gérer les unités de production des peaux et cuir du secteur publique.

_ L'ordonnance N° 66-222 du 22 juillet 1966 créait la société des industries algériennes de la chaussure "SIAC" dont l'objet était d'exploiter et de gérer les manufactures de chaussures du secteur publique.

Pour assurer un développement intègre du secteur, l'ordonnance N° 72-41 du 30 octobre 1972 modifiant la dénomination de la "TAL" en société nationale des industries des peaux et cuirs "SONIPEC", alors que l'ordonnance N° 71-42 de même date portant la dissolution de la "SIAC" en transférant tout son patrimoine à la "SONIPEC". Ces décisions de 1972 donnaient à la nouvelle société une dimension plus importante en lui permettant d'agir sur l'ensemble du secteur des peaux et cuirs, et de disposer de moyens adéquats pour opérer l'intégration économique dans le domaine des industries manufacturières. Ainsi la SONIPEC se trouve composée de deux entités à activités complémentaires (tannerie-méssigerie

et manufactures de chaussures), mais différentes par leur production et les types de commercialisation jusqu'à la restructuration du mois de décembre 1982.

3. Création et mission:

L'entreprise nationale de l'industrie des peaux et cuirs "ENIPEC" est une entité à caractère économique, issue de la restructuration de la société nationale des industries des peaux et cuirs "SONIPEC", elle a été créée par décret 82-426 du 4 décembre 1982, l'objet social de l'entreprise: exploiter, gérer et développer les activités de tanneries, de mégisseries, de cuirs synthétiques ainsi que la fabrication du synderme par le recyclage des déchets de cuirs naturels.

Sa mission principale est de fournir les cuirs et peaux provenant des divers abattoirs et traités aux niveaux des mégisseries pour couvrir les besoins nationaux dans ces domaines.

4. Patrimoine:

Le patrimoine de l'entreprise ENIPEC est constitué de sept unités de production :

- _ ENIPEC Rouiba.
- _ ENIPEC Batna.
- _ ENIPEC El-amria.
- _ ENIPEC Djelfa.
- _ ENIPEC Ain-defla.
- _ ENIPEC Sétif.

Et d'une unité de collecte de peaux brutes (U.F.B.) de Rouiba) elle même composée de trois réseaux régionaux (est, centre, ouest).

5. Unité mégisserie de Rouiba:

L'unité mégisserie de Rouiba a été inaugurée en 1966, ayant

un potentiel humain de 530 personnes. Elle traite uniquement des peaux de moutons (ovins) considérées comme matières premières pour son fonctionnement en provenance des réseaux de collecte relevant de la direction des peaux brutes (U.P.B.). Ces peaux sont destinées à l'intégration dans le processus de fabrication pour obtenir du cuir fini utilisé dans la confection des effets vestimentaires et des articles de maroquinerie ainsi qu'une quantité de peaux brutes transformées pour l'obtention des peaux de fourrure.

D'une manière générale les produits finis obtenus à partir de la matière traitée peuvent être classés en quatre grandes familles de produits:

- _ Nappa (effets vestimentaires et articles maroquinerie);
- _ Doublure (pour renforcement de l'intérieur de la chaussure);
- _ Fourrure (exposition salon, confection manteau, rouleau de peinture etc...);
- _ Laine artisanale (pour confection matelassier);

En matière de fonctionnement de cette unité, le travail s'effectue en deux équipes:

Première équipe : de 6h à 14h

Deuxième équipe : de 14h à 22h

La capacité journalière est de 9000 peaux (ou pièces).

Les différentes structures qui composent cette unité sont:

- _ Direction;
- _ service personnel;
- _ service comptabilité;
- _ service maintenance;
- _ service production;
- _ service commercial.

5.1. Situation de l'unité:

L'unité mégisserie de Rouiba est située à la limite ouest de

la zone industrielle aménagée en bordure sud de la route nationale N° 5 (RNS). La pollution des effluents est produite par les ateliers suivants:

- _ Travail en rivière sur peaux fraîches et peaux sèches avec délainage;
- _ Tannage au chrome et retannage;
- _ Lavage des laines et séchages;
- _ Tannage et teinture des peaux en fourrure.

5.2. Production nominale:

La production nominale est de 8000 peaux/jour pour un effectif de 500 personnes environ (situation future 10.000 peaux/jour).

5.3. Alimentation en eau:

- _ L'ENIPEC possède un branchement sur le réseau d'adduction de l'APC (Assemblée Populaire Communale) de Rouiba.
- _ Un forage réalisé par SONIPEC, avec un débit nominal de 120 à 140 m³/h, sert de complément d'alimentation.

5.4. Réseau d'assainissement:

Tous les rejets (domestiques, effluents de fabrication, rejet pluvial) sont déversés dans le collecteur principal de la zone industrielle en bordure sud de la route nationale N° 5. Les eaux de fabrication sont rejetées actuellement sans prétraitement. Il convient cependant de signaler l'existence d'une station destinée au recyclage partiel des eaux de trempe et de sabrage. Cette station est aujourd'hui hors d'usage. Toutes les eaux usées de la zone industrielle sont déversées dans l'oued de Réghaïa.

5.5. Procédé de fabrication:

Le tannage est réalisé par différentes opérations qui se regroupent en:

- _ Travail de rivière;
- _ Tannage;
- _ Corroyage et finissage.

5.5.1. Travail de rivière:

Le travail de rivière est une préparation de la peau à recevoir les matières tannantes, après être soumise à l'action de l'eau pour lui faire reprendre un état très voisin de celui qu'elle avait avant conservation, et de la débarrasser des substances non utilisables au cours de la transformation en cuir.

Le travail de rivière s'effectue selon les étapes suivantes:

- _ La trempe ou le reverdissage;
- _ Le sabrage;
- _ L'enchaucenage et délainage;
- _ Lavage des laines;
- _ La mise en pelain;
- _ L'écharnage.

a) Trempe ou reverdissage:

Le reverdissage peut s'effectuer sur les peaux salées fraîches, salées sèches, ou sèches. Le reverdissage est un poste qui consomme une quantité d'eau importante; il a pour but d'éliminer de nombreux produits indésirables: sels, produits de conservation, souillures, protéines solubles. La peau subit une pré-trempe et une trempe à plein bain suivies du ringage dans des coudreuses (cuves cylindriques).

_ 1ere trempe dans:

- . 4 coudreuses de 12.000 l.
- . 9 coudreuses de 10.000 l.

_ 2eme trempe dans:

- . 26 coudreuses de 6.000 l.

Une 3eme trempe est possible. L'opération dure 24 heures pour les peaux vertes et 48 heures pour les peaux sèches.

b) Le sabrage:

Cette opération consiste à laver les peaux sous de forts débits d'eau dans le but d'éliminer: la terre, les matières végétales, l'urine, le sang etc ... Ces eaux de lavage des laines étaient autrefois soumises à un recyclage après décantation simple.

c) L'enchaucenage et délainage:

L'enchaucenage ou épilage permet la séparation des poils de la peau, par action d'enchaux, appliquée du côté chair. L'enchaux est à base d'eau, de chaux, de sulfure de sodium (Na_2S) et d'un mouillant. Les peaux restent au contact de l'enchaux pendant 4 heures.

Le délainage est une opération mécanique qui consiste à enlever la laine de la peau. La laine est ensuite transportée à l'atelier de lavage et séchage.

d) Lavage des laines:

Le lavage se fait à l'aide d'un saponifiant et de polyphosphates (à 1g/l). Il existe deux installations de lavage:

_ installation récente de lavage à contre-courant:

5 bacs de 5 m³.

_ installation ancienne utilisable : 3 bacs de 12 m³.

e) La mise en pelain:

Les peaux sont mises dans des foulons rotatifs contenant une

solution formée de chaux [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], sulfures de sodium [$\text{Na}_2\text{S} + \text{NaHS}$] et sels à pH égal à 12 environ. La Kératine est fortement attaquée, l'épiderme et le reste des poils sont dégradés.

f) L'écharnage:

L'écharnage est l'enlèvement mécanique de la chair adhérente à la peau. Cette opération permet la pénétration des produits chimiques dans les pores.

5.5.2. Le tannage:

Le tannage se fait en procédé normal au chrome avec $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Le tannage végétal est réalisé entre avril et juin à raisons de quatre poses par mois pour 6.000 à 8.000 peaux (avec le tanin naturel "mimosa"). Les opérations de tannage sont les suivantes:

a) Le déchaulage-confitage:

Le déchaulage ne présente en général aucune difficulté, il se fait par ajout des acides organiques (glycolique, lactique etc ...) ou des sels d'acides tels que le sulfate de sodium et le sel d'ammonium dont la réaction de déchaulage est :

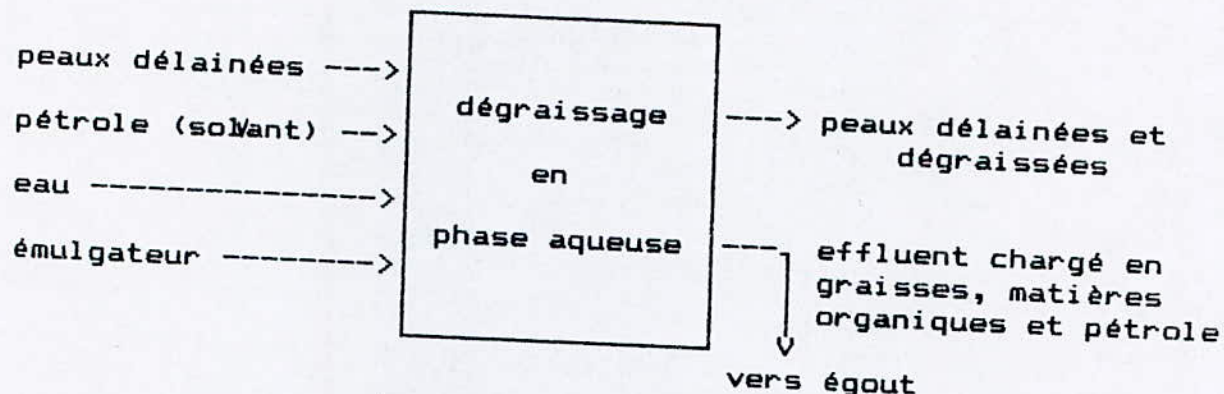


Le confitage permet d'avoir un cuir souple à fleur plus fine, il se fait dans les bains de déchaulage au moyen d'enzymes d'orepen pour éliminer les fibres jaunes et les fibres élastiques.

b) Le dégraissage:

Le dégraissage est l'élimination des matières grasses excédentaires. Cette opération se fait avec le pétrole à 20% du

poils de peaux en tripe et un émulateur (tensioactif conique à 20%). Après rejet on obtient une émulsion stable, d'où l'impossibilité d'obtenir une séparation des matières grasses. Le procédé de dégraissage est schématisé comme suit:



c) Picklage:

Le picklage est l'acidification de la peau par l'acide formique (1%), l'acide sulfurique (1,5 à 2%), ceci avec une consommation de Na Cl (8 à 10%). L'opération de picklage se fait avec eau froide dans des foulons en rotation pendant deux heures.

d) Le tannage:

Le tannage se fait en procédé normale au chrome, avec possibilité sur les peaux médiocres (rarement plus de 2%) de tannage végétal.

5.5.3. Le corroyage-finissage:

Le cuir tanné arrive au corroyage stabilisé et imputrescible. A ce stade, les travaux de finition (teinture, nourriture, pigmentation) évoluent de la voie humide à la voie sèche. Le cuir subit une série d'opérations en amont et en aval du séchage. Sur

un plan très général, cette dernière phase peut se scinder en trois grandes classes d'opérations:

a) Le retannage:

Le retannage est une opération à caractère physico-chimique, elle se fait dans 14 foulous de 500 peaux. Il est précédé d'une neutralisation au formiate de calcium additionné de carbonate acide de sodium pour augmenter le pH vers $\text{pH} = 5,6$.

b) Opération à caractère mécanique:

L'essorage, la mise en vent.

c) Opération à caractère thermique:

Le séchage.

5.6. Quantités de produits utilisés au cours du processus de fabrication:

Il est important de signaler les quantités de produits chimiques utilisés dans la tannerie-mégisserie de Rouiba vue leur incidence sur les nuisances engendrées par cette industrie. Le tableau IV.1 résume les réactifs chimiques mis en oeuvre au cours de la transformation de la peau en cuir ainsi que leurs quantités respectives.

5.7. Diagramme de fabrication:

Nous présentons le diagramme de fabrication ovins (de la mégisserie de Rouiba) sur la figure IV.1 .

5.8. Déchets solides et liquides relatifs à chaque opération de transformation:

Les déchets solides et liquides générés au cours des diffé-

Les étapes de transformation de la peau ont deux sources:

- _ La peau elle même;
- _ Les réactifs chimiques.

Le tableau IV.2 présente les déchets résiduels de chaque opération.

Tab. IV.1:réactifs et quantités utilisés par tonne de peaux [5].

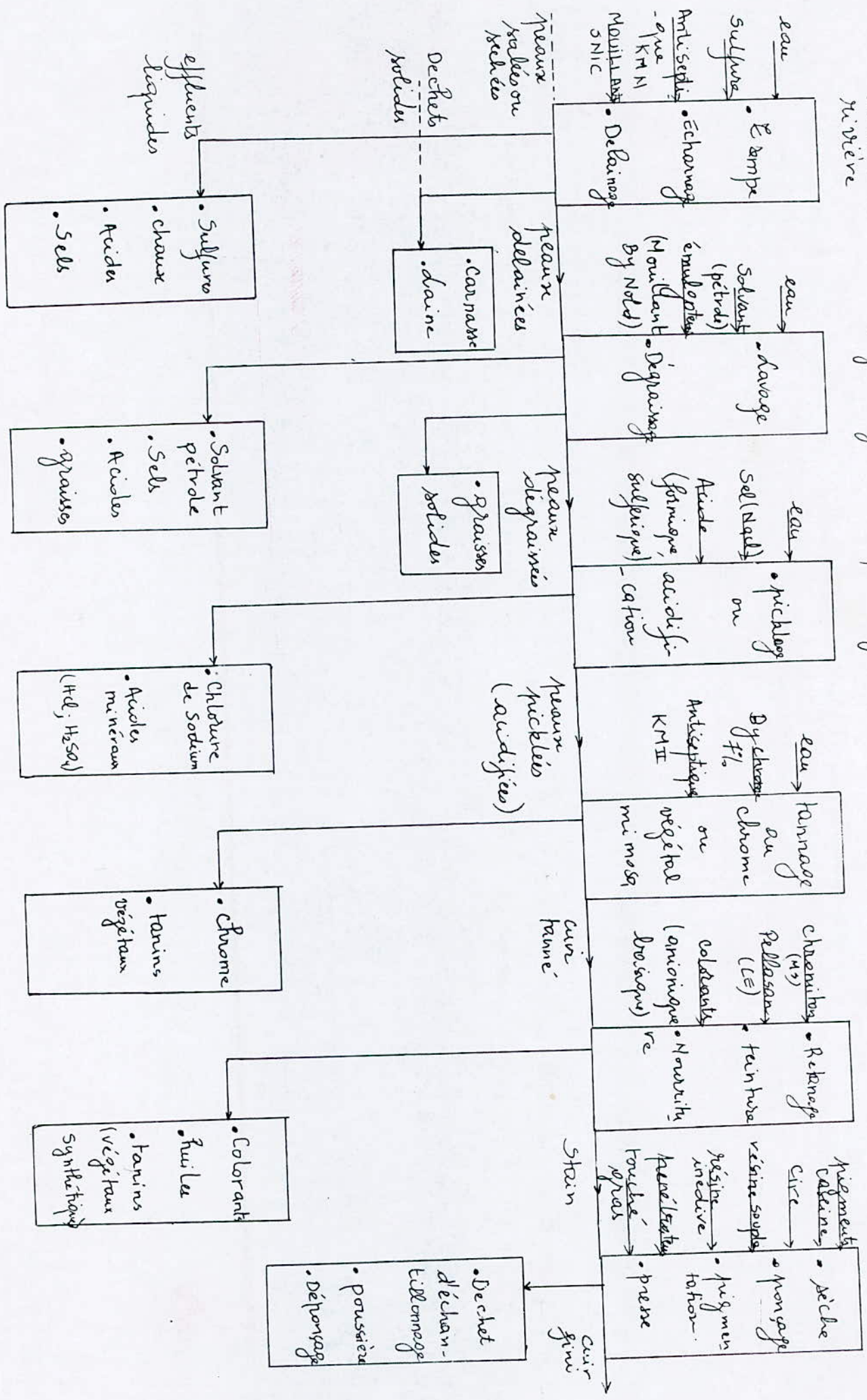
Réactifs	quantité en Kg / tonne de peaux
_ Amoniaque	10
_ Antiseptique KMN	4,6
_ Antiseptique KMII	1
_ Acide formique	32
_ Acide sulfurique	8
_ Acide acetique	-
_ Ammonitrate	40
_ Bychrome (7 %)	70
_ Chlorure de sodium	150
_ Chaux	83,6 à 92,8
_ Colorant anionique	40 à 60
_ Colorant basique	10
_ Caseïne	0,17
_ Cire	8,17
_ Chromiton MS	20
_ Laque WS	16
_ Mouillant SNIC	4,6
_ Mouillant By Nold	50
_ Mimosa (végétal)	20
_ Dropon DN2	0,8
_ Pellasan CF	20
_ Pénétrateur	7
_ Pétrole	150 à 200
_ Pigment	30,8
_ Résine souple	23
_ Résine inédiva	20
_ Sulfure de sodium	65
_ Touché gras	5

Tab. IV.2: déchets solides et liquides générés au cours de la transformation de la peau en cuir. [2]

opérations	déchets solides	effluents
travail de rivière	<ul style="list-style-type: none">. rognures. carnasses. poils	<ul style="list-style-type: none">. protéines. sels. sulfure. chaux
dégraissage	<ul style="list-style-type: none">. graisses solides	<ul style="list-style-type: none">. solvant (pétrole). sels. acides. graisses
tannage	<ul style="list-style-type: none">. crâtes	<ul style="list-style-type: none">. chrome. tanins (végétaux). sel. acide
retannage - nourriture - teinture	-	<ul style="list-style-type: none">. colorants. tanins (vég. syn.). graisses. huile. chrome; solvant
finissage	<ul style="list-style-type: none">. déchets tannés d'échantillonnage. poussière de ponçage.	-

Travail de rivière

Fig IV 1) Diagramme de fabrication (Tannerie Négocière de Raïba)



CHAPITRE V

V. POLLUTION ENGENDREE PAR UNE TANNERIE-MEGISSERIE.

La fabrication du cuir se décompose en succession d'opérations très différentes mais interdépendantes dont le choix et la maîtrise conditionne la qualité de l'article fini. La presque totalité des réactions chimiques étant réalisées en phase aqueuse, il en résultera une pollution des eaux relativement importante qui, associée aux différents déchets solides issus de traitements mécaniques effectués sur les peaux et les cuirs, fait de la tannerie une industrie particulièrement en vue pour tout ce qui touche les problèmes liés à l'environnement.

Les nuisances engendrées par cette industrie ont deux sources:

- _ la peau elle même;
- _ les réactifs chimiques mis en oeuvre au cours de la transformation de la peau en cuir et sont de deux sortes:
 - . Les déchets solides;
 - . La charge polluante des eaux résiduaires [2]

1. La toxicité des produits utilisés pour la fabrication du cuir:

La toxicité d'un produit en milieu aquatique est très difficile à appréhender, et sa mesure consiste surtout à multiplier les tests qui permettent d'en constater les effets. Une difficulté supplémentaire est liée au fait que le recepateur (eau) lui même fait partie integrante de l'écosystème et, qu'un composé lui étant ajouté va subir des modifications physico-chimiques du seul fait de sa dilution dans ce milieu. [6]

2. Principaux facteurs de la toxicité des effluents des industries du cuir:

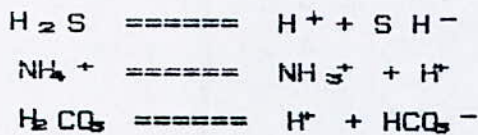
2.1. Paramètres physiques:

2.1.1. PH:

Certains déversements industriels sont acides ou basiques à

un point tel qu'ils peuvent influencer nettement le milieu receveur, donc les équilibres de dissociation de certaines molécules. Pour une espèce donnée, parmi tous les équilibres existants entre les diverses substances toxiques, les formes ionisées sont généralement moins dangereuses que les formes non dissociées.

Les équilibres régissant les principaux produits rencontrés sont:



Par exemple, l'azote ammoniacal n'a que peu d'incidence, tant que le PH du milieu reste inférieur à 8, car il est principalement sous forme ionisée NH_4^+ , alors qu'au delà, la proportion de forme non ionisée augmente et sa toxicité est beaucoup plus élevée. De la même manière, le sulfure de sodium sera beaucoup plus toxique à PH acide, puisqu'il se retrouvera sous forme non ionisée H_2S [6]

2.1.2. Température:

C'est l'un des paramètres fondamentaux de la vie, cependant, les rejets de tannerie-mégisserie étant généralement tempérés, il n'a que peu d'importance dans le cadre de cette industrie. [6]

2.1.3. Matières en suspension et décantables:

L'abondance des matières en suspension dans le milieu naturel en réduit la luminosité et, de ce fait, en abaisse la productivité. Dans le même temps, elle entraîne une chute de la quantité d'oxygène dissout en freinant les réactions de photosynthèse qui contribuent à la réaération de l'eau. Ces mêmes matières en suspension affectent directement la vie aquatique; par

exemple, elles peuvent conduire à l'asphyxie des poissons, en colmatant leurs branchies. [6]

2.2. Paramètres chimiques:

En ce qui concerne les paramètres chimiques, la diversité est encore plus grande et le problème plus complexe du fait des interactions des produits entre eux, ne conduisant d'ailleurs pas nécessairement à des phénomènes d'additivité. L'autoneutralisation des effluents de tannerie après mélange des eaux acides et basiques provoquant une insolubilisation importante du chrome, une élimination partielle du sulfure par stripping, etc ..., en est une illustration. [6]

2.2.1. Matières dites oxydables:

L'effet principal d'un rejet de matières organiques dégradables dans le milieu naturel est la consommation d'oxygène qui en résulte. Or, cet oxygène est l'un des facteurs fondamentaux de la vie: il représente environ 35 % (en volume) des gaz dissous dans l'eau à pression normale, et sa concentration est régie par:

- _ La respiration des organismes aquatiques.
- _ L'activité de photosynthèse.
- _ La dégradation des matières organiques naturelles.
- _ Les échanges avec l'atmosphère qui, en même dépendent de:
 - . La température de l'eau
 - . La pression atmosphérique
 - . La salinité de l'eau.

Un déversement important en matières organiques oxydables va appauvrir le recepneur en oxygène, et donc asphyxier plus ou moins complètement les populations présentes (faune et flore) conduisant à des modifications proportionnelles de l'écosystème initial. [6]

2.2.2. Eléments ou composés spécifiques, dits toxiques:

a) Sulfure:

Sous forme de sulfure de sodium, c'est le produit le plus couramment utilisé en tannerie, son action toxique dans l'eau est essentiellement liée à ses propriétés très fortement réductrices. Introduit dans le milieu receveur, il va consommer préférentiellement l'oxygène présent:

_ soit directement, la réaction étant plus ou moins catalysée par la présence de certains cations (manganèse, cuivre, etc ...).

_ soit indirectement par action de certaines bactéries (bactéries incolores qui utilisent l'oxygène comme oxydant, bactéries colorées ou phototrophiques qui utilisent le sulfure pour réduire leur système photosynthétique).

Une fois oxydé sous forme de sulfite, thiosulfate ou sulfate, le sulfure n'a plus d'action toxique, mais il résulte de sa disposition un appauvrissement du milieu en oxygène pouvant conduire à une asphyxie.

b) Chrome:

L'action du chrome sur la faune et la flore aquatique paraît un peu plus évidente: le chrome trivalent tend à former des hydroxydes insolubles qui s'accumulent dans le foie, la rate et la moelle des os. Il est cependant, à très faible concentration, un composant essentiel de nombreux organismes vivants dont les systèmes métabolites possèdent plusieurs molécules pouvant se lier à lui, et empêcher sa précipitation à l'état d'hydroxydes.

Le chrome hexavalent, peu réactif avec les protéines, est doué d'une grande mobilité grâce à sa capacité de diffusion au travers des membranes biologiques, contrairement à l'ion trivalent. Il peut inhiber la chaîne des réactions de la

respiration. La dureté de l'eau a une grande influence sur la toxicité du chrome hexavalent comme le montre la figure V.1. [6]

Les paramètres de pollution associée à une fabrication bovins tannage au chrome pour une tonne de peaux sont résumés dans le tableau V.1.

c) Azote:

Il est présent dans les effluents bruts de tannerie essentiellement sous deux formes:

- _ Azote organique (en majeure partie protéinique);
- _ Azote ammoniacal (dû aux produits de déchaulage et la décomposition de l'azote organique).

Le second est de toxicité notable par rapport au premier. L'ammoniaque est toxique pour l'homme si les doses ingérées sont de l'ordre de plusieurs grammes, alors que le poisson se montre particulièrement sensible à ses effets. Ces seuils de toxicité ne sont pratiquement jamais atteints (sauf cas d'accident).

L'ammoniaque, tout comme l'azote organique, disparaît rapidement par nitritation et nitratisation. En phase aérobie, l'azote organique contenu dans les eaux résiduaires est successivement transformé en: azote ammoniacal, puis nitreux, puis nitrique (figure V.2).

En phase anaérobie, les nitrates existants sont réduits avec dégagement d'azote gazeux. C'est la dénitrification. Les deux formes oxydées: nitrites et nitrates sont plus toxiques que l'azote organique ou ammoniacal. [6]

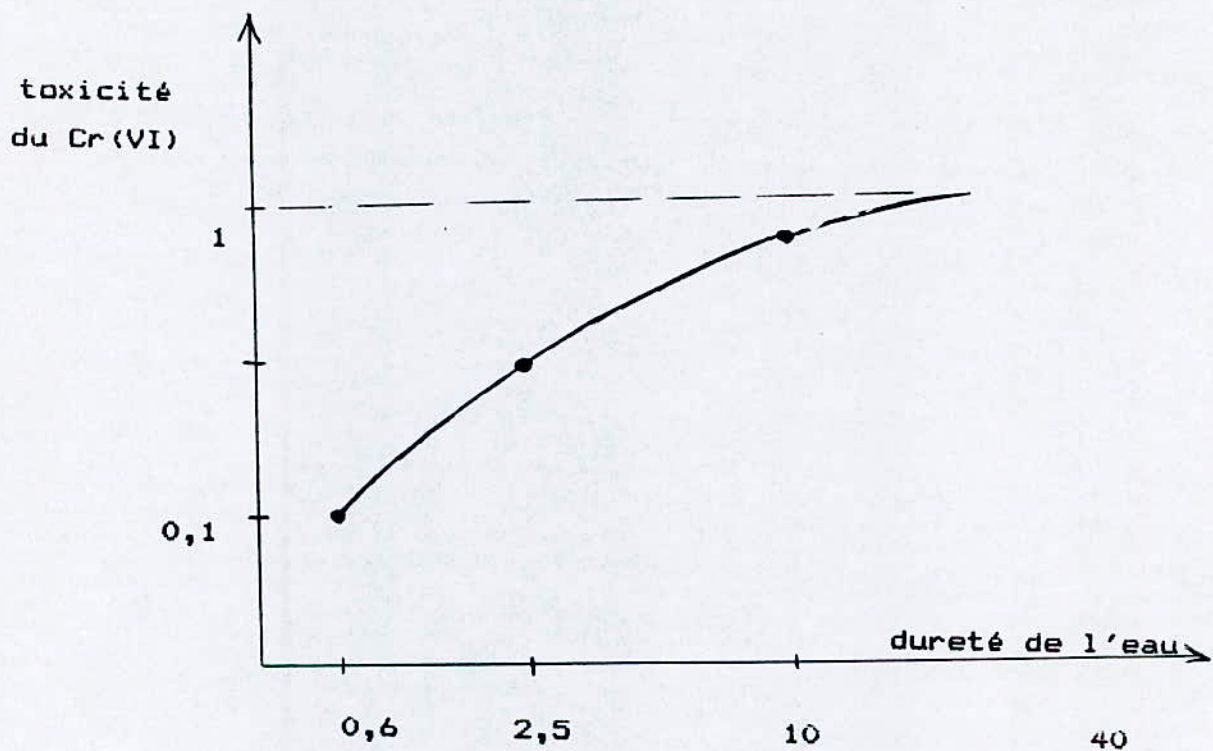
2.3. Paramètres bactériologiques:

Les effluents de tannerie sont loin d'être stériles à la sortie de l'usine. Un bon nombre de bactéries semblent parfaitement résister aussi bien aux produits toxiques qu'à l'alcalinité

des milieux où elles sont véhiculées. On peut trouver, en parti-

culier dans un effluent homogénéisé et décanté, quelques variétés de bactéries pathogènes (staphylocoques-pseudomonas). Certains d'entre elles sont décelables dans les eaux de trempé, ce qui laisse supposer qu'elles sont apportées par les peaux, et qu'elles peuvent survivre à divers traitements, pour se retrouver dans l'effluent final. [6]

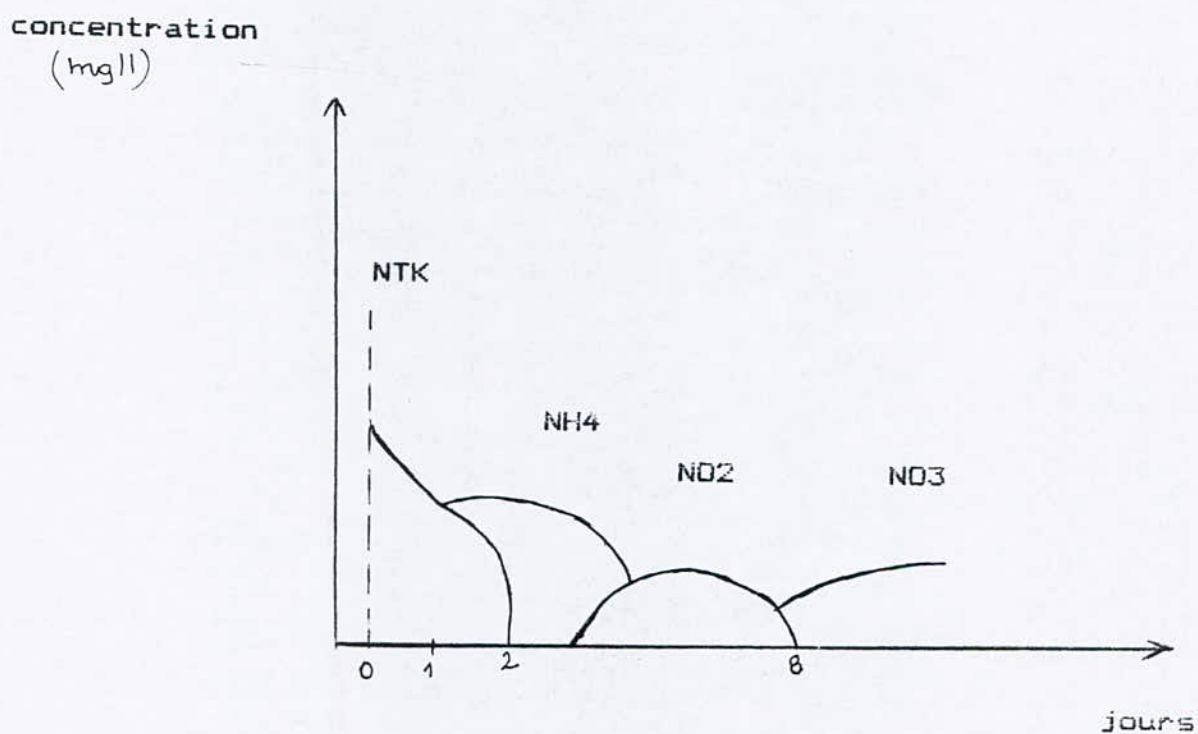
Fig. V.1 : évolution de la toxicité du chrome VI en fonction de la dureté de l'eau. [14]



Tab. V.1 : paramètres de pollution associés à une fabrication bovins tannage au chrome pour une tonne de peaux.

paramètres	valeurs
volume	55 - 80 m ³ /t
matières en suspension: MES	120 - 140 Kg/t
demande biochimique en O ₂	75 - 95 Kg/t
demande chimique en O ₂	200 - 250 Kg/t
salinité (eq. NaCl)	250 - 350 Kg/t
sulfure (S ₂ -)	8 - 9 Kg/t
chrome III	4,5 - 6 Kg/t
pH (après homogénéisation)	8,5 - 9,5

Fig. V.2 : oxydation progressive des composés azotes dans le milieu naturel.



CHAPITRE VI

VI. ROLE DES SOLVANTS DANS LA TANNERIE ET LEUR ACTION SUR L'ENVIRONNEMENT.

1. Généralités sur les solvants:

Un solvant est un composé chimique destiné à mettre en relation et en réaction généralement divers solutés. Il est destiné à être éliminé après la réaction. [7]

*Choix du solvant:

Le choix réactionnel d'un solvant nécessite la connaissance de ses propriétés thermodynamiques et ses caractéristiques cinétiques de transfert de soluté considéré. Le solvant idéale doit répondre aux exigences suivantes:

- _ Une forte capacité d'extraction;
- _ Une grande sélectivité de l'extraction;
- _ Des caractéristiques physico-chimiques permettant une récupération facile;
- _ Une stabilité chimique vis à vis du milieu réactionnel;
- _ Des caractéristiques physiques fournissant des temps de dispersion et de séparation des phases après contact industriellement acceptable;
- _ Une solubilité négligeable dans le raffinat;
- _ Des propriétés favorables:
 - . Du point de vue cinétique du transfert de masse;
 - . Du point de vue sécurité d'emploi;

En réalité il existe peu de composés chimiques possédant cet ensemble de caractéristiques. On s'en approche par utilisation comme solvants des mélanges de composés. [8]

Dans le travail des peaux, le dégraissage reste une opération très importante dont dépendent la qualité et l'aspect des peaux obtenues. Le dégraissage des peaux présente en fait deux aspects:

- _ L'un chimique: la solubilisation des graisses naturelles de la

peau.

— L'autre physique: l'accessibilité de ces graisses aux agents dégraissants. [9]

La tannerie de Rouiba utilise le pétrole comme solvant de dégraissage, il s'agit du Kérosène (nous l'avons identifié expérimentalement).

2. Kérosène:

La complexité de la composition du pétrole brut nécessite la mise en oeuvre des procédés physiques de séparation permettant sinon d'isoler les hydrocarbures purs, au moins d'obtenir des mélanges caractérisés par leur température d'ébullition et que l'on appelle des "coupes pétrolières". La distillation du pétrole brut réalise donc le fractionnement des hydrocarbures en fonction de leur température d'ébullition. [10]

La coupe "Kérosène" constitue la troisième fraction du pétrole brut (135 - 245 °C), elle est commercialisée par la raffinerie d'Alger sous le nom de "JETA 1".

C'est un mélange complexe d'hydrocarbures de C₁₀ à C₁₅. Il est utilisé comme carburant dans l'aviation. [11]

Les caractéristiques du Kérosène sont représentées dans le tableau VI.1.

Tab. VI.1 : caractéristiques du Kérosène "JETA 1". [12]

paramètres	valeurs
d:densité à 20°C	793 Kg/m ³
u:viscosité à 20 °C	1,307 mPas
AP:point d'aniline	65
n:indice de refraction	1,446
PI	135 - 160 °C
PF	225 - 245 °C
perte (% vol)	0,7
residu (% vol)	1,5

2.1. Composition de la coupe pétrolière:

_ Méthode nd PA:

L'utilisation de la méthode "ndPA" a pour objet de déterminer le pourcentage des atomes de carbones présents dans les éléments aromatiques, dans les éléments naphthéniques et dans les éléments paraffiniques, qui sont contenus dans notre coupe Kérosène. Elle est basée sur la mesure à 20 °C, de l'indice de réfraction "n", de la densité "d", du point d'aniline "PA" et sur l'utilisation de deux formules linéaires:

$$\% C_A = 1039,4 n - 470,4 d - 0,315 PA - 1094,3$$

$$\% C_N = -1573,3 n + 840,15 d - 0,4619 PA + 1662,2$$

$$\% C_P = 100 - (\% C_A + \% C_N) \quad [13]$$

2.1.1. Indice de réfraction:

Les propriétés optiques des produits pétrolières (constante de réfraction) sont utilisées souvent en vue d'une caractérisation rapide de leur composition, ou pour contrôler la qualité des produits fabriqués. Les rayons lumineux changent leur vitesse et

direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé réfraction. Le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction est une constante "n" indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour tout milieu donné:

$$n = \text{Sin } (i) / \text{Sin } (r) = \text{Cte}$$

L'indice de réfraction dépend de la température. L'effet de température est pris en compte à l'aide de la formule:

$$n_{T_0} = n_T - a (T_0 - T)$$

T_0 : température conventionnelle (20 °C)

T : la température de la détermination

a : constante = 0,0004

Les appareils servant à déterminer l'indice de réfraction sont appelés réfractomètres.

2.1.2. Densité

La densité est définie comme le rapport de la masse d'un corps au volume qu'il occupe. La densité relative est le rapport de la densité du corps considéré à celle du corps de référence (d'habitude de l'eau à 4 °C). La densité des produits pétroliers est déterminée à 20 °C et rapportée à la densité de l'eau à 4 °C. Dans ce cas, la densité relative est désignée par "d420" dans la littérature. Mais on peut déterminer la densité à n'importe quelle température et calculer ensuite la valeur de d420 selon la formule:

$$d_{420} = D_{4^t} + k (T - 20)$$

où:

d_{4^t} est la densité à la température de l'essai.

k le coefficient de dilatation volumétrique

T la température à l'essai en °C

Cette formule donne de bons résultats pour les températures entre

0 °C et 50 °C. La méthode du pichnomètre est une méthode souvent utilisée en vue de déterminer la densité d'un produit pétrolier. [14]

2.1.3. Point d'aniline PA:

Le point d'aniline PA est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à examiner sont complètement miscibles. La rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble net. Des volumes définis d'aniline et de produit à examiner, sont placés dans le tube muni d'un thermomètre et mélangés mécaniquement. Le mélange est généralement chauffé, jusqu'à ce que les deux phases deviennent complètement miscibles. To ut en poursuivant l'agitation, le mélange est laissé refroidir lentement. A l'apparition d'un trouble net, la température du thermomètre est notée [15].

3. Action des hydrocarbures sur l'environnement:

Les conséquences de la pollution pétrolière pour l'environnement sont encore mal connues. Bon nombre d'études ont déjà porté sur ce domaine, mais les résultats fournis par divers auteurs sont souvent difficilement interprétables car ils ont été obtenus selon des méthodes différentes et concernent des produits mal définis. Le besoin se fait sentir d'une étude systématique basée sur une méthodologie parfaitement définie, mise au point d'une manière originale ou sélectionnée parmi les techniques existantes. Elle permettrait dans l'avenir d'évaluer réellement la gravité des nuisances susceptibles de résulter du déversement de tel ou tel produit pétrolier [16].

3.1. Effets mécaniques:

L'existence d'un film à l'interface eau-air a pour conséquence la perturbation des échanges gazeux. Il en résulte un ralentissement des processus d'auto-épuration, dû à une diminution de la capacité de réoxygénation du milieu. Si le film est

important, il peut avoir des actions directes d'ordre mécanique qui sont particulièrement sensibles sur les oiseaux. Un oiseau englué par du pétrole perd sa flottaison et son isolement thermique. Les hydrocarbures peuvent avoir tendance à s'absorber à la surface des plantes dont ils modifient la croissance. Ils agglutinent les algues et le plancton, les rendant inutilisables pour l'alimentation des animaux marins [16]

3.2. Effets toxiques:

Le pétrole brut n'est pas un produit très toxique. On connaît moins bien les effets de certaines fractions pétrolières, on peut envisager plusieurs possibilités:

_ Certains dérivés sont plus ou moins biodégradables par les bactéries aérobies et, sans représenter une nuisance importante, constituent néanmoins une charge polluante comme toute autre matière organique.

_ D'autres dérivés échappent à la biodégradation et manifestent une action directe vis à vis des micro-organismes ou des organismes plus évolués vivant dans les milieux récepteurs.

_ Enfin, dans certains cas, les produits n'ont aucune action directe, mais peuvent s'accumuler par l'intermédiaire d'une chaîne alimentaire et manifester aussi leur toxicité. Deux corps différents peuvent ne pas avoir d'action seul, mais ensemble ils peuvent donner lieu à des phénomènes d'interaction qui se traduisent par une synergie; des essais de toxicité ne constituent donc pas à priori une garantie d'innocuité pour les êtres vivants. Sur le plan de toxicité, les hydrocarbures saturés liquides ou gazeux ont peut-être une action néfaste sur les animaux marins, mais on considère généralement que les hydrocarbures les plus toxiques sont des aromatiques [16].

CHAPITRE VII

VII. BIODEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES.

1. Généralités sur la biodégradation:

La richesse des milieux naturels, en particulier de l'eau, en êtres vivants microscopiques est prodigieuse.

L'épuration biologique des eaux revient à transformer des substances organiques et inorganiques. Le processus mis en oeuvre devient des cycles du carbone, de l'azote, du phosphore, du soufre, du fer et du manganèse. Ces cycles décrivent les modifications des corps organiques et inorganiques existants ou introduits dans le milieu. Ces substances sont soumises à des processus biologiques (biotransformation, biodégradation), physico-chimiques hydrolyse, volatilisation, solubilisation ...). [1]

Si le milieu ne renferme pas d'inhibiteurs, les microorganismes vivants au sein des eaux, des sédiments ou dans le sol transforment et dégradent partiellement ou totalement les substances organiques ou inorganiques. [17]

La nutrition d'une cellule bactérienne doit être assurée par des substances énergétiques grâce auxquelles la cellule fait la synthèse de ses propres constituants organiques. La croissance des bactéries aboutit non pas à une augmentation de leur taille, mais à une multiplication du nombre des cellules dont la croissance correspond à des échanges chimiques intenses. [1]

Grâce à leur système enzymatique, les microorganismes chimio-organotrophes peuvent métaboliser de nombreux corps organiques. Les caractéristiques du milieu, spécialement sa teneur en oxygène orientent les voies de dégradations impliquant la fourniture de nombreux métabolites. Certaines substances chimiques sont ainsi métabolisées, mais d'autres ne sont que peu ou pas dégradées. [17]

1.1. Les processus de biodégradation:

Les microorganismes permettent donc de multiples transformations de molécules minérales ou organiques en réalisant des systèmes ou des dégradations.

En présence d'oxygène libre, les bactéries aérobies peuvent dégrader des molécules telles que celles des sucres, des protéines, des acides gras, etc..., en substance de faible masse moléculaire, puis en anhydride carbonique, eau, nitrates ou ammoniac. Par contre en l'absence d'oxygène libre, les bactéries anaérobies dégradent les matières organiques au cours de phénomènes d'oxydo-réduction complexes.

Ces deux processus de biodégradation interviennent dans la nature et peuvent être utilisés dans les stations d'épuration biologiques d'eaux usées. Ainsi les bactéries jouent un rôle capital dans les processus naturels ou artificiels d'épuration des eaux. [1]

1.2. Intervention de l'homme sur le phénomène de la biodégradation:

Comme l'a bien dit le professeur E. LECLERC, " l'homme ne doit donc intervenir dans l'épuration -qui est un phénomène naturel- que pour diriger les transformations de sorte qu'elles ne nuisent point à la collectivité et s'accomplissent de la façon la plus économique et la plus rapide. " [1]

2. Cas des eaux usées domestiques:

Les effluents d'eaux usées domestiques sont facilement biodégradables, en effet ils constituent d'excellents milieux de culture, dans lesquels un apport d'oxygène suffit pour obtenir un intense développement des microorganismes à moins que l'usage intensif de détergents trop peu biodégradables, ou des apports d'effluents industriels viennent perturber la biodégradation.[1]

3. Cas des eaux résiduaires industrielles:

Les effluents industriels posent généralement des problèmes difficiles, car leurs constituants sont rarement favorables aux

microorganismes. Ils sont donc difficilement biodégradables, en effet les matières organiques qu'ils contiennent résistent souvent à l'attaque des microorganismes dans les conditions normales de traitement. Ils peuvent aussi présenter un pH incompatible avec des microorganismes, ou bien comporter une carence en éléments minéraux indispensables pour la nutrition des microorganismes (azote, phosphore, etc ...). Il peut arriver aussi qu'un effluent industriel contienne des substances toxiques, minérales ou organiques (telles que des phénols, des cyanures, des métaux lourds, etc ...) qui perturberont le développement des microorganismes. De toute façon, même si les eaux résiduaires industrielles ne contiennent pas des substances toxiques, elles contiennent presque toujours des substances qui ne sont que très lentement biodégradables à l'aide d'une flore banale. Dans le domaine des recherches, un objectif important est la mise au point de tests de biodégradabilité des produits polluants.[1]

3.1. Etudes au laboratoire:

Les études de laboratoire permettent de déterminer si l'effluent industriel est biodégradable. En effet, quand on envisage d'appliquer un procédé biologique pour traiter un effluent industriel déterminé, il est indispensable de faire procéder à des études de laboratoires pour déterminer si une épuration biologique est possible, ou s'il est préférable d'adopter un procédé physico-chimique, ou encore un procédé mixte. Ces études consistent en général à faire une enquête à l'usine en premier lieu, et procéder d'abord à l'étude analytique physico-chimique de l'effluent. Cette étude peut parfois laisser entrevoir les possibilités d'un traitement biologique, mais généralement il faut pousser plus en avant les recherches. On fait alors les recherches sur la toxicité de l'effluent vis à vis des bactéries banales intervenant dans le processus d'épuration. On fait une sélection et une adaptation des microorganismes susceptibles de se développer dans l'effluent. On étudie alors l'activité métabolique des organiques ou des polluants. Les essais d'épuration se font au moyen de petites maquettes de laboratoire simulant le procédé

des "boues actives". Après une période d'expérimentation, on peut généralement dire si une épuration biologique est possible ou au contraire à écarter. [1]

3.2. Etude éventuelle en station pilote à l'usine:

Quand les résultats sont favorables, les études sont poussées plus loin, à l'usine même, grâce à une installation-pilote plus importante. Les essais sont poursuivis en alimentant, à des débits de 5 à 30 l/h, des installations de divers types ensemencées avec des baies sélectionnées. Selon les résultats obtenus, on fait éventuellement des essais au stade semi-industriel, à des débits de 1 à 2 m³/h, avant de construire la station d'épuration définitive. [1]

3.3. Test de biodégradabilité:

3.3.1. Demande chimique en oxygène (DCO):

La demande chimique en oxygène représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder, dans un certain contexte réactionnel, les substances oxydables contenus dans l'échantillon. [18]

3.3.2. Demande biochimique en oxygène (DBO):

La demande biochimique en oxygène d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommée par les microorganismes aérobies, présents ou introduits dans cet échantillon, pour réaliser la dégradation de tous les composés présents biodégradables. [18]

D'une façon générale sur un même échantillon, les mesures effectuées conduisent à des résultats qui exprimés en mg/l, se classent dans l'ordre: DCO > DBO .

Si les composés non biodégradables sont en faible quantité on a approximativement : $DCO \approx DBO_c$.

En appelant DBO c la DBO ultime correspondant à l'oxydation

des composés carbonés (donc en excluant les phénomènes de nitrification).

Le rapport DBO_5 / DCO indique la fraction biodégradable des composés oxydables par le dichromate. Ce rapport est inférieur à un. Une valeur élevée est un indice de bonne biodégradabilité donc d'une bonne traitabilité par voie biologique. Autour de 0,5 à 0,3 le rapport devient douteux et demande une adaptation de souche. En dessous, il faut envisager un traitement physico-chimique. [18]

CHAPITRE VIII

VIII. DISTILLATION.

1. Introduction:

La distillation est un procédé qui remonte à plusieurs siècles auparavant où les huiles, parfums, breuvage sont obtenus par cette méthode. Mais depuis la découverte des champs pétrolifères, la distillation a connu un développement de plus en plus élevé, et décrit une opération unitaire qui occupe actuellement une place importante dans l'industrie. Parmi d'autres opérations telles que l'extraction, la décantation etc ..., elle intervient dans la purification plus ou moins poussée d'un produit ou tout au moins la séparation des constituants d'un mélange en utilisant leurs différences de volatilité. Le choix de l'appareillage dépend du but de l'opération et de la nature des produits à distiller car suivant l'utilisation d'un type d'installation préférentiellement à un autre, l'efficacité de l'opération s'en trouve influencée, c'est à dire le taux de purification d'une solution ou le nombre de constituants séparés. [19][20]

2. Bases théoriques de la distillation à la vapeur:

2.1. Définition de la distillation:

La distillation est une méthode dont on se sert le plus fréquemment pour séparer les constituants d'un mélange liquide, elle est utilisée aussi bien au laboratoire que dans l'industrie. [20]

2.2. Distillation par entraînement à la vapeur:

La distillation par entraînement à la vapeur permet la distillation des mélanges binaires et liquides non miscibles dans laquelle la vapeur d'eau est en contact direct avec le mélange à distiller.

Essentiellement, il s'agit de vaporiser une substance à traiter en faisant passer dans cette substance un courant de vapeur d'eau qui y est insoluble. La condensation du mélange de va-

peur d'eau et de vapeur de la substance fournit deux liquides non miscibles facilement séparables après décantation. [19]

2.3. Utilisation de la distillation à la vapeur:

La vapeur d'eau est utilisée en raison de son apport d'énergie, de son faible volume et de sa disponibilité. L'avantage principal de ce mode de distillation est l'abaissement du niveau de la température, par contre l'introduction d'eau dans le système entraîne une perte en produit. La distillation à la vapeur est utilisée dans plusieurs cas:

- _ Cas où le produit à distiller est thermiquement instable ou pouvant réagir avec d'autres composés à la température d'échantillon.
- _ Cas où le mélange à distiller est constitué de deux liquides aux températures d'ébullition élevées.
- _ Cas de séparation de deux liquides dont l'un est volatil en présence d'eau.
- _ Cas où le liquide distillé est non miscible avec l'eau.
- _ Cas où les autres méthodes de distillation ne sont pas suffisantes ou présentent un danger. [21]

2.4. Appareillage (figure VIII.1):

L'appareillage en verre comprend les parties suivantes:

- _ Un ballon de deux litres chauffé pour produire de la vapeur. Ce ballon est fermé d'un bouchon de deux trous; dans l'un est inséré un tube en verre plongeant dans l'eau et servant à parvenir toute surpression pouvant se créer à l'intérieur du système; l'autre ouverture assure le passage de la vapeur d'eau dans le mélange réactionnel.
- _ Un ballon à deux cols (un pour l'entrée de la vapeur d'eau et

un pour la sortie de la vapeur chargée en solvant) contient le solvant.

Ce ballon est suivi d'un réfrigérant où les vapeurs chargées de solvant sont totalement condensées.

_ Un collecteur où le condensat est recueilli. [19]

2.5. Calcul du rendement:

Nous faisons le calcul des rendements par la méthode (directe) des rapports de poids. Le rendement est donc déterminé comme suit: [19]

$$R \% = \frac{\text{masse du solvant extrait}}{\text{masse de la charge}} \times 100$$

3. Distillation "norme ASTM":

Cet essai fait l'objet de la norme NF M07.002 [15]

3.1. Définitions:

_ **Point initial** : c'est la température relevée où la première goutte de distillat tombe à l'extrémité du tube condenseur.

_ **Point final** : c'est la température maximale relevée au cours de l'essai de distillation.

_ **Point sec** : c'est la température relevée au moment de la vaporisation de la dernière goutte de liquide, au fond du ballon de distillation.

_ **Récupération totale** : c'est la somme du volume total condensé et du contenu du ballon en fin d'opération. ($V_{r,t}$)

_ **Volume condensé** : volume du distillat exprimé en millilitre recueilli dans l'éprouvette graduée lorsque le thermomètre atteint la température spécifiée.

_ **Résidu** : il est déterminé par la mesure directe du volume du liquide restant dans le ballon enfin d'essai. (V_R)

_ **Pertes** : c'est la différence entre le volume de la prise d'es-

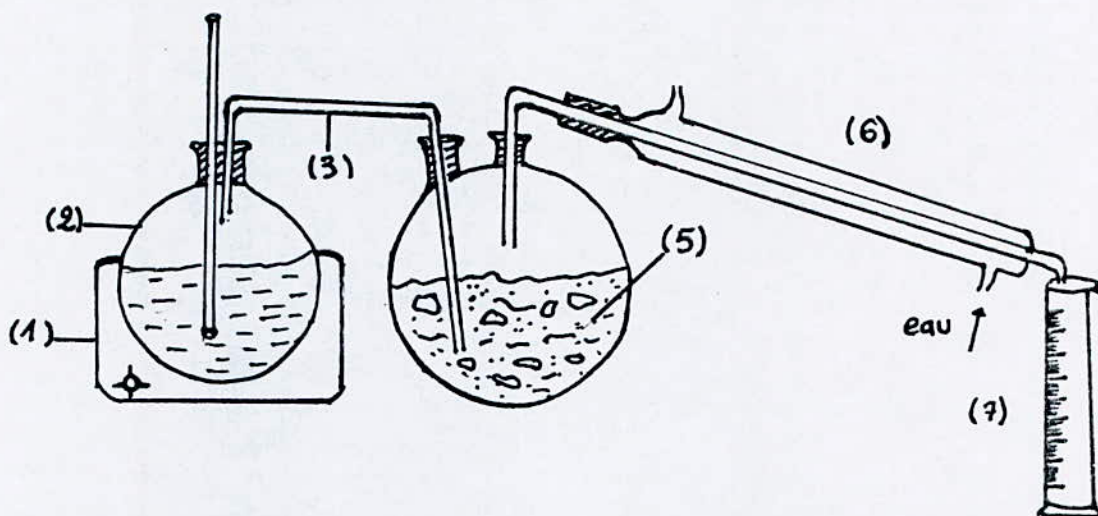
sai et la récupération totale.

3.2. Appareillage:

L'appareillage comporte un ballon de distillation ASTM pouvant contenir 100 ml de produit que l'on chauffe à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuir baignant dans de l'eau froide, puis recueillies dans une éprouvette graduée.

On note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie du tube: c'est le point initial du produit considéré. Enfin de distillation, la température passe par un maximum: c'est le point final.

Fig. VIII.1 : distillation à la vapeur (avec un seul ballon de production de la vapeur d'eau).



- 1- chauffe ballon
- 2- ballon de production de vapeur
- 3- tube en verre
- 4- ballon de distillation
- 5- solvant
- 6- réfrigérant
- 7- collecteur de condensat

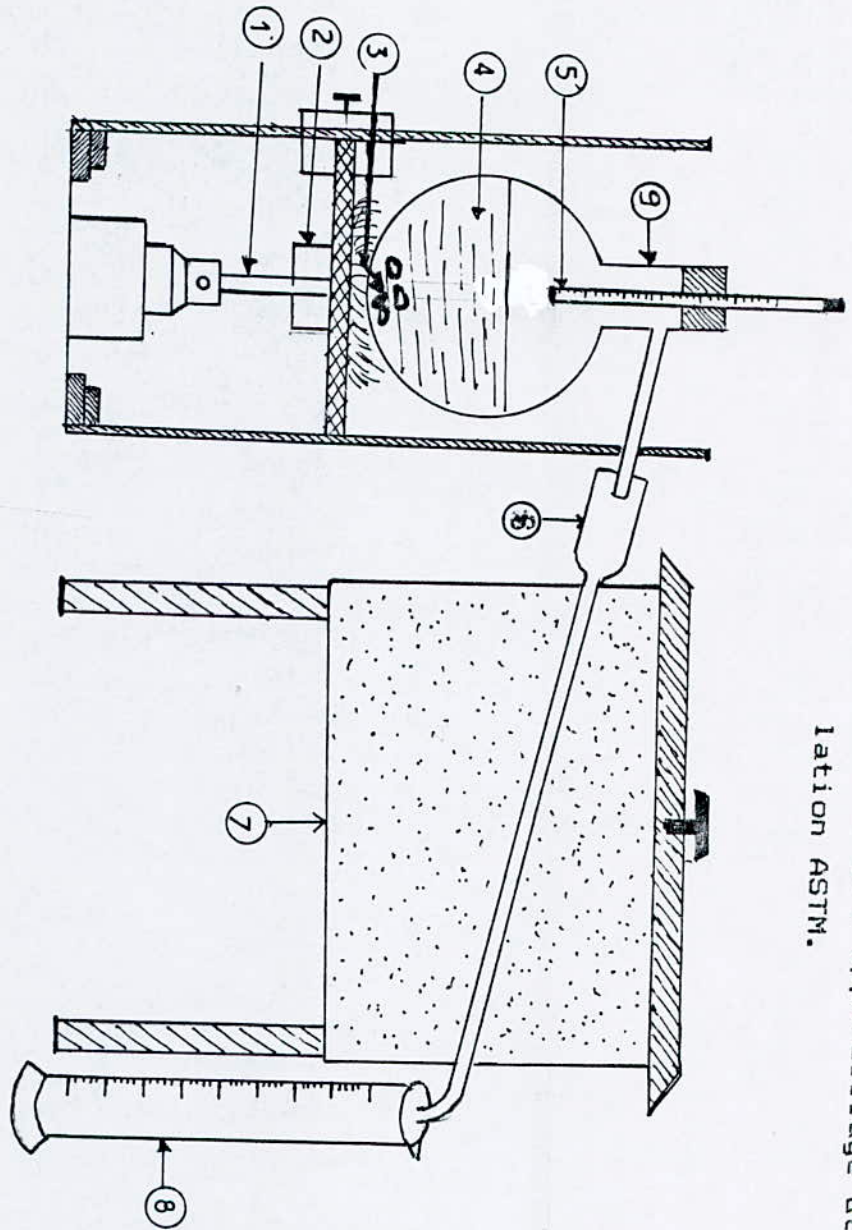


Fig. VIII.2 : schéma de l'appareillage utilisé lors de la distillation ASTM.

- ① Brûleur
- ② Cheminée
- ③ Pierres ponce
- ④ Solvant
- ⑤ Thermomètre
- ⑥ Condenseur
- ⑦ Bac d'eau froide
- ⑧ Epruvette graduée
- ⑨ Ballon de distillation ASTM

CHAPITRE IX

IX. METHODOLOGIE D'ANALYSE.

1. Prélèvements et échantillonnage:

Afin d'évaluer la pollution engendrée par les effluents de la tannerie de Rouiba, nous avons jugé utile de procéder à un échantillonnage au niveau du bain de dégraissage et au niveau de l'exutoire. Ainsi les points de prélèvements se situent au niveau:

Point A : exutoire.

Point B : bain de dégraissage.

Les conditions nécessaires à la conservation des échantillons jusqu'au moment de l'analyse ont été respectées.

2. Paramètres étudiés:

La connaissance du type d'industrie nous permet de connaître les différents paramètres à analyser.

2.1. Point A:

Pour le prélèvement de l'exutoire, nous avons étudié les paramètres suivants:

- _ odeur;
- _ couleur;
- _ température;
- _ pH;
- _ conductivité;
- _ MES;
- _ MVS;
- _ DBO₅;
- _ DCO;
- _ chlorures;
- _ sulfures;
- _ NTK;

- _ NO₃⁻
- _ NH₄⁺;
- _ phosphates;
- _ chrome;
- _ tannins.

2.2. Point B:

2.2.1. Identification du solvant utilisé par l'ENIPEC:

Un échantillon du pétrole utilisé pour le dégraissage à l'ENIPEC nous a été donné. Pour déterminer ses caractéristiques nous avons effectué :

- _ la mesure de l'indice de réfraction n (réfractomètre).
- _ la mesure de la densité d .
- _ une distillation ASTM.

Pour la distillation ASTM nous avons procédé comme suit

- _ Nous avons introduit soigneusement 100 ml de pétrole dans le Ballon "de distillation ASTM" contenant des pierres poncees.
- _ Nous avons mis sur la plaque d'amiante, le dérivé du ballon étant relié au tube condenseur à l'aide d'un bouchon de liège pour éviter les pertes en distillat (voir figure VIII.2).
- _ Nous avons réglé le chauffage de manière à ce que l'obtention du point initial n'exède pas 15 mn. Entre le point initial et la fin de la distillation (marquée par une diminution de température), nous avons noté les températures correspondant aux volumes de distillat spécifiés pour l'essai.

2.2.2. Composition de la coupe pétrolière:

En plus de l'indice de réfraction et de la densité, nous avons déterminé le point d'aniline PA afin d'appliquer la méthode ndPA. Pour cela nous avons pris 10 ml d'aniline et 10 ml de pétrole, nous les avons placés dans un gros tube à essai. Le mé-

lange ainsi obtenu est ensuite chauffé, jusqu'à ce que les deux phases se résolvent en une seule. A l'apparition du trouble net, nous avons noté la température.

2.2.3. Facteurs analysés:

Nous avons étudié les paramètres suivants:

- _ odeur;
- _ couleur;
- _ température;
- _ DBO₅;
- _ DCO;
- _ pH;
- _ MES;
- _ conductivité;
- _ graisses et huiles.

2.2.4. Test de biodégradabilité:

2.2.4.1. Objet:

Il s'agit d'appliquer une méthode d'évaluation de la biodégradabilité microbienne aérobie des produits organiques c'est à dire la possibilité de les éliminer sous forme de constituants cellulaires microbiens (biomasse), le dioxyde de carbone, d'eau et de produit minéraux. [22]

2.2.4.2. Principe:

- _ biodégradation des produits organiques dissouts dans l'eau par des microorganismes chimioorganotrophes les utilisant comme seule source de carbone et d'énergie.
- _ mesure de la DBO₅ et de la DCO.
- _ mesure du carbone organique total des boues (annexe 13)
- _ évaluation de la biodégradabilité

2.2.4.3. Mode opératoire:

Nous avons préparé 2 litres du milieu d'épreuve comme suit:

* Dissoudre dans l'eau distillée:

_ Sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,600 g
_ Nitrate d'ammonium NH_4NO_3	0,300 g
_ Dihydrogène-phosphate de potassium KH_2PO_4	0,600 g
_ Hydrogène-phosphate de sodium $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$...	4,000 g
_ Sulfate de magnésium $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,100 g
_ Chlorure de calcium $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,100 g
_ Extrait de levure	0,010 g

.100 ml de la solution d'oligo-élément préparée comme suit:

_ Sulfate de fer(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,100 g
_ Sulfate de manganèse $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,100 g
_ Tetraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,025 g
_ Nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,025 g
_ Chlorure de cuivre (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,025 g
_ Chlorure de zinc ZnCl_2	0,025 g
_ Métavanadate d'ammonium NH_4VO_3	0,010 g
_ Eau distillée	100 ml

Compléter au volume (2 litres).

* Préparation de l'inoculum:

Nous avons prélevé les boues du bassin d'aération de la station d'épuration des eaux usées de Baraki. Ce prélèvement est utilisé dans un délai inférieur à 12 heures, transport compris et n'est pas resté plus de 6 heures sans aération. Après une heure de décantation, nous avons recueilli le dépôt d'inoculum.

Nous avons ensuite réparti notre échantillon dans 3 erlens identiques. L'échantillon étant: **3** litres de l'effluent du point B+375m du milieu d'épreuve.

Soit alors 4 erlens numérotés de 1 à 4 contenant respectivement:

- _ Erlen 1: 1125 ml de l'échantillon + 162 ml d'inoculum
- _ Erlen 1: 1125 ml de l'échantillon + 162 ml d'inoculum
- _ Erlen 1: 1125 ml de l'échantillon + 162 ml d'inoculum
- _ Erlen 1: 1125 ml de du milieu d'épreuve + 162 ml d'inoculum

Nous avons prélevé 10 ml de chaque erlen en vue de dosage de carbone organique total des boues, ainsi que 2 ml qui seront dilués dans l'eau distillée en vue de mesure de DCO et de DBO₅. Ces analyses correspondent au temps t=0, nous avons placé les erlens 1,2,3 et 4 en aération et cela durant toute la durée de l'essai. Nous avons effectué le dosage de carbone organique total des boues au temps t=3j, t=6j, t=9j, t=11j, t=14j, t=19j, et la mesure de DCO et DBO₅ au temps t=3j, t=5j, t=7j, t=12j, t=15j et t=26j .

Nous avons arrêté l'essai au temps t=26j.

2.2.5. Séparation de l'émulsion de dégraissage:

Afin de séparer l'émulsion stable après rejet, nous avons procédé de deux façons: par décantation et par centrifugation.

2.2.5.1. Décantation:

Pour disperser l'émulsion de l'effluent de dégraissage, nous avons ajouté le chlorure de sodium (100 g/l). [9]

Nous avons alors opéré avec les ampoules à décanter comme suit:

- _ Ampoule 1 : 50 ml de l'effluent + 5 g de NaCl
- _ Ampoule 2 : 1000 ml de l'effluent + 100 g de NaCl
- _ Ampoule 3 : 250 ml de l'effluent + 25 g de NaCl
- _ Ampoule 4 : 250 ml de l'effluent + 25 g de NaCl
- _ Ampoule 5 : 250 ml de l'effluent + 25 g de NaCl
- _ Ampoule 6 : 250 ml de l'effluent + 25 g de NaCl
- _ Ampoule 7 : 250 ml de l'effluent (sans NaCl)

Nous avons alors laissé en repos les émulsions de dégraissage, après un certain temps de décantation nous avons obtenu 3 phases distinctes:

- _ Une phase organique surnagente
- _ Une phase aqueuse
- _ Une phase intermédiaire.

Nous avons alors étudié les paramètres analytiques des 3 phases obtenues pour l'ampoule 1:

- _ DBO₅
- _ DCO
- _ pH

2.2.5.2. Amélioration de la décantation:

Une série d'observations a permis de déterminer qu'une élévation de la température du mélange résiduaire provoquait une accélération de la décantation [23].

Nous avons alors chauffé nos échantillons suivant 4 essais à différentes températures:

- _ Ampoule 3 : T = 30 °C
- _ Ampoule 4 : T = 40 °C
- _ Ampoule 5 : T = 50 °C
- _ Ampoule 6 : T = 60 °C
- Ampoule 7 : T = 40 °C

2.2.5.3. Centrifugation:

Nous avons préparé un échantillon de 100 g/l comme suit:
250 ml de l'effluent + 25 g de NaCl

Nous avons ensuite placé notre échantillon dans la centrifugeuse à 6000 tr/mn pendant 20 minutes.

Nous opérons alors avec l'ampoule 8.

2.2.6. Distillation par entraînement à la vapeur:

Nous avons recueilli la phase organique surnageante de chacune des ampoules 2,3,4,5,6,7, et 8 et nous avons effectué la distillation à la vapeur de chacune des phases organiques afin de récupérer le solvant.

Pour distiller à la vapeur, nous portons à l'ébullition l'eau constituant la source de vapeur sans la relier au ballon qui contient le solvant. Lorsque l'ébullition commence, nous

branchons la source de vapeur au ballon de distillation. L'entraînement continue jusqu'à ce que les gouttelettes condensées ne contiennent plus de solvant à leur surface (condensat devient limpide). Le solvant (phase surnageante) est séparé de l'eau par simple décantation. d'expérience, nous avons remarqué qu'une partie de vapeurs se condensait avant d'atteindre le réfrigérant où les tubes en verre et revenait dans les ballons, ce qui provoque une perte de chaleur. Pour remédier à ce problème, nous avons calorifugé avec de l'amiante le ballon de distillation ainsi que le ballon de production de vapeur.

2.2.7. Paramètres d'identification:

Afin de déterminer les caractéristiques des différents solvants récupérés par distillation à la vapeur, nous avons réalisé pour chaque solvant récupéré:

- _ la distillation ASTM
- _ la mesure de la densité
- _ la mesure de l'indice de réfraction.

2.2.8. Etude comparative:

Pour comparer le solvant utilisé en tannerie avec les solvants que nous avons récupéré par distillation à la vapeur, nous avons procédé à une étude comparative et ceci en se basant sur les deux méthodes suivantes:

- _ spectroscopie infra-rouge (IR)
- _ chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Nous avons alors analysé la totalité de nos échantillons en CPG et en IR.

2.2.9. Analyse de l'eau obtenue par distillation à la vapeur:

Après avoir séparé les phases aqueuses des phases solvants obtenues par la distillation à la vapeur, nous avons fait l'ana-

lyse des phases aqueuses séparées des solvants 3,6 et 7:

- _ oxygène dissout
- _ turbidité
- _ conductivité
- _ pH

Nous avons aussi analysé la phase aqueuse séparée du solvant 6 en CPG.

CHAPITRE X

X. RESULTATS ET INTERPRETATION.

Toutes les analyses effectuées donnent des renseignements sur la nature et l'importance de la pollution et permettant d'établir le bilan de pollution de l'unité. La synthèse des données biologiques, chimiques et physiques obtenues par le travail d'analyse, permet d'apprécier une eau résiduaire et donc d'avoir une première idée des techniques d'épuration envisageables.

Normes des rejets:

Nous présentons dans le tableau X.1 les normes fixant le seuil limite de certains paramètres avant rejet dans émissaire. Ainsi nous procéderons à une comparaison de nos résultats pour avoir une idée sur l'ampleur de la pollution engendrée par la tannerie-mégisserie de Rouiba.

Tab. X.1 : Normes des rejets [24]

Paramètres	Unités	valeurs
Temperature	°C-	30
pH		6.5 - 8.5
Oxygène	mg/l	5
DBO ₅	mg/l	30
DCO	mg/l	90
Cr ³⁺	mg/l	0.2 - 2
S ²⁻	mg/l	0.1 - 10
Phosphates	mg/l	2
Huiles et graisses	mg/cm	20
Conductivité	mg/cm	1
Azote (NH ₃)	mg/l	150

1. POINT A:

Nous résumons dans le tableau X.2 les résultats des analyses effectuées au niveau de l'exutoire.

Tab. X.2 : résultats des analyses au niveau du point A.

Paramètres	Unités	Valeurs
Temperature	°C	24
pH	--	9.3
Conductivité	ms/cm	10,8
MES	mg/l	6794
MVS	mg/l	4132
DBO ₅	mg/l	4000
DCO	mg/l	10512
Chlorures	mg/l	3140
Sulfures	mg/l	254
NTK	mg/l	372
NO ₃ ⁻	mg/l	180
NH ₄ ⁺	mg/l	233
phosphates	mg/l	38
Chrome	mg/l	26
Tannins et lignines	mg/l	1060

1.1 Interprétations:

- Odeurs:

La présence d'une odeur désagréable provient en général des produits chimiques, de matières organiques en décomposition.

En effet nous sentons l'odeur des sulfures qui est la plus dominante.

- Couleur :

En plus du caractère polluant qu'elle présente, la couleur a certains inconvénients au niveau des analyses physico-chimiques. Dans l'exutoire, les eaux de la tannerie-mégisserie de Rouiba sont colorées en vert foncé traduisant donc la persistance de la couleur apportée par le chrome lors du tannage.

- Température:

La température étant de 24 °C, elle ne présente donc pas un caractère polluant.

- PH:

Le PH tend à être basique, alors qu'un PH relativement constant et proche de la neutralité est nécessaire à la stabilité de la composition chimique et à l'équilibre biologique du milieu receveur.

- Conductivité:

La forte concentration de l'effluent en sels dissociables, explique parfaitement la valeur élevée de la conductivité.

- MES et MVS:

Nous avons observé une grande quantité en MES et MVS, ce qui traduit le degré élevé de pollution des eaux résiduaires de la tannerie-mégisserie de Rouiba. En ce qui concerne les MES, elles présentent la totalité des matières non dissoutes contenues dans l'eau, qu'elles soient décantables ou non alors que les MVS représentent la fraction organique des matières en suspension et elles constituent environ 70% des MES.

- DBO5:

Le chrome et les sulfures pouvant être des substances inhibitrices, présentant un effet direct sur la croissance des bactéries, pour cela nous avons dilué notre échantillon dans de l'eau distillée, et relevé aussi une valeur élevée traduisant la présence de matières organiques biodégradables. La courbe de DBO5 est représentée sur la figure X.1. (annexe 2)

- DCO:

La valeur élevée de la DCO est due à la présence de grandes quantités de matières organiques et minérales, oxydables chimiquement.

- Les chlorures:

Les chlorures se trouvent en très grandes quantités dans les rejets de la tannerie-mégisserie de Rouiba, ceci étant dû à l'utilisation massive de NaCl lors du tannage. Ces chlorures peuvent conduire à un déséquilibre biochimique du récepteur et avoir une action toxique.

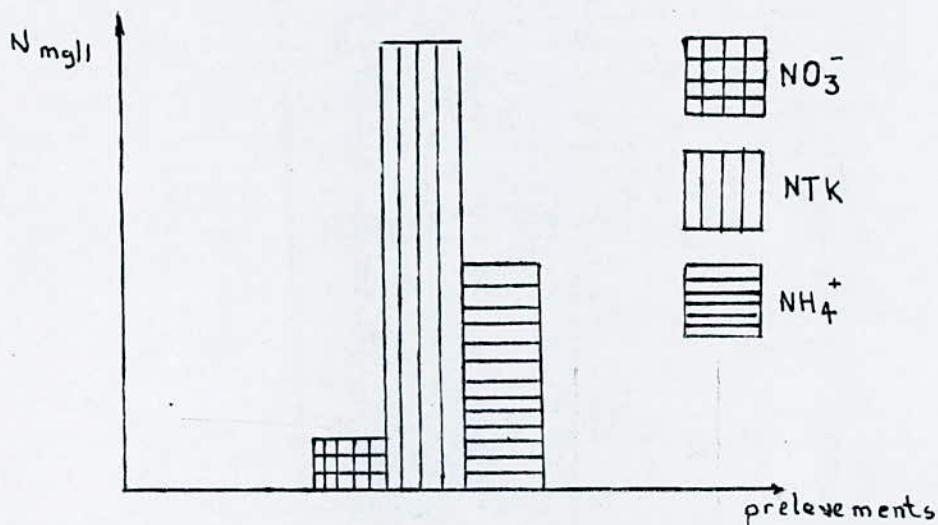
- Les sulfures:

Les sulfures sont présents en quantités très importantes. Employé abondamment pour l'épilage, le sulfure est une substance toxique dont le rejet est proscrit par la législation.

- Azote:

L'utilisation des produits azotés à l'ENIPEC de Rouiba, explique la forte pollution azotée. Il se présente sous forme organique (protéines dissoutes) et sous forme minérale (NH_4^+ , NO_3^-). Dans les effluents de la tannerie, la teneur en azote minéral est faible par rapport à celle de l'azote organique. La figure X.2 montre une comparaison des différentes formes d'azote. Les nitrates sont dosés par auto-analyseur, le spectre obtenu est représenté sur la figure X.3 (Annexe 7).

Fig X.2 : teneur relative aux différentes formes d'azote



- Phosphates:

L'utilisation de grandes quantités de détergents lors des opérations trempes et dégraissage, explique la forte teneur en phosphates de l'effluent de l'exutoire.

- Le chrome et les tannins:

La quantité de chrome toxique n'atteint pas une valeur alarmante, étant donné qu'en période de temps située entre avril et juin, l'ENIPEC de Rouiba réduit son utilisation en chrome lors du tannage, car elle emploie les tannins végétaux (mimosa). Lors du tannage minéral (sels du chrome), la quantité de chrome peut atteindre la valeur de 441 mg/l, au niveau de l'exutoire. Cependant, l'utilisation des tannins végétaux, donne des quantités très élevées de tannins dosés par la méthode colorimétrique. La courbe d'étalonnage est représentée sur la figure X.4 (annexe 11).

Conclusion :

La pollution engendrée par l'unité de transformation de la peau brute de Rouiba, est caractérisée par un volume important d'eaux résiduelles, contenant une grande partie de matières oxydables, en majorité des matières organiques, des taux élevés de matières solubles et en suspension, et certains composés toxiques présentant un danger pour l'environnement.

2. Point B:

2.1. Identification du solvant utilisé à l'ENIPEC:

Nous avons obtenu les résultats suivants:

$n_{D20} = 1,445$

$d_{20} = 0,791$

_ La distillation ASTM . Les résultats sont représentés dans le tableau X.3

Tableau X.3 : Résultats de la distillation ASTM du solvant dégraissant

% Volumique	Temperature °C
PI	150
5	178
10	186
15	190
20	194
30	200
40	204
50	208
60	212
70	216
80	222
85	226
90	233
95	246
PF = 96	248

$V_{r.t} = 97.2 \text{ ml}$

$V_p = 2.8 \text{ ml}$

La courbe de distillation ASTM est représentée sur la figure X.5. L'axe des ordonnées porte les températures celui des abscisses le pourcentage volumique.

Interprétation :

Le solvant utilisé à l'ENIPEC lors du dégraissage est un kérosène (JETA.1) . Ceci a été confirmé après la comparaison de nos résultats avec les caractéristiques du kérosène de la raffinerie d'Alger étudiées par les chercheurs du HCR [12].

2.2. Composition de la coupe pétrolière kérosène:

$n_{D20} = 1,445$

$d_{20} = 0,791 \text{ g/cm}^3$

PA = 69 °C

d'où % CA = 13,7.

% CN = 21,6.

% CP = 64,6.

Interprétation:

Le pourcentage en carbone aromatique étant le plus faible. La présence d'une grande proportion de C10 à C14 (n paraffines) dans un kérosène est intéressante, car cet hydrocarbure est utilisé pour produire des détergents biodégradables [13].

En effet les alcanes sont très facilement assimilés par oxydation du groupe Methylene terminal. La biodégradation est d'autant plus rapide que la molécule de paraffine est plus linéaire. Les aromatiques les plus difficilement biodégradables subissent une succession de réactions enzymatiques en présence d'oxygène. Ces étapes demandent toutes de l'oxygène libre; en effet bien que de nombreux auteurs aient envisagé la possibilité d'une oxydation anaérobie des HC en présence du sulfate ou des nitrates, l'expérience ne semble pas leur donner raison; du moins dans des conditions rigoureusement contrôlées. La dégradation des hétérocycles demandent également de l'oxygène moléculaire, mais on ne sait presque rien sur les étapes intermédiaires [16].

Dans la suite du travail nous avons alors effectué un test de biodégradabilité de l'effluent de dégraissage en présence d'oxygène.

2.3. Facteurs analysés et interprétation:

Les résultats d'analyse physico-chimiques, de l'effluent de dégraissage sont résumés dans le tableau X.4

$\Delta T(^{\circ}C)$

Fig X.5 : Courbe ASTM du solvant dégraissant.

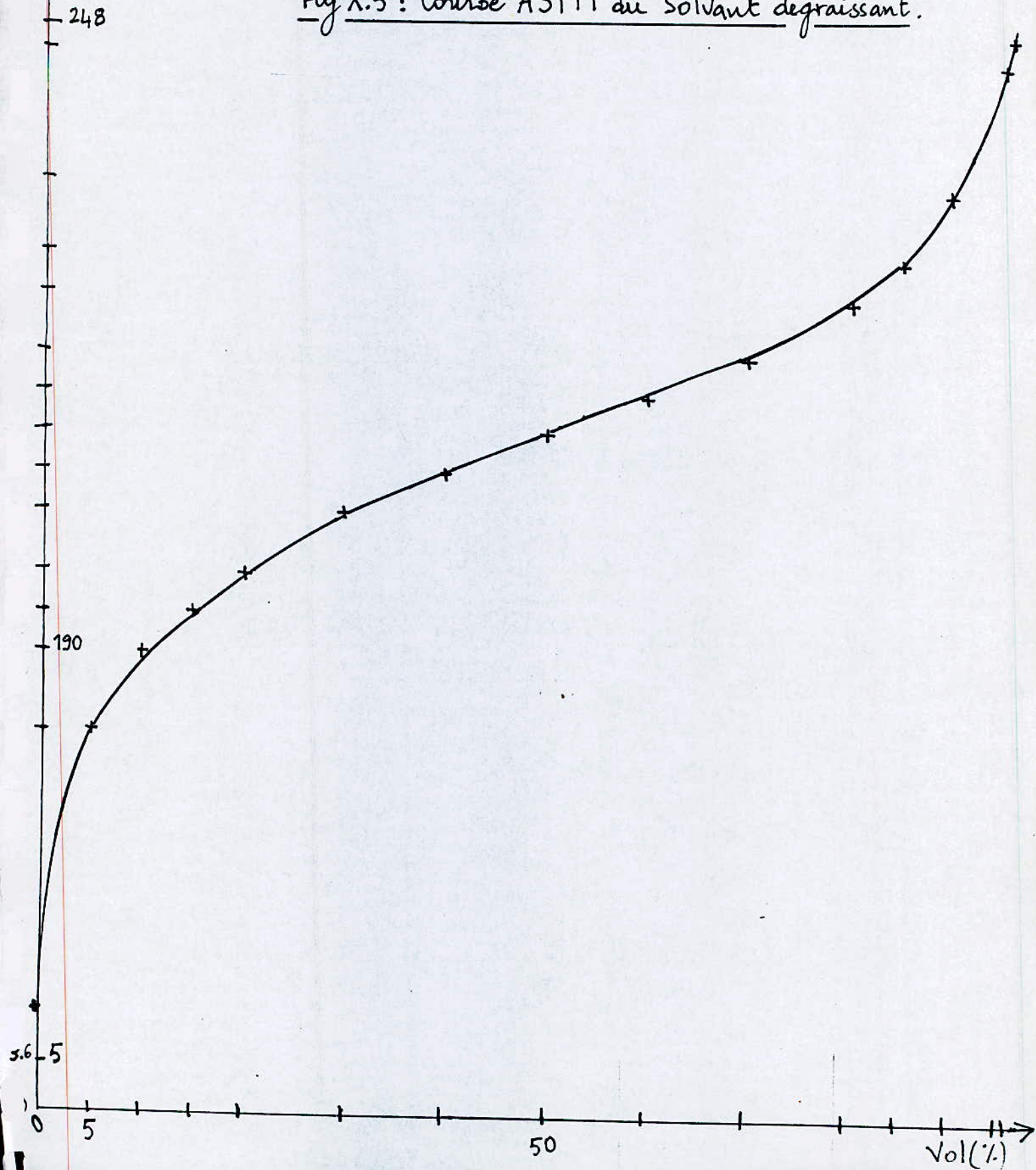


Tableau X.4 : Résultats des analyses au niveau du point B

Paramètres	Unités	Valeurs
Temperature	°C	30
pH	---	8.6
Conductivité	ms/cm	17.95 à 24 °C
MES	mg/l	1175
DCO	mg/l	60 000
DBO ₅	mg/l	20 000
Huilles et les graisses	mg/l	464 000

- Odeur :

La présence d'une odeur moins désagréable que celle sentie au niveau de l'exutoire est due au kérosène utilisé comme agent dégraissant (200 PPb d'hydrocarbures dans l'eau suffisantes pour en altérer l'odeur).

- Couleur:

Lors de son évacuation , l'effluent de dégraissage se présente sous forme d'une émulsion laiteuse ayant une couleur blanche sale due à la présence d'une forte charge en kérosène , graisse ainsi qu'un détergent.

- Température:

Au moment de son évacuation , l'effluent de dégraissage est à une température de 30°C , due aux mouvements rotatifs des foulons (frottements). Quelques instants après , elle devient égale à la température ambiante, ne présentant donc pas une action néfaste sur l'environnement.

- PH:

Le PH observé est un PH faiblement basique donc proche de la neutralité.

- Conductivité

Nous avons noté une conductivité supérieure à celle de l'effluent de l'exutoire traduisant une quantité importante de sels ionisables donc un degré élevé de minéralisation.

- MES

Les matières en suspension représentent théoriquement tout ce qui n'est pas dissout dans l'eau , y compris les hydrocarbures liquides solubles.

- DCO

Vue les quantités considérables de matières oxydables contenues dans le bain de dégraissage , nous avons relevé une DCO plus importante que celle de l'effluent de l'exutoire.

- DBO5

La valeur élevée de la DBO5 est due à la présence de matières organiques biodegradables en grandes quantités. La quantité d'oxygène absorbée sera d'autant plus grande que les matières sont plus abondantes. Le principe de la mesure de la DBO5 repose sur la détermination de l'oxygène disparu en un temps donné (5 jours), lors de la dilution de l'échantillon dans l'eau distillée. La courbe de DBO5 est représentée sur la figure X.6 (voir annexe 2).

- Les huiles et les graisses :

L'effluent du point B est fortement chargé par les huiles et les graisses. Celles-ci ne sont pas des substances chimiques de composition définie, mais peuvent renfermer des milliers de composés organiques possédant différentes propriétés physiques, chimiques et toxicologiques. Ces composés peuvent être volatils ou non volatils, solubles ou insolubles, persistants ou facilement biodegradables. Contrairement à d'autres composés d'espèces chimiques distinctes, l'huile et la graisse sont définies par la méthode spécifique utilisée pour le dosage.

Lors du dosage de l'huile, on ne mesure pas qu'une quantité

absolue d'une quantité spécifique mais plutôt des groupes de substances présentant des caractéristiques physiques analogues en fonction de leur solubilité dans le solvant. La méthode gravimétrique est le dosage le plus classique. Elle comporte une extraction par un solvant (hexane) et une pesée de l'huile extraite après distillation du solvant. Le rendement de l'extraction est de 85% pour les aliphatiques et de 20% pour les aromatiques. De plus lors de la distillation il y a encore des pertes par entraînement azéotropiques. [25]

Conclusion:

L'étude physico-chimique de l'effluent du point B nous a permis d'entrevoir les possibilités d'un traitement biologique.

2.4. Tests de biodégradabilité

2.4.1 Aération

L'aération est indispensable puisque les micro-organismes ont besoin d'oxygène libre pour oxyder les fractions pétrolières (kérosène) et les convertir d'une part en une biomasse et d'autre part en CO₂ et H₂O. Nous avons assuré l'aération à l'aide d'un compresseur.

2.4.2 Les éléments nutritifs

Comme tous les êtres vivants, les micro-organismes de l'épuration ont besoin d'éléments minéraux indispensables à leur croissance, en particulier d'azote et de phosphore.

Des oligo-éléments sont également nécessaires.

La présence du milieu d'épreuve assure donc les éléments nutritifs pour les micro-organismes susceptibles de dégrader les produits organiques (kérosène, graisse) contenus dans l'effluent de dégraissage et les utilisant comme seule source de carbone et d'énergie.

2.4.3 Densité optique DO

- Les résultats de la densité optique au cours du test de biodégradabilité sont représentés dans le tableau X.5.

- La courbe d'étalonnage donnant la densité optique des quantités croissantes de glucose opérés dans les mêmes conditions expérimentales, est représenté sur la figure X.7 (voir annexe 13)

- Les quantités de carbone organiques total des boues biologiques sont données dans le tableau X.6

Interprétations :

La densité optique DO est proportionnelle à la quantité de carbone total COT présent dans les boues. Les variations de la DO au cours du temps est expliquée comme suit:

Erlen N° 4:

L'augmentation de la DO jusqu'à t=6 jours de l'Erlen N°4 contenant le témoin est le résultat de la multiplication bactérienne donc de la croissance des boues mises en présence d'oligoéléments dans le milieu d'épreuve.

Tableau X.5 Variation de la densité optique DO au cours du temps

DO de temps t	Erlen 1	Erlen 2	Erlen 3	DO moy1,2,3	Erlen 4
T=0 j	0.140	0.132	0.119	0.130	0.010
t=3 j	0.294	0.194	0.244	0.244	0.045
t=6 j	0.235	0.353	0.301	0.296	0.037
t=9 j	0.861	0.880	0.902	0.881	/
t=11 j	0.631	0.782	0.704	0.706	/
t=14 j	0.361	0.415	0.413	0.396	0.046
t= 19j	/	/	/	/	0.046

Tableau X.6 correspondance des DO en Mg de COT presents dans les boues

Temps t	DO MOY 1,2,3	g de glucose moy 1.2.3.	mg de COT moy 1.2.3	mg de COT erlen 4
t = 0	0.130	0.0210	8.4	0.7
t = 3 j	0.244	0.044	16.0	3.0
t = 6 j	0.296	0.0483	19.3	2.5
t = 9 j	0.881	/	+ de 30	/
t = 11 j	0.706	/	+ de 30	/
t = 14 j	0.369	0.0645	25.8	3.0
t = 19 j	/	/	+ de 30	3.0

Pour t=9j et t=11, nous n'avons pas mesuré les DO à cause des incidents survenus au cours des expériences (cassures des tubes de la centrifugeuse).

Nous avons constaté que pour t=14j et t=19j de l'essai, la DO n'a pas varié traduisant alors la phase stationnaire de la croissance

des micro-organismes.

Erlen N°1,2 et 3

Nous avons constaté l'augmentation de la densité optique jusqu'à $t=9j$, malgré cela, nous ne pouvons affirmer à ce stade de l'expérience la croissance des micro-organismes, étant donné qu'il y a possibilité de l'adsorption des hydrocarbures sur les boues biologiques, provenant du kérosène contenu dans l'effluent de dégraissage ou de la rupture de ses cycles aromatiques. Ces cycles qui au départ n'étaient pas dosables par la technique appliquée, ils le seront peut-être devenus après leur rupture.

La DO est devenue non mesurable à $t=19j$ car la quantité de carbone contenu dans les échantillons prélevés a dépassé de loin 30 mg, ce qui rend la méthode norme AFNOR non applicable.

La diminution de la DO à $t=11j$ et $t=14j$ peut s'expliquer par deux difficultés d'échantillonnage à savoir:

- Les prélèvements ont été faits dans des pipettes de 25 ml ayant des petites ouvertures.
- Un manque d'agitation (l'effluent devient lourd à cause du phénomène de l'évaporation).

2.4.4-Demande biochimique en oxygène.DBO5

Les valeurs de DBO5 relevées au cours du temps pour les erlens 1,2 et 3 ne sont pas reproductibles.Les courbes de DBO5 sont représentées sur les figures X.8,X.9,X.10,X.11,X.12,X.13,et X.14 correspondant respectivement à $t=0j, t=3j, t=5j, t=7j, t=12j, t=15j, et t=20j$. pour les erlens 1,2 et 3(annexe 2).Les valeurs de DBO5 pour l'erien 4 sont représentées dans le tableau X.7.

Tableau X.7 : Résultats d'analyse de DBO5 au cours du test de biodégradabilité.

Temps t	DBO5 de l'erien 4
t =0j	non mesurable
t =3j	-----
t =5j	-----
t =7j	-----
t =12j	-----
t =15j	360
t =20j	non mesurable
t =26j	-----

La DBO5 est non mesurable(ou faible à $t=15j$) traduisant donc l'absence de matières organiques carbonnées(milieu d'épreuve contenant les oligo-éléments).Pour toutes les mesures de DBO5 nous avons effectué des dilutions dans l'eau distillée car la mesure de DBO5 sur les effluents pétroliers est difficile pour les raisons suivantes :

- La plupart des hydrocarbures sont difficilement biodegradables sinon très lentement.
- Ils viennent s'adsorber sur les boues biologiques de l'ensemencement en bloquant l'activité de celles-ci.
- Des composés toxiques co-présents avec les hydrocarbures peuvent inhiber le processus biologique.

2.4.5-Demande chimique en oxygène DCO

Nous avons relevé des valeurs de DCO pour les erlens 1,2 et 3

tres elevées et non reproductibles .
Pour l'erlen. 4, les résultats obtenus sont représentés dans le
tableau X.8 .

Tableau X.8: Résultats d'analyse de DCO au cours du test de
biodegradabilité

Temps t	DCO de l'erlen 4
t =0j	500
t =3j	375
t =5j	5000
t =7j	460
t =12j	460
t =15j	500
t =20j	1000
t =26j	800

2.4.6-Interprétations

Dans l'erlen 4 , nous devrions avoir une stabilité de la DCO (du moins apres un certain temps d'adaptation),en effet à t=7j jusqu'à t=15j la DCO ne varie pratiquement pas ,néanmoins nous assimilerons les écarts observés aux conditions de manipulations. L'incohérence des résultats d'analyses de DBO5 et de DCO pour les erlen s 1,2 et 3 a rendu l'interprétation pratiquement difficile.Pour mieux exploiter nos résultats expérimentaux, nous avons établi les rapports DBO5m/DCO avec:
DBO5m:la moyenne des DBO5 des erlenes 1,2 et 3
DCOm:la moyenne des DCO des erlenes 1,2 et 3
Soit le tableau X.9 (annexe 2).En général nous avons noté des valeurs importantes de DCO et de DBO5 ,traduisant la présence d'une forte charge polluante(matière organique,graisse,kérosène,émulgateur).
Les rapports DBO5m/DCOm indiquant la fraction biodégradable des composés oxydables par le dichromate ,sont tous inférieurs 0.3,donc c'est un indice de non biodégradabilité.Cependant le rapport DBO5m/DCOm diminue pratiquement au cours du temps ce qui nous permet de dire qu'il y'a eu élimination d'une partie des produits les plus facilement biodégradables.[18]

2.4.7-Conclusion

Suite aux résultats obtenus au cours de notre test de biodégradabilité nous pouvons que l'effluent du bain de dégraissage n'est pas traitable par voie biologique et pour une période de 26 jours et avec les conditions de notre essai. Il faut donc envisager un traitement physico-chimique. Pour cela nous proposons la séparation de l'émulsion de dégraissage par décantation et la récupération du kérosène par distillation.

2.5. Décantation

L'émulsion est due à la stabilisation des mélanges matières grasses et hydrocarbures avec l'eau à travers les émulsions, à l'aide des émulsifiants. En effet, le simple mélange d'un émulsifiant avec un corps gras permet une bonne dispersion dans l'eau et l'on obtient des émulsions laiteuses. L'émulsion laiteuse stable finit par se séparer en 3 phases par addition d'un sel (NaCl à 100 g/l) qui facilite leur transformation en un système contenant:

- Une phase solvant (surnageant)
- Une phase intermédiaire (graisse)
- Une phase aqueuse (saumure).

Les résultats des analyses effectués sur l'ampoule à decanter N°1 sont résumés dans le tableau X.10

Tableau X.10 Paramètres polluants au cours de la decantation

:Paramètres	Mélange	phase solvant	phase aqueuse
DBO ₅ (mgO ₂ /l)	non mesurable	non mesurable	12 000
DCO (mg O ₂ /l)	40 000	24 000	15 000
pH	8,6	8,5	8,6

Interprétations:

- ampoule 1

La forte charge de l'effluent de dégraissage en matières oxydables a diminué en se répartissant dans les phases solvant et aqueuse. La faible dilution des échantillons (mélange et solvant) a rendu la DBO5 non mesurable, car la forte teneur en sel du mélange peut conduire à une inhibition du pouvoir oxydant des micro-organismes. Quant à la phase solvant, il y'a peut être insuffisance des microorganismes capables de métaboliser les substances organiques. Pour y remédier nous avons alors effectué une bonne dilution pour la saumure.

Le PH n'a pratiquement pas varié.

La diminution de la forte charge polluante de l'effluent de dégraissage au cours de la decantation facilitera son épuraton par la suite.

-Ampoules 2, 3, 4, 5, 6 et 7

Les phases solvants et saumures obtenues dans les ampoules précitées ont été recueillies respectivement dans les flacons 2, 3, 4, 5, 6 et 7. Nous résumons dans le tableau X.11 les masses de la phase intermédiaire (graisse) et la phase solvant de chaque échantillon, ainsi que le volume de la phase saumure.

En ce qui concerne l'ampoule 7, nous avons obtenu uniquement 2 phases: une phase aqueuse (126 ml) et une phase graisse avec une mince pellicule de solvant à la surface (91.1 g).

Tableau X.11 Résultats de la decantation

Flacons	Temp	masse en g de la ϕ solvant	volume en ml de la saumure	masse en g de la graisse
2	amb	110.0	340	360
3	30	34.5	94	86.4
4	40	45.1	96	61.6
5	50	48.0	112	51.7
6	60	52.3	118	33.0
7	40	fine pellicule	126	91.1

Nous concluons d'après le tableau X.11, l'importance de la température de chauffage. Effectivement, une élévation de la température du mélange résiduaire provoque une amélioration de la decantation après une durée de deux heures. Ceci se traduit par une élévation de la masse du solvant et le volume de la saumure.

La diminution de la masse de graisse s'explique par le fait qu'une partie a fondu par effet de chaleur, elle est alors chassée vers la phase solvant.

Avant de procéder à la récupération proprement dite du solvant dégraissant (kérosène), nous avons effectué à titre de comparaison une dispersion de l'émulsion (ampoule B) par centrifugation connue pour son efficacité de séparation.

2.6. Distillation à la vapeur

Après chaque distillation effectuée, nous avons obtenu:

- Une eau condensée constituant la phase inférieure.
- Le solvant (devenu transparent) constituant la phase supérieure.

- Un résidu de graisse dans le ballon de distillation.

Nous avons mesuré la température de mélange solvant-eau en plaçant un thermomètre dans le ballon de distillation, celui-ci a indiqué une valeur de 98 °C.

La récupération du solvant a été réalisée par simple séparation.

Les résultats de distillation par entraînement à la vapeur obtenus pour différents essais, sont résumés dans le tableau X.12

Tableau X.12 Résultats de l'entraînement à la vapeur

Flacons	à T_{amb} ²	à 30°C ³	à 40°C ⁴	à 50°C ⁵	à 60°C ⁶	à 70°C ⁷	à T_{amb} ⁸
Masse du solvant entraînée (g)	49.5	17.1	22.6	24.9	29.6	15.8	27.6
Masse du solvant initial (g)	110	34.5	45.1	48.0	52.3	91.1	50.7
Rendement (%)	45	49	50	51	56	17	54

Interprétations

- Le rendement de récupération du solvant du flacon 7 est très faible. De là découle l'importance de l'ajout de sel pour une bonne séparation.
- Pour les flacons 2, 3, 4, 5 et 6 le rendement de récupération augmente avec la température jusqu'à atteindre une bonne valeur **56** %).
- Pour le flacon 8, nous devrions nous attendre en principe à une valeur plus élevée du rendement de récupération, vu que la centrifugation reste la meilleure technique de séparation. La valeur trouvée est due certainement aux pertes occasionnées au cours des manipulations.

2.7. Identification du solvant récupéré par entraînement à la vapeur

Les résultats de l'identification des solvants récupérés par entraînement à la vapeur, sont représentés dans les tableaux X.13 X.14 et X.15.

Tableau X.13: Résultat de l'ASTM des flacons 2,3,4 et 5

Flacon 2		Flacon 3		Flacon 4		Flacon 5	
Vol (%)	T (%)	Vol (%)	T (°C)	Vol (%)	T (°C)	Vol (%)	T (°C)
PI	148	PI	150	PI	142	PI	150
5	154	5	154	5	153	5	162
10	158	10	157	10	161	10	170
20	165	20	164	20	168	20	176
30	170	30	170	30	175	30	179
40	174	40	175	40	180	40	181
50	180	50	180	50	184	50	185
60	186	60	185	60	187	60	187
70	190	70	188	70	191	70	190
80	194	80	193	80	197	80	196
PF _r = 90	202	PF = 90	203	PF = 90	205	PF = 90	202
V _r = 1ml		V _r = 1ml		V _r = 1 ml		V _r = 1 ml	

Tableau X.14 Résultats de l'ASTM des flacons 6,7 et 8

Flacon 6		Flacon 7		Flacon 8	
Vol (%)	T (°C)	Vol (%)	T (°C)	Vol (%)	T (°C)
PI	148	PI	148	PI	148
5	154	5	152	5	159
10	158	10	156	10	164
20	164	20	164	20	170
30	170	30	172	30	175
40	177	40	179	40	179
50	183	50	182	50	184
60	186	60	185	60	186
70	189	80	196	70	190
80	194	90	200	80	195
PF = 90	201	PF = 95	202	90	203
				PF = 95	204
$V_r = 1$ ml		$V_r = 1$ ml		$V_r = 1$ ml	

Tableaux X.15 Caractéristiques des solvants récupérés

Flacons	2	3	4	5	6	7	8
d^{20}	0.779	0.778	0.778	0.779	0.780	0.778	0.780
γ_D^{20}	1.439	1.439	1.439	1.439	1.440	1.439	1.440

Les courbes ASTM sont représentées sur les figures X.15, X.16, X.17, X.18, X.19, X.20, X.21.

Interprétations

- Les résultats obtenus pour chacun des paramètres d'identification montrent bien que le solvant entraîné à la vapeur n'est rien d'autre que le kérosène (JETA 1).

- Les kérosènes récupérés lors de la distillation présentent un PI compris entre 142 et 150°C, un PF variant de 200 à 205 °C et une densité entre 0.778 et 0.780 g/cm³.

- Le kérosène utilisé à l'unité tannerie-mégisserie de Rouiba avait au départ un PI=150°C, PF=248°C et une densité de 0.791 g/cm³. Les écarts observés sont certainement dus au non passage des fractions lourdes au cours de la distillation par entraînement à la vapeur ; ce qui a limité les rendements de la récupération.

En conclusion nous pouvons affirmer que le kérosène récupéré est peut être recyclé.

2.8 Résultats de l'étude comparative

2.8.1 Spectroscopie infra-rouge

Nous avons utilisé, la spectroscopie infrarouge pour mettre en évidence les types de liaisons, et comparer ainsi les fractions récupérées à celle utilisée initialement.

A chaque groupe d'atomes susceptibles d'entrer en vibration ou en rotation (selon la fréquence qui le caractérise) correspond une bande d'absorption à une longueur d'onde bien déterminée.

Cette méthode de spectroscopie infra-rouge, n'est pas assez quantitative, néanmoins pour avoir une idée sur la répartition de familles d'hydrocarbures et du comportement global d'une fraction pétrolière; il est légitime d'admettre que les hydrocarbures se répartissent en grandes familles : les aromatiques, les paraffi-

niques et les naphténiques.

Les spectres IR sont représentés sur les fig X.22, X.23, X.24, X.25 et X.26 (annexe 14).

A l'aide des spectres du kerosene utilisé et ceux du kerosene récupérés, en faisant une comparaison systématique entre les spectres, nous constatons que le spectre IR du Kérosène récupéré correspond bien avec celui du Kérosène pur.

Nous constatons l'absence de bandes caractéristiques de l'eau ce qui nous permet de dire que nous avons fait une bonne récupération.

Nous retrouvons dans tous les spectres :

- Les bandes 2750 à 2890 cm^{-1} ($< 3000 \text{ cm}^{-1}$) caractérisant la chaîne aliphatique linéaire (VCH);
- Les bandes 1370 à 1450 cm^{-1} correspondant aux vibrations δCH_2 et δCH_3 .
- Les bandes 1609 cm^{-1} caractérisant les aromatiques (le spectre traduit le faible pourcentage aromatique déjà calculé par la méthode ndPA).
- Les bandes 3050 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence de CH aromatique.

2.8.2 Chromatographie en phase gazeuse CPG

Pour compléter notre analyse, nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse. Les chromatogrammes sont reproduits sur les figures X.27 à X.34 (annexe 15). Les aires des pics observés pour le chromatogramme du kerosene de départ sont pratiquement reproductibles dans ceux des kérosènes récupérés. En effet nous retrouvons dans tous les chromatogrammes les pics les plus intenses de pourcentage en aire 16% et 10% correspondants respectivement aux temps de rétention 3 et 4, secondes.

2.8.3. Conclusion

Suite à toutes les analyses effectuées sur le kerosene récupéré nous pouvons affirmer que ce dernier garde pratiquement les

A
mèmes caractéristiques.

2.9. Résultats d'analyses de l'eau condensée

Nous représentons dans le tableau X.16 les résultats obtenus pour les analyses des phases aqueuses 2, 5 et 7 séparées respectivement des kérosènes dans les flacons 2, 5 et 7.

Tableau X.16: - Résultats des analyses de l'eau condensée

Phase aqueuse	3	5	7
Oxygène dissout	6.5	6.8	6.9
Turbidité NTU	21	14	7.2
Conductivité $\mu\text{s/cm}$	102.1	115.4	37.2
pH	6.9	8.9	4.8

L'analyse en CPG a donné le chromatogramme représenté sur la fig X.35 (voir annexe 45) qui ne donne pas les pics d'hydrocarbures observés pour les spectres des kérosènes déjà obtenus, ceci laisse supposer que l'eau condensée ne contient pas de traces d'hydrocarbures mises à part quelques impuretés (le pic observé au temps de rétention 0.346S correspond à l'acetone utilisée pour le rinçage de la seringue).

Les caractéristiques relevées sont relativement bonnes, ce qui permettra sa réutilisation au cours du procédé de fabrication.

Fig X.15. Courbe ASTM du solvant récupéré 2

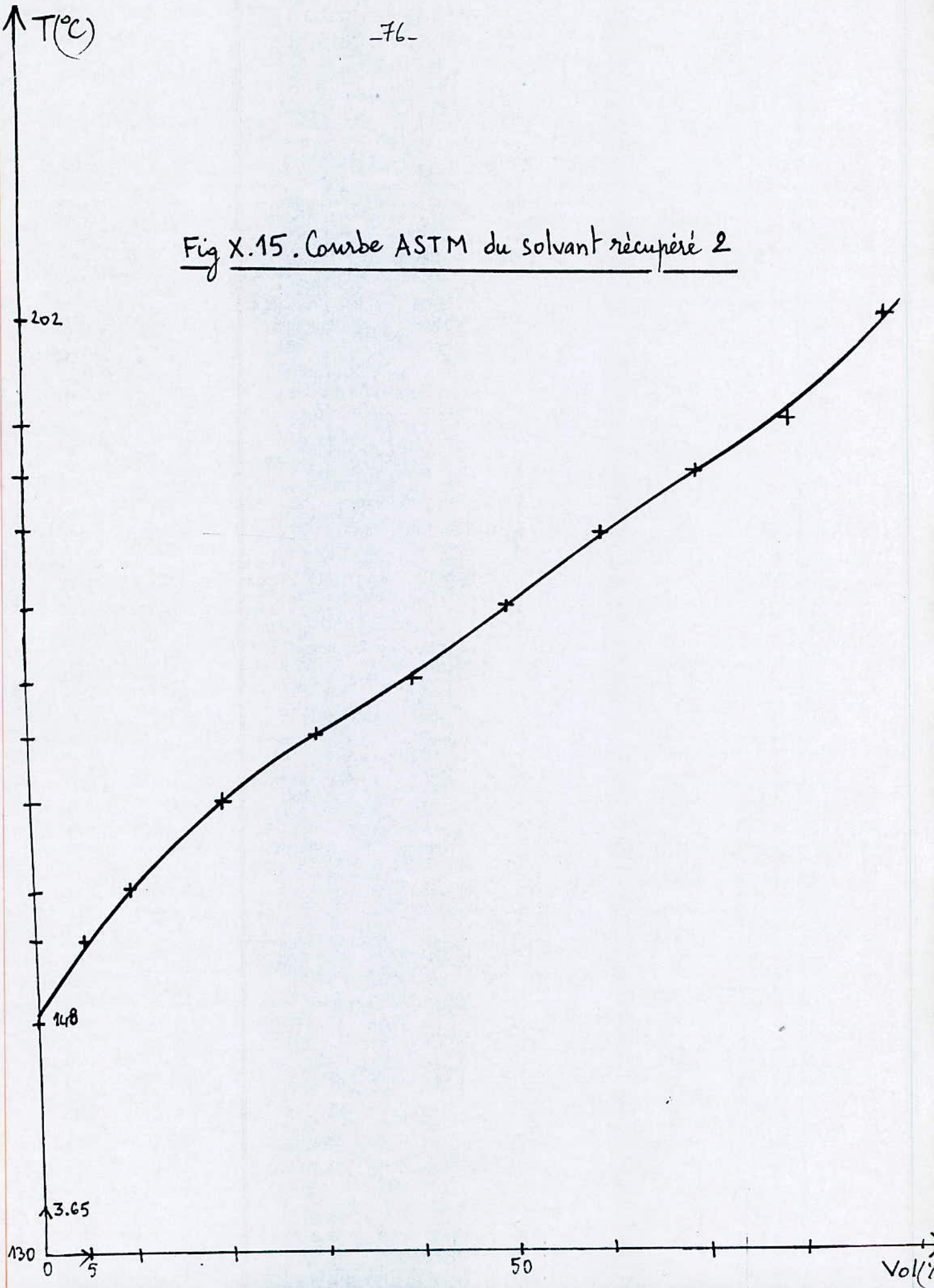


Fig X.16: Courbe ASTM du solvant récupéré 3

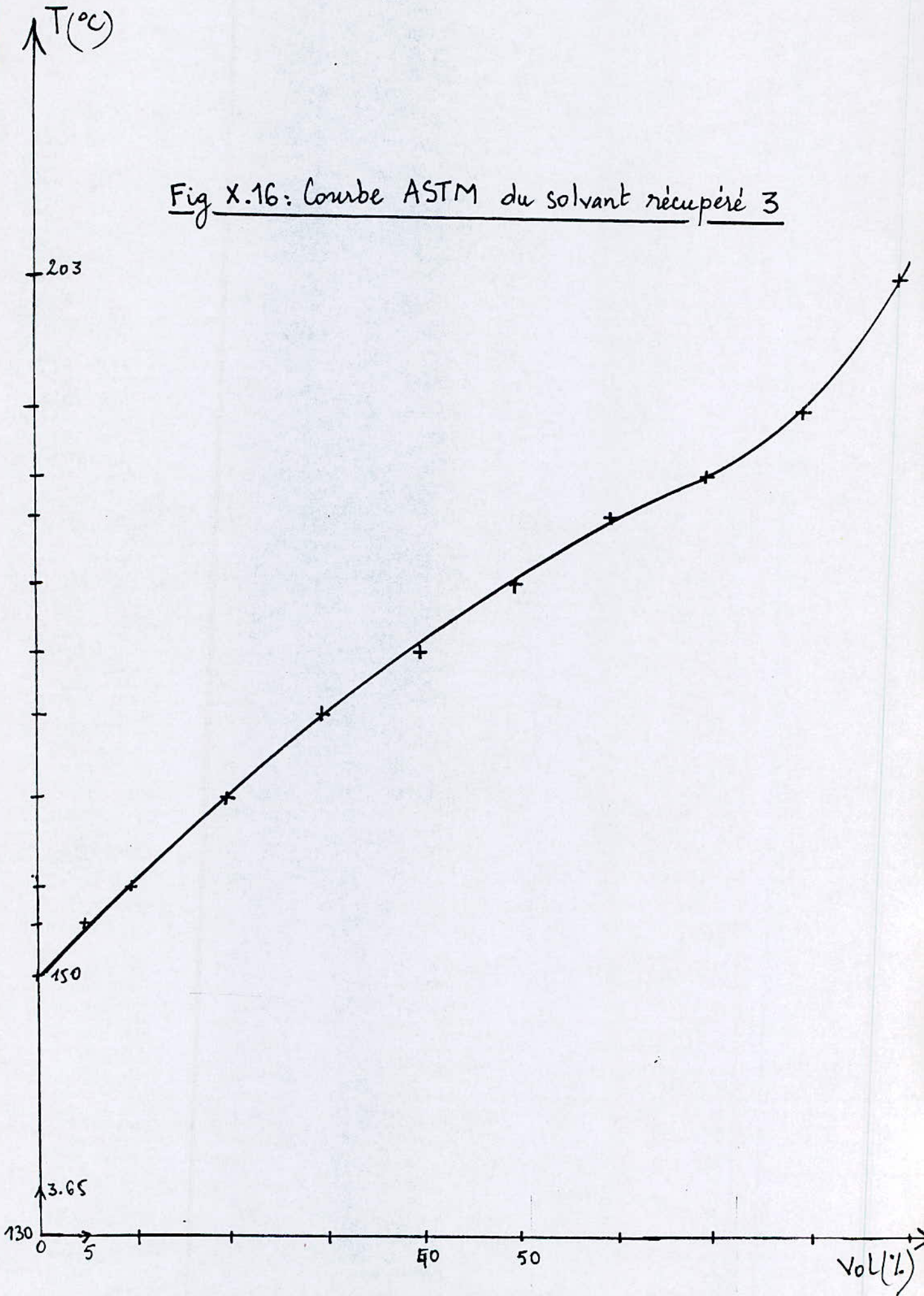


Fig X.17: Courbe ASTM du solvant récupéré 4

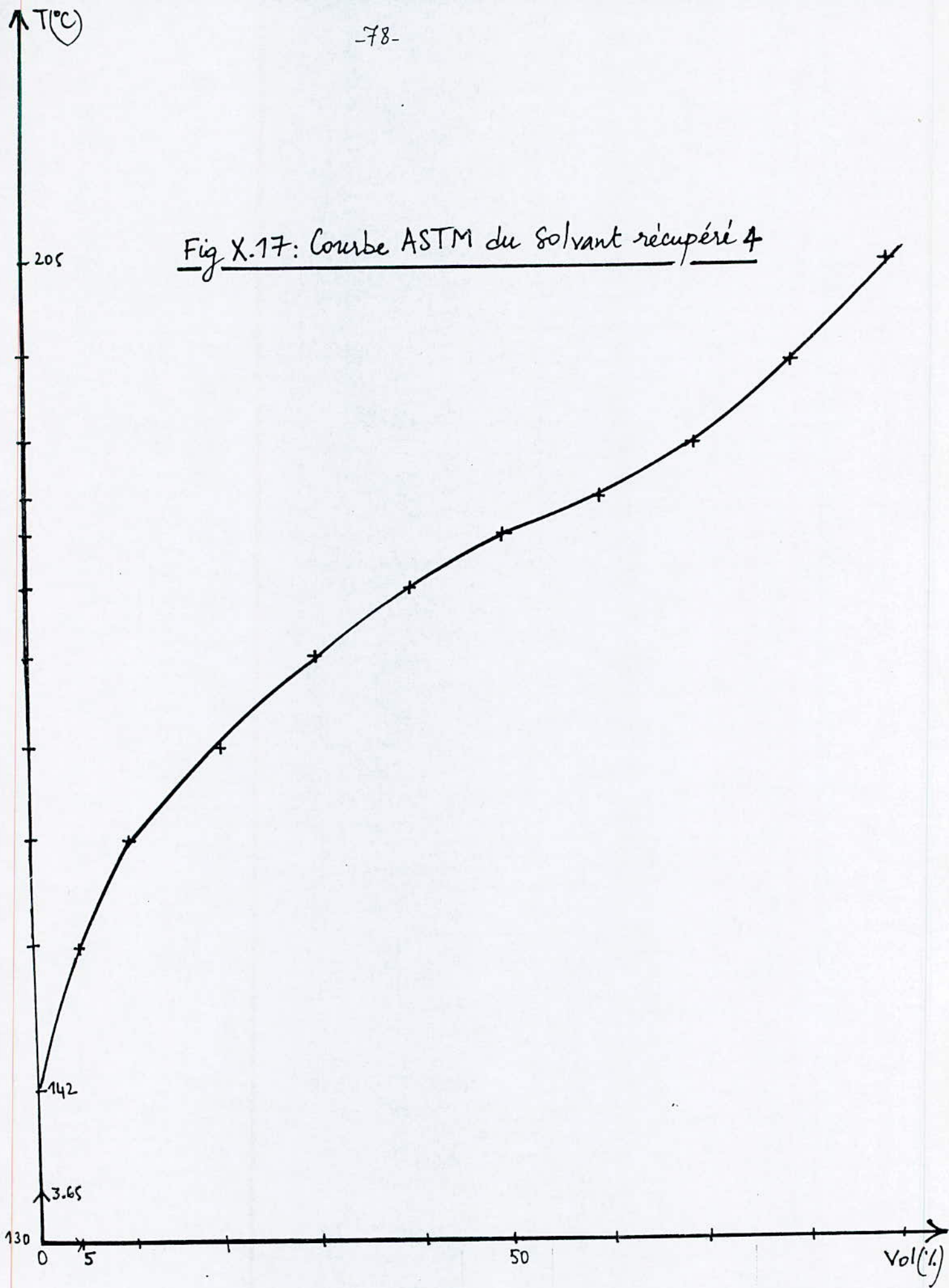


Fig X.18 : Courbe ASTM du solvant récupéré 5.

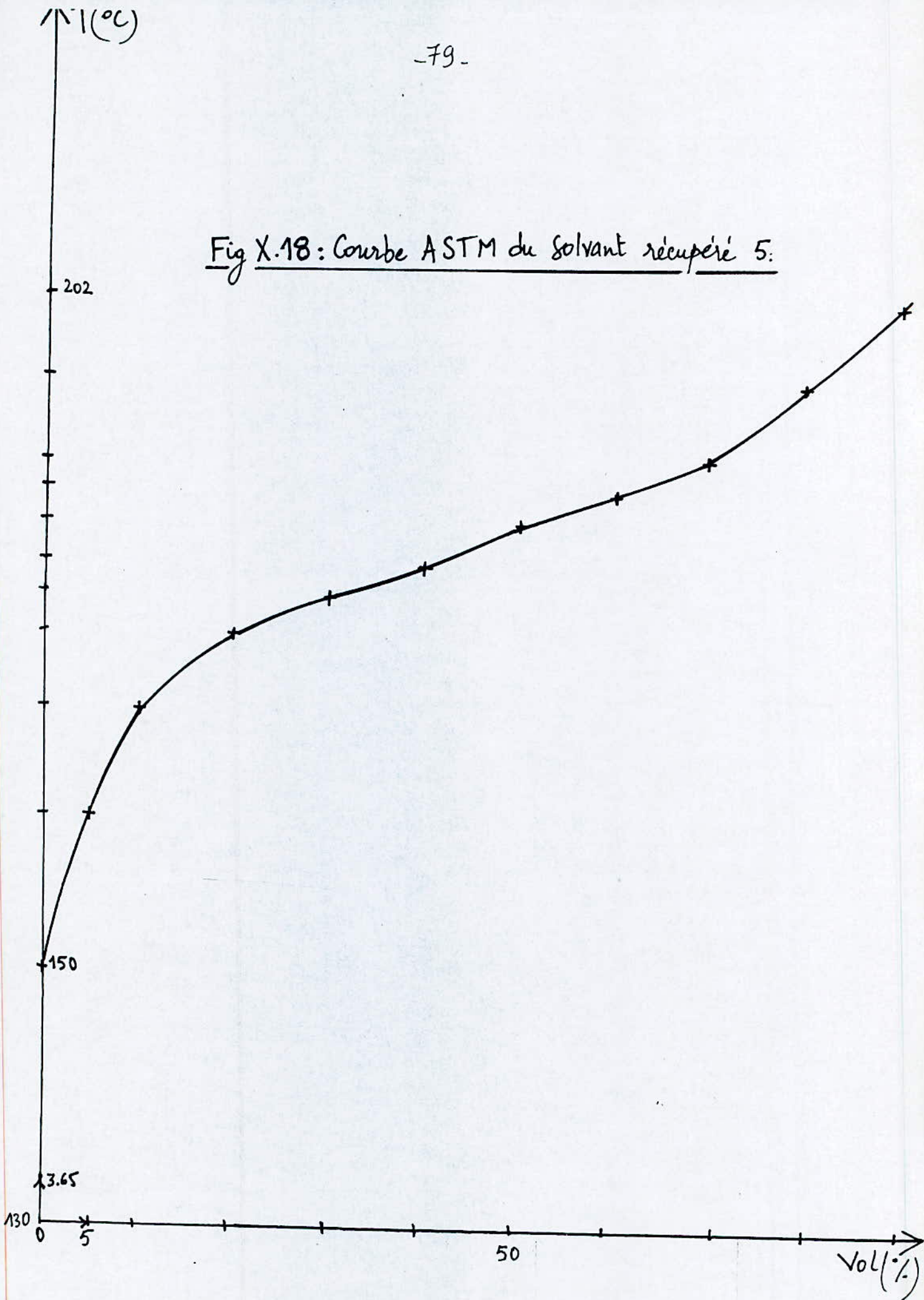


Fig X.19: Courbe ASTM du solvant récupéré G.

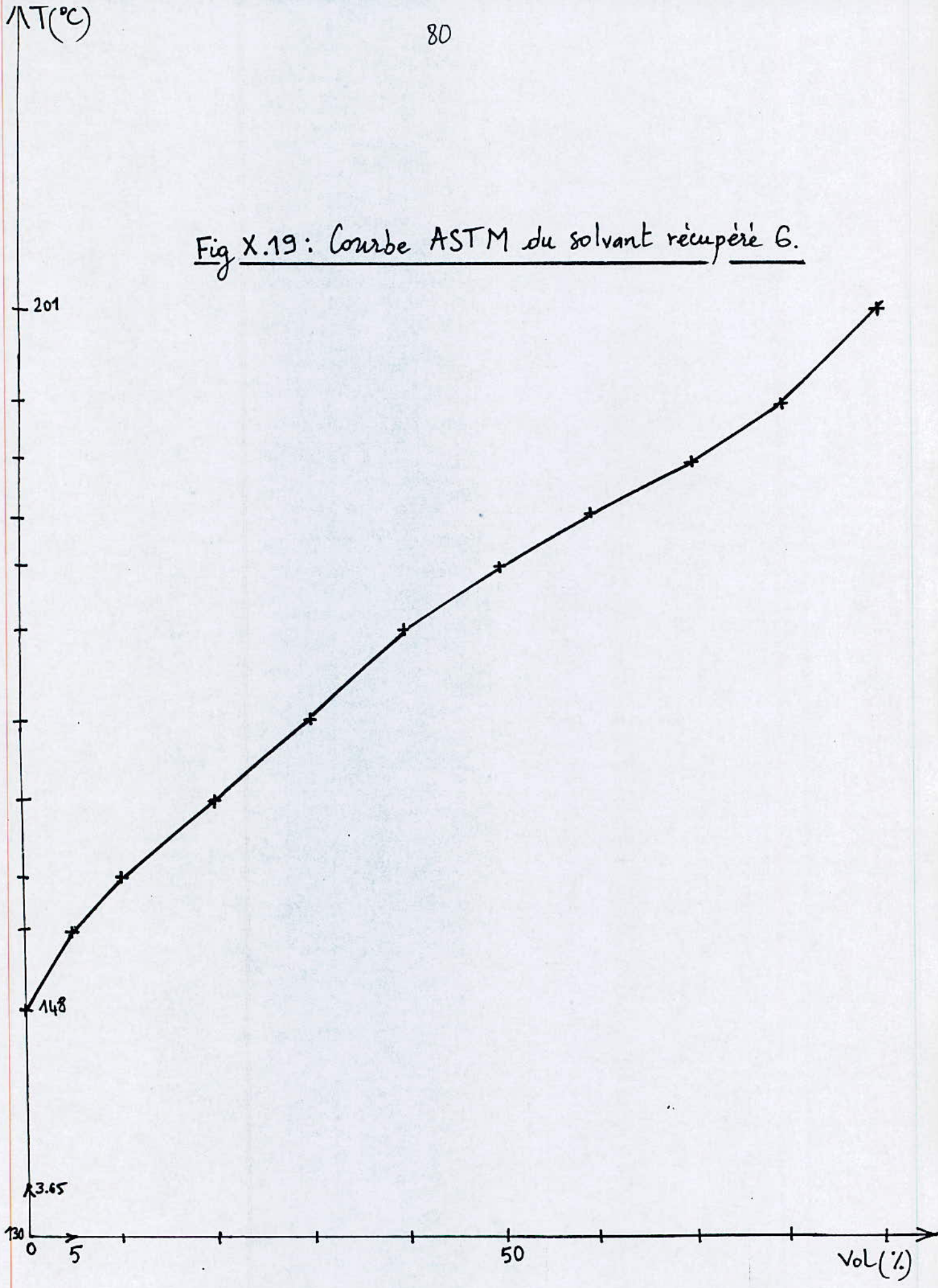


Fig X.20: Courbe ASTM du solvant récupéré 7

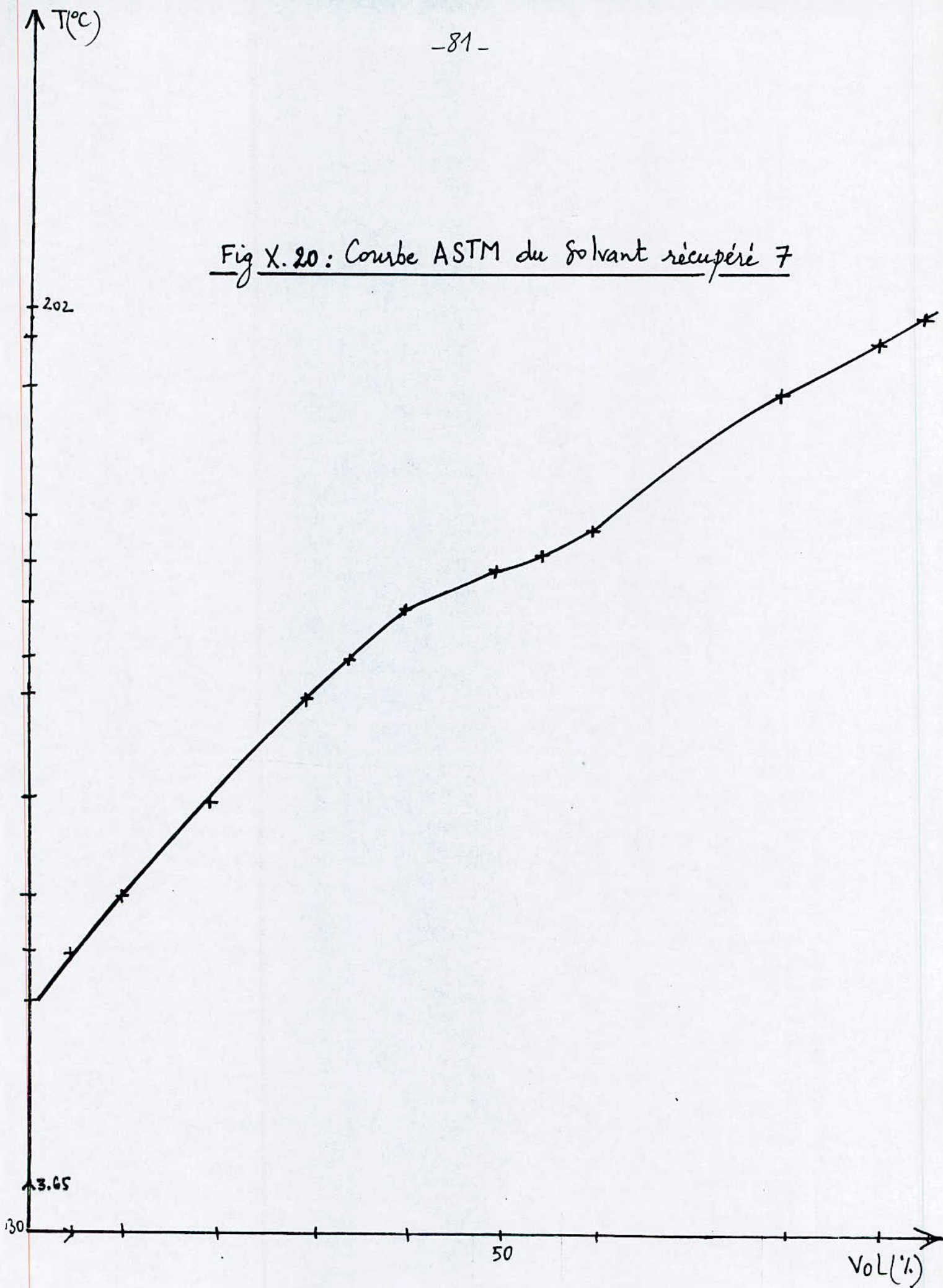
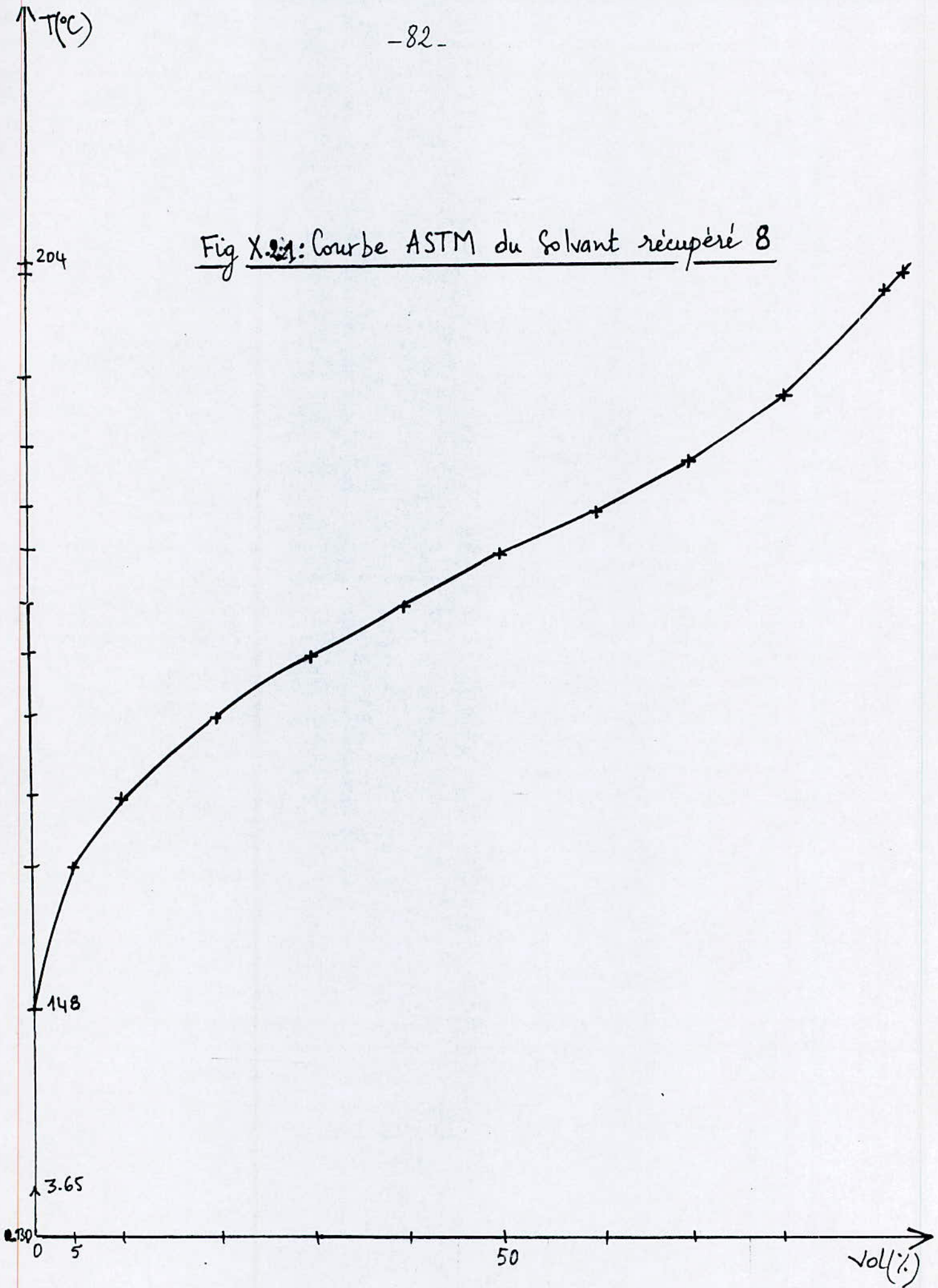


Fig X.2.1: Courbe ASTM du Solvant récupéré 8



CHAPITRE XI

XI CHOIX DU PROCÉDE DE TRAITEMENT DES EAUX

Au cours de la production du cuir, apparaissent outre l'article souhaité, des déchets qui doivent être éliminés afin de pouvoir poursuivre la production sans encombre, et d'éviter toute nuisance pour l'environnement.

Il s'agit en d'autres termes, d'une simple élimination des résidus de production. Cette élimination de déchets doit faire partie intégrante de l'industrie de transformation des peaux. Le processus d'épuration des effluents de la tannerie mégisserie de Rouiba, est un processus de très longue haleine, nécessitant des possibilités techniques et des connaissances scientifiques " le meilleur déchet d'un point de vue écologique et économique est celui qui n'existe pas "[26].

Il convient alors de trouver un compromis entre les avantages écologiques d'un nouveau procédé de fabrication "propre" et son prix de revient.

Le mot d'ordre est le suivant: la conception du processus de fabrication doit s'effectuer dans l'optique du recyclage. Pour ce faire nous proposons des traitements physico-chimiques pour les effluents de dégraissage et de l'exutoire.

1- Traitement des effluents du bain de dégraissage

Etant donné la non traitabilité par voie biologique de l'effluent du bain de dégraissage, pendant la période du test de biodégradabilité, il serait judicieux d'utiliser une technique physico-chimique d'épuration. La décantation conduite à un double rôle.

Elle permet d'obtenir une bonne séparation de l'émulsion et facilite la récupération du solvant "kerosène". Pour cela nous proposons une décantation primaire, qui nous donnera 3 phases distinctes:

- 2 phases (solvant et mélange graisse solvant)
- 1 phase (saumure)

et une décantation secondaire des deux phases solvant et mélange (graisse et solvant) améliorée par chauffage par un serpentín à vapeur.

Il est important de noter que le dégraissage est opéré à 28-30 °C de façon à obtenir un meilleur pouvoir solubilisant. Il est impossible de vidanger le bain à ce stade, les peaux ayant pratiquement tout absorbé. Afin de remédier à cela, et aussi pour rincer ces dernières, une saumure doit être introduite, facilitant en plus la décantation par la suite.

Une fois les décantations primaire et secondaire réalisées, nous proposons la distillation par entraînement à la vapeur pour la récupération et le recyclage du "Kerosène".

Le procédé qui nous permettra d'atteindre cet objectif est représenté sur la figure XI.1. Après la distillation, nous obtenons le Kerosene purifié à la surface de l'eau.

Celle-ci peut être utilisée pour le lavage de l'atelier, ou recyclée pour le bassin de dégraissage. Pour ce qui est du résidu de graisse, il peut être éventuellement dirigé vers l'industrie pour une éventuelle valorisation.

2- Effluents de l'exutoire

Les effluents de l'exutoire, doivent subir différents traitements avant leur rejet dans le milieu récepteur (lac de Reghaia).

Parmi ces traitements nous distinguons:

2.1 - Les prétraitements

Avant leur traitement proprement dit, les eaux brutes doivent subir un certain nombre d'opérations mécaniques. A savoir le dégrillage (opération classique d'épuration), et le tamisage. [27]

Le dégrillage

Le dégrillage (grilles à nettoyage manuel, grilles à nettoyage mécanique, grilles courbes ou grilles planes) permet la séparation des déchets d'une taille comprise entre 1 et 3 cm (carnasses, rognures et morceaux de peaux).

L'écartement moyen des barreaux de la grille est de 10 à 15 cm. [27]

Le tamisage

Opération particulièrement avantageuse, pour éliminer de l'effluent de l'exutoire, les déchets d'un calibre inférieur (ex: les poils). Le tamisage, peut être réalisé soit sur des tamis à écoulement gravitaire, soit sur des tamis vibrants ou rotatifs à décolmatage par rampe d'eau (de recyclage). [27]

2.2 Les traitements physico-chimiques

Désulfuration

Il est important de traiter sélectivement les bains d'épilage et de pelanage avant le mélange avec les autres rejets, et ceci en effectuant une désulfuration. Nous proposerons une oxydation catalytique à l'air (O₂). [27]

- Homogénéisation

L'homogénéisation de tous les rejets de l'usine est une opération essentielle pour l'obtention d'un effluent d'une qualité à peu près constante. Elle permet en effet:

- De régulariser le débit d'eaux résiduaires de l'usine. Pour cela un bassin-tampon est absolument nécessaire pour éviter le surdimensionnement des ouvrages.

- Provoquer une autoneutralisation et une autofloculation des effluents.

Cette homogénéisation des effluents entraîne trois obligations fondamentales:

- Il faut accélérer le processus de mélange pour uniformiser parfaitement la qualité du rejet.

- Il faut éviter le dépôt des matières en suspension dans le bassin d'homogénéisation;

- Il faut éviter toute fermentation anaérobie (susceptible de se produire dans un milieu insuffisamment aéré).

Pour ce faire, il faut installer un équipement d'agitation permettant la combinaison mélange-aérobie qui donne de très bons résultats, ceci au moyen d'air surpressé (avec une puissance d'agitation de 30 à 40 W/m cube). [27]

- Coagulation -Floculation

La coagulation permet la formation d'un précipité avec les éléments présents dans l'effluent, alors que la floculation est destinée à augmenter la taille des particules par agglomération de ces dernières.

Le PH de l'exutoire étant égal à 9.3, le coagulant que nous jugeons adéquat (sous agitation rapide) est le sulfate d'alumine, car il permet (à dose de 200 g/m cube) l'élimination des matières organiques et 85% des matières en suspension par décantation.

Le floculant convenable, pour la réduction de volume des boues obtenues et l'augmentation du floc formé est un polyelectrolyte organique, plus ou moins fortement anionique de type polyacrilamide.

Il peut être utilisé à une dose moyenne de 5mg/l, et avec un temps de contact minimum 15 mn sous agitation lente. [27]

-Décantation

L'effluent homogénéisé, additionné ou non de floculants et coagulants est alors introduit dans le decanteur de façon à permettre le dépôt des MES, donc la récupération facile des boues produites. Le temps de séjour des eaux dans le bassin est en général de 2 heures, pour une vitesse ascensionnelle de 1.5 m/hr. [27]

- Flottation

Cette technique utilise la production de microbulles par pressurisation pour permettre la récupération de l'appareil des particules floculées. [27]

2.3 -Traitement des boues

Les boues obtenues par décantation ou par flottation doivent subir un traitement ayant, ^{pour} objectifs essentiels les points suivants:

- La réduction de leur volume (par épaissement et deshydratation).
- La réduction de leur pouvoir fermentescible.

La teneur des boues en azote, dans le cas où elles ne sont pas conditionnées à l'aide de sels métalliques implique un risque de fermentation. Pour cela, des méthodes de stabilisation, tel que le traitement aérobie, addition de chaux pour élever le PH, peuvent être employées. Nous ne pouvons nous prononcer sur la destination finale des boues vu qu'elles peuvent contenir des pourcentages élevés de chrome. [27]

Le schéma de traitement des eaux résiduaires est représenté sur la fig XI.2.

Fig. XI. 1 : Procédé de récupération et de recyclage du solvant "Kérosène".

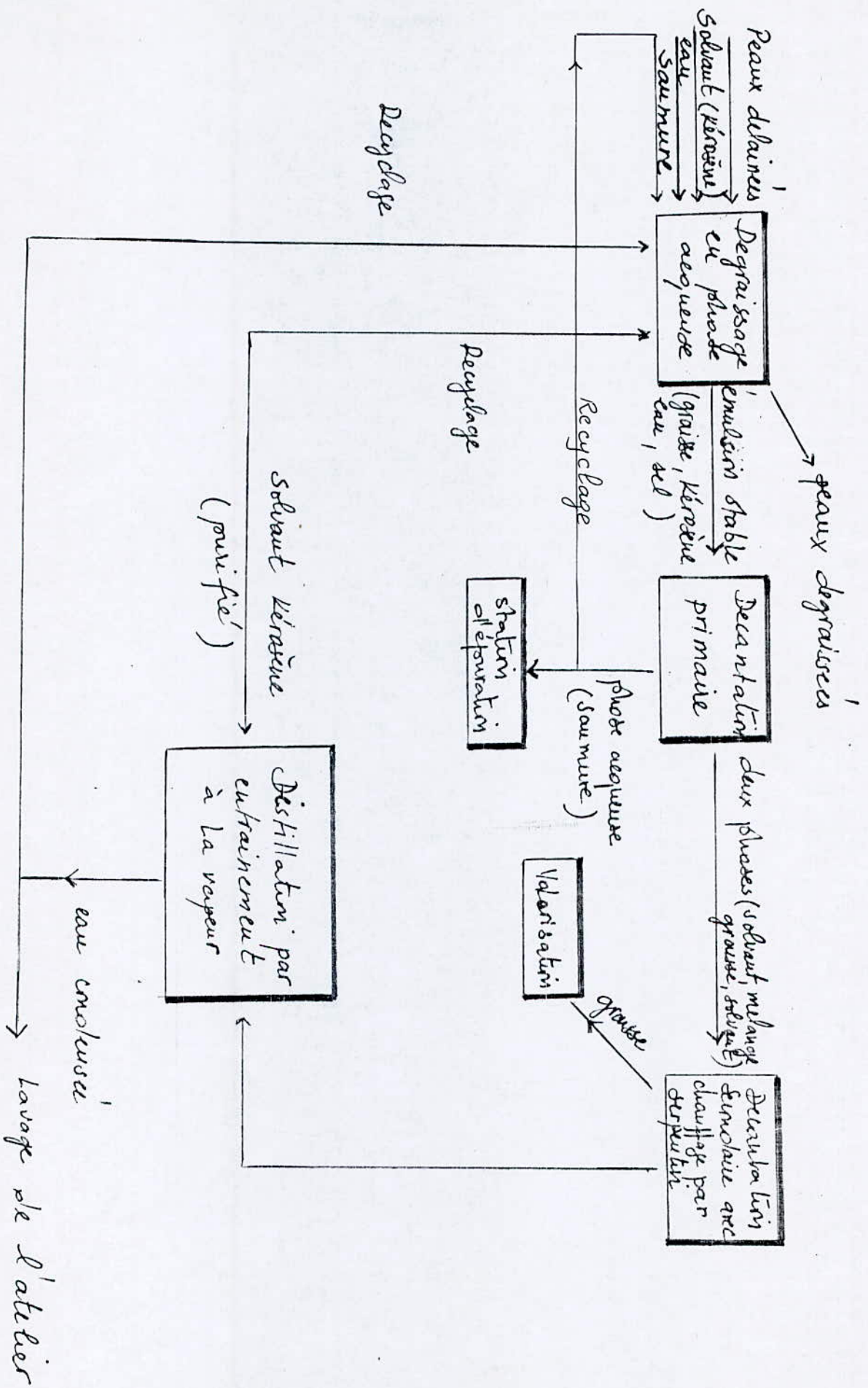
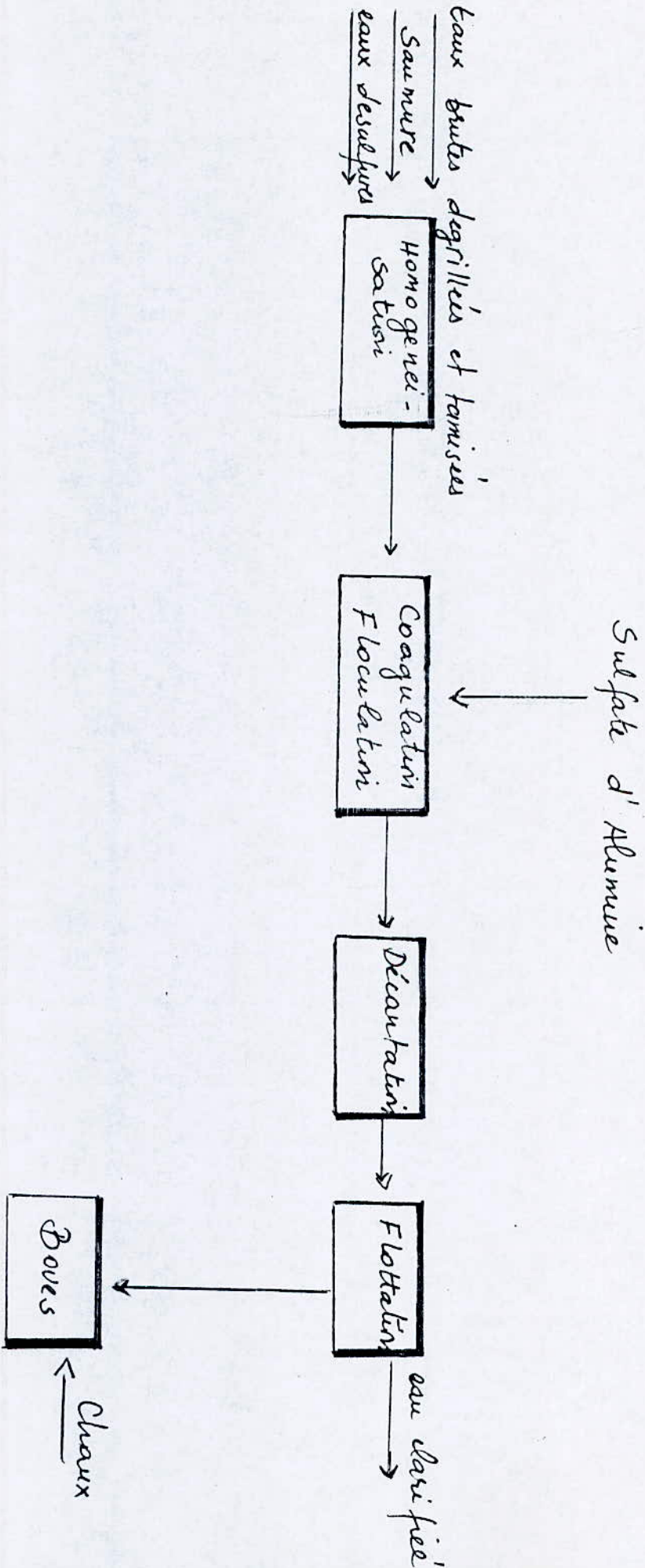


Fig XI. 2 : Schéma de traitement des eaux



XII CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS:

Notre étude a été subdivisée en trois parties:

1-Evaluation de la charge polluante de l'ENIPEC. Nous avons effectué les analyses suivantes au niveau de l'exécutoire:

- Odeur
- Couleur
- Température
- PH
- Conductivité
- MES et MVS
- DBOS
- DCO
- Les chlorures
- Les sulfures
- Azote (NO_3 , NH_4 , NTK)
- Phosphates
- Le chrome et les tannins

Ces analyses ont montré que les rejets industriels de l'ENIPEC présentent une charge polluante importante, cette charge se manifeste par des valeurs élevées de tous les paramètres analysés.

Par conséquent, la tannerie-megisserie de Rouiba contribue considérablement à la pollution du lac de Reghaïa du fait que ses eaux résiduaires soient rejetées sans aucun traitement préalable. La nécessité d'avoir un "esprit épurateur" apparaît clairement à la lumière des résultats obtenus, cet esprit doit amener l'industriel à considérer l'eau non plus comme ^{un} excellent agent de nettoyage mais comme un véritable réactif, avec son prix et ses possibilités de réutilisation. Nous envisageons une épuration physico-chimique permettant d'éliminer de l'effluent les matières solides ou colloïdales déversées avec les rejets et de réduire la pollution exprimée en DBOS et DCO.

2-Evaluation de la biodégradabilité des effluents du bain de dégraissage:

L'opération de dégraissage, objet principal de notre étude, consiste à évacuer des eaux usées fortement chargées en solvant et en graisse. Afin d'évaluer leur biodégradabilité nous avons procéder comme suit:

a-Identification du solvant utilisé à l'ENIPEC:

La distillation ASTM, l'indice de réfraction et la densité ont montré que le solvant utilisé à l'ENIPEC était le Kérosène JETA 1

b-Composition de la coupe pétrolière:

La méthode ndpa a donné un pourcentage en carbone aromatique faible, d'où nous envisagé la possibilité d'un test de biodégradabilité de l'effluent de dégraissage.

c-Analyse physico-chimique de l'effluent de dégraissage:

Nous avons effectué les analyses suivantes:

- Odeur
- Couleur
- Température
- PH
- Conductivité
- MES
- DCO
- DBO5
- Les huiles et les graisses

Les valeurs élevées des paramètres analysés ont montré une charge polluante importante en matière organique.

d-Evaluation de la biodégradabilité des effluents du bain de dégraissage:

Le test a été réalisé en milieu aérobie à l'aide des microorganismes chimioorganotrophes utilisant comme seule source de carbone et d'énergie le Kérosène et éventuellement la graisse. Nous n'avons pas pu réaliser cette biodégradabilité dans nos conditions expérimentales. La question essentielle porte non pas sur le caractère biodégradable des fractions pétrolières mais sur la vitesse à laquelle les microorganismes pourront les décomposer.

3-Récupération du solvant de dégraissage:

Le Kérosène étant une coupe d'hydrocarbure contribue non seulement à la pollution du milieu récepteur mais aussi à une perte de produit constituant la source de l'économie de notre pays.

Pour remédier aux deux problèmes nous avons étudié sa récupération au moyen de la distillation par entraînement à la vapeur. Afin d'atteindre le but recherché c'est à dire la meilleure récupération possible du solvant résiduaire par un moyen autre que la centrifugation (celle-ci n'étant pas applicable industriellement à l'heure actuelle), il convient d'améliorer la décantation des bains car il reste autant de pétrole emprisonné dans la phase intermédiaire que celle décantée libre.

L'opération de chauffage convient parfaitement. En effet

l'élevation de la température du mélange résiduaire a provoqué une bonne décantation, qui nous a permis par la suite (après distillation à la vapeur) d'obtenir des rendements de récupération assez importants.

La distillation ASTM, la mesure de la densité et la mesure de l'indice de réfraction du solvant récupéré nous a permis d'identifier ce dernier. Il s'agit bien du Kérosène.

L'étude comparative basée sur la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie infra-rouge nous a permis de conclure que le Kérosène JETA 1 utilisé à l'ENIPEC garde pratiquement les mêmes caractéristiques après sa récupération par distillation à la vapeur.

La distillation par entraînement à la vapeur convient parfaitement pour la récupération du Kérosène, c'est en effet par distillation que le scientifique peut séparer le plus facilement les constituants d'un mélange de corps volatils, aussi bien dans l'industrie qu'au laboratoire. L'introduction de l'eau dans le système de la distillation à la vapeur n'entraîne plus une perte en produit car celle-ci peut être réutilisée au sein de l'unité (lavage des locaux). Une série d'actions à court, moyen et long terme s'impose :

A court terme :

-Utilisation en quantité plus modérée de certains produits chimiques notamment en sulfure et en chrome.

-Introduction d'une saumure dans les foulons de dégraissage avant l'évacuation des effluents de dégraissage.

-Réutilisation de la phase organique en tenant compte de la quantité de matière grasse pour conserver un bon pouvoir solubilisant. Cette phase organique va être réutilisée après apport de solvant neuf pour dilution. Le dégraissage pouvant être satisfaisant, mais conduisant à un surplus de solvant chargé en graisse inutilisable à chaque cycle. C'est donc là que se situe la limite du procédé. Nous nous trouvons donc devant l'éventualité suivante:

A moyen terme :

Une station d'épuration des rejets de l'unité ENIPEC est recommandée, comportant des unités de traitement physico-chimique en particulier une unité de distillation par entraînement à la vapeur. Nous pourrions récupérer d'un côté le solvant "remis à neuf" et de l'autre côté les matières grasses.

Cette solution est sans doute la plus rationnelle.

A long terme :

Envisager des technologies industrielles de valorisation des matières grasses et de récupération de protéines.

ANNEXES

ANNEXE 1 : DOSAGE DES MES ET MVS

DETERMINATION DES MES [28]

La détermination des MES dans l'eau peut se faire par filtration ou par centrifugation. La méthode que nous avons utilisée lors de nos analyses pour la détermination des MES est la méthode par centrifugation.

PRINCIPE:

L'échantillon de volume connu est centrifugé, le culot recueilli est pesé, il est ensuite séché à 105°C (pendant 2 heures) et pesé. Le poids des MES est déterminé par pesée différentielle (mg/l).

DETERMINATION DES MVS [29]

Les MES sont ensuite chauffées à 525°C (pendant 2 heures), les matières volatiles disparaissent, la perte de poids est attribuée aux MVS (mg/l).

ANNEXE 2 : DETERMINATION DE LA DBO5 [30]

PRINCIPE:

La DBO5 désigne la quantité d'oxygène moléculaire dissout consommé par les microorganismes pendant une durée d'incubation de 5 jours pour dégrader par oxydation, les substances organiques contenues dans l'eau, et ce à température de 20°C.

Pour que la mesure au laboratoire de la DBO soit représentative de la pollution du milieu, il faut que se trouvent réunies simultanément les conditions suivantes:

- Présence de microorganismes capables de métaboliser les substances organiques présentes.
- Condition de milieu favorable à leur développement (PH, Temperature) et maintien de ces conditions pendant la durée du test.
- Présence des éléments minéraux nutritifs (AZOTE, PHOSPHORE), indispensables au développement de ces microorganismes.

L'appareil utilisé est du type :

KARLKORB, Scientific Technical Supplies, D_6072 Dreieich, West_Germany

Tableau X.9: Variation du rapport $DBO_5m/DCOm$ au cours du test de biodégradabilité

Temps t	DBO_5m (mg/l)	$DCOm$ (mg/l)	$DBO_5m/DCOm$
t = 0j	17500	79931	0.2189
t = 3j	20000	70384	0.2841
t = 5j	26250	101666	0.1445
t = 7j	36666	143333	0.1930
t = 12j	21666	190000	0.1140
t = 15j	31666	916666	0.0345
t = 20j	93300	680000	0.1372
t = 26j	non mesurable	433333

ANNEXE 3 DETERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE PAR LE DICHROMATE DE POTASSIUM [30]

PRINCIPE:

Dans les conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure (pour complexer les chlorures). L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

REACTIFS:

- EAU DISTILLEE
- SULFATE DE MERCURE CRISTALLISE
- SOLUTION DE SULFATE D'ARGENT [dissoudre 0.66g de Ag_2SO_4 dans 100 ml d' H_2SO_4 concentré].
- SOLUTION DE DICHROMATE DE POTASSIUM [0.25 N].
- SOLUTION DE SULFATE DE FER et d'AMMONIUM [0.25N].
- SOLUTION DE FERROINE [dissoudre 1.485 g de PHENANTHROLINE et 0.695g de SULFATE de FER dans 100 ml d'eau distillée].

MODE OPERATOIRE:

Introduire 50 ml d'eau à analyser dans un récipient de réaction cylindrique rodé à l'émeri.

Ajouter 1g de sulfate de mercure et 5ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Chauffer si nécessaire, jusqu'à parfaite dissolution. Ajouter 25 ml de solution de dichromate de potassium 0.25N puis 70 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Porter à ébullition pendant deux heures avec le tube cylindrique rodé adapté au récipient cylindrique.

Laisser refroidir, diluer à 350 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 rouge violacé.

Procéder aux mêmes opérations avec 50 ml d'eau distillé (Essai à blanc).

CALCUL:

La demande chimique en oxygène exprimée en mg d' O_2/l est donnée par la formule:

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

V_0 : Volume de sulfate de fer et d'Ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml).

V : Volume de sulfate de fer et d'Ammonium nécessaire au dosage (ml).

V_{PE} : Volume de la prise d'essai (ml).

T : Titre de solution de sulfate de fer et d'Ammonium

ANNEXE 4 : DETERMINATION DES IONS CHLORURES [30]

PRINCIPE:

Les ions chlorures entrent en réaction avec les ions d'argent en formant du chlorure d'argent difficilement soluble. Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée, par l'apparition d'une teinte rouge caractéristique du chromate d'Argent.

REACTIFS:

- ACIDE NITRIQUE PUR
- CARBONATE de CALCIUM pur cristallisé.
- SOLUTION de CHROMATE de POTASSIUM (10 pourcent)
- SOLUTION de NITRATE d'ARGENT (0.1N)

MODE OPERATOIRE:

Introduire 100ml d'eau à analyser, préalablement filtrée, dans un erlenmeyer de 250ml.

Ajouter 2_3 gouttes d'acide nitrique pur et une pincée de carbonate de calcium, le PH de l'eau obtenue doit être aux environs de 7.

Ajouter 3 gouttes de Chromate de potassium.

Titrer à l'aide d'une solution de nitrate d'argent (0.1N). Jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre, qui persistera quelques minutes

CALCUL: La teneur en chlorures exprimée en mg de Cl/l est donnée par

$$\text{mgCl-}/l = \frac{V \cdot N \cdot M \cdot F}{VpE} \cdot 1000$$

V : Volume du titrant en ml

N : Normalité du titrant en ml

M : Masse molaire du Chlore (M=35.5g)

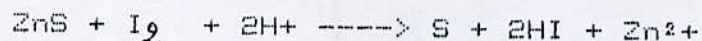
F : Facteur de correction (f=0.9)

VpE: Volume de la prise d'essai en ml

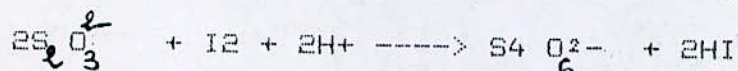
ANNEXE 5: Détermination par iodométrie du soufre en sulfure ("soufre titrable") [30]

Principe :

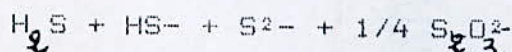
Le soufre est d'abord fixé en sulfure, sous forme de sulfure de zinc. Le soufre ainsi lié est oxydé en soufre élémentaire au moyen d'une solution d'iode acidulée, et la consommation d'iode est déterminée à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium comme suit:



Si des ions de thiosulfate sont également présents, la réaction représentée ci après se produit de façon concomitante:



Il résulte de cette équation que dans le cas d'une présence d'ions thiosulfate, un quart de la teneur en thiosulfate est compris dans le résultat, de sorte que "le soufre titrable" déterminé est la somme de :



La méthode iodométrique de la détermination du soufre en sulfure n'est pas spécifique pour la détermination du soufre bivalent proprement dit. Le titrage iodométrique détermine le pouvoir de réduction d'un échantillon d'eau.

Champ d'application :

La méthode convient pour la détermination du soufre en sulfure s'il est présent en concentration de 1 mg/l et au dessus.

Réactifs:

- Solution d'acétate de zinc, 2%: on dissout 2g de dihydrate d'acétate de zinc dans l'eau, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique 1N et on complète à 100ml avec de l'eau.
- Solution phosphatée 0.01N d'iodate de potassium: on ajoute 60 ml d'acide phosphorique (d=1,70 g/ml) à 100ml de solution d'iodate de potassium 0.1N et on complète à 1 litre avec de l'eau.
- Iodure de potassium en cristaux.
- Solution d'amidon à 1% (d'amidon soluble)
- Solution de thiosulfate de sodium 0.01N.

Mode opératoire:

Un volume (jusqu'à environ 200ml) de l'échantillon qui vient d'être prélevé est introduit dans un erlenmeyer.

Ce volume doit contenir au moins 0.2mg de soufre en sulfure.

- Dans l'erlenmeyer, on a introduit préalablement 10ml de solution d'acétate de zinc (quantité qui suffit pour lier 28mg de S).

On laisse reposer jusqu'à ce que la température de la préparation devient égale à la température ambiante.

- On ajoute quelques cristaux d'iodure de potassium, et on les fait dissoudre en agitant.

- On ajoute, selon la quantité de soufre à laquelle on s'attend, 10 ou 20ml de solution phosphatée 0.01N d'iodate de potassium.

Après avoir ajouté encore 5ml de solution d'amidon.

- On effectue le titrage avec de la solution de thiosulfate de sodium, jusqu'à décoloration définitive et persistante.

- Ajustage du titre: Lors du titrage de la solution phosphatée d'iodate de potassium (à effectuer au même temps), en utilisant à la place de l'échantillon d'eau, de l'eau distillée.

Calcul:

La quantité de "soufre titrable" est donnée par la formule suivante:

$$(A - B \cdot F) / V * 160 \text{ mg/l}$$

Les symboles signifiant:

A: Solution phosphatée 0.01N d'iodate de potassium en ml.

B: Consommation en ml de solution 0.01N de solution de thiosulfate de sodium.

F: Titre de la solution de mesure.

V: Volume en ml de l'échantillon d'eau à analyser.

ANNEXE 6 : DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL KJELDAHL
(N T K) [31]

Principe :

La plupart des méthodes de détermination de l'azote total (NTK = azote organique + ammoniacal) sont basées sur le principe de Kjeldahl.

On peut distinguer 3 étapes:

- a- Minéralisation de l'azote organique en NH₄⁺ à l'aide de l'acide sulfurique.
- b- Dans un milieu basique et par distillation, l'azote organique et ammoniacal sont entraînés par la vapeur d'eau sous forme de NH₃ et captés dans une fiole contenant de l'acide borique exempt de NH₄⁺.
- c- Dosage, de l'ammoniac par différentes méthodes.

Réactifs:

- Hydroxyde de sodium 10N
- Acide sulfurique 0.05 N
- Rouge de Methyl à 0.05%
- Phénolphtaleine à 1 %
- Acide borique à 40 g/l
- Thiosulfate de sodium:
 - Thiosulfate de sodium5 g
 - Eau distillée.....90 ml
- Mélange(catalyseur de minéralisation):
 - Sulfate de potassium.....32 g
 - Sulfate mercurique.....5 g
 - selenium en poudre.....1 g

Mode Opérateur

- **Minéralisation:** Dans un matras de 100 ml, introduire 50 ml d'eau usée, ajouter 1 ml d'acide sulfurique concentré et une pincée de mélange.

Chauffer jusqu'à l'évaporation, arrêter le chauffage pendant 30 mn .

Ajouter 1 ml de thiosulfate de sodium, pour précipiter le mercure quelques gouttes de phénolphtaleine à 1% alcalinisée avec de la soude à 10 N.

- **Distillation :** Monter les matras, sur l'appareil, mettre 20 ml

d'acide borique dans un becher et chauffer progressivement jusqu'à entraînement de l'ammoniaque sous forme de NH₃.

- **Dosage :** Titrer avec de l'acide sulfurique à 0.05N en présence de quelques gouttes de rouge de methyl à 0.05%.

Calcul : La teneur en mg d'azote est donnée par:

$$\frac{V * 0.7 * 10^{**3}}{V_{pe}}$$

avec V_{pe} = volume de la prise d'essai

* : produit

** : puissance

ANNEXE 7: DOSAGE DES NITRITES ET DES NITRATES DANS L'EAU

PAR AUTOANALYSEUR [32]

Principe:

La détermination des nitrites et nitrates utilise un procédé de réduction des nitrites en nitrates par une colonne réductrice Cadmium-Cuivre. Les nitrites réagissent avec la sulfanilamide en milieu acide, pour donner un composé diazo. Celui-ci forme avec la N.naptyl et hylendiamine un complexe coloré rose violacé. Détection limite : 1 mg/l

Composition des réactifs

1- Solution de chlorure d'ammonium

Chlorure d'ammonium, NH_4Cl10 g
Eau distillée.....1000 ml
Ajuster le PH de la solution à 8.5 avec NH_4OH

2- Solution de Réactif Coloré

Sulfanilamide ($\text{C}_6 \text{H}_9 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{S}$).....20 g
Acide phosphorique concentré ($\text{H}_3 \text{PO}_4$)..200 ml
N.1 - Naphtyl éthylène diamine
Dihydrochlorure ($\text{C}_{12} \text{H}_{14} \text{N}_2, 2\text{HCl}$)..1 g
Eau distillée.....2000 ml
Brij 35.....1 ml

et une solution de 1.5 litre d'eau distillée et 200 ml d'acide phosphorique, ajouter 20 g de sulfanilamide.

Dissoudre en chauffant si nécessaire. Ajouter 1g de N.1 Naphtyl-éthylènediamine et dissoudre,

Compléter à 2 litres avec de l'eau distillée. Ajouter 1ml de Brij. Conserver dans un flacon au réfrigérateur. Stabilité : 1 mois.

Préparation de la collone réductrice

1- Traitement préliminaire de Cadmium

a) La poudre de Cadmium utilisée est un produit Merck-Ref 2001. La taille des particules de Cadmium utilisées est importante. Elles sont sélectionnées par tamisage entre 0.315 et 0.710 mn.

b) 3g de Cadmium sont lavés à l'éther éthylique puis à l'eau distillée.

c) La poudre de Cadmium doit être ensuite lavée rapidement avec 50ml d'HCL, 6N (traitement de nouvelles particules ou régénération).

Après plusieurs rinçage à l'eau distillée, décanter d) Laver la poudre de Cadmium avec 50 ml d'une solution à 2% de Sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$) jusqu'à disparition de la couleur bleue.

- e) Rincer les particules plusieurs fois à l'eau distillée et décanter.
- f) Ajouter à nouveau 50 ml de Sulfate de cuivre à 2 % et laver jusqu'à disparition de la couleur bleue et apparition de particules rouges de cuivre colloïdal à la surface de l'eau.
- g) Décanter et laver soigneusement à l'eau distillée.

2- Préparation de la colonne

- a) La colonne est un tube en verre en U.
 - .Longueur 14 inches
 - .Diamètre interne 3.6 mm
 - .Ref-Technicon 189 0000.01
- b) La colonne doit être remplie de solution de NH_4Cl avant l'introduction des particules de Cadmium. L'une des extrémités de la colonne est obturée par la laine de verre et un embout N5. La poudre de Cadmium est introduite dans la colonne à l'aide d'une pipette Pasteur ou d'un petit entonnoir, en tassant légèrement à l'aide d'une spatule vibrante.
- c) L'introduction de bulles d'air doit être soigneusement évitée.

3- Utilisation de la colonne

- a) La colonne ne doit pas être connectée au circuit analytique que lorsque la solution NH_4Cl circule dans le circuit. On évite ainsi l'introduction de bulles d'air.
- b) Conditionner la colonne en pompant successivement une solution de nitrates à 100 ppm pendant 5 minutes, puis une solution de nitrites à 100 ppm pendant 5 minutes.
- c) Ne jamais rincer la colonne à l'eau distillée. Effectuer un rinçage avec la solution de NH_4Cl , déconnecter la colonne, et la fermer avec du tube de liaison.
- d) Vérifier le taux de réduction de la colonne en passant 2 standards de nitrite et nitrates équivalents en N. Le taux de réduction doit être compris entre 98% et 100%. S'il est inférieur, régénérer la colonne par rinçage rapide avec HCL 6N.
- e) La colonne doit toujours être remplie de solution de NH_4Cl .

4- Echantillons

- a) Le PH des échantillons doit être entre 4 et 7.
- b) Si les échantillons contiennent de fortes concentrations en ions métalliques, ajouter 1g d'EDTA, sel disodique à la solution de NH_4Cl .

Préparation des étalons

Ils sont préparés par dilutions d'une solution mère de KNO_3 .
Solution mère (1.000mg/l en NO-3)

Nitrate de Potassium, KNO_3 ----->1.63g

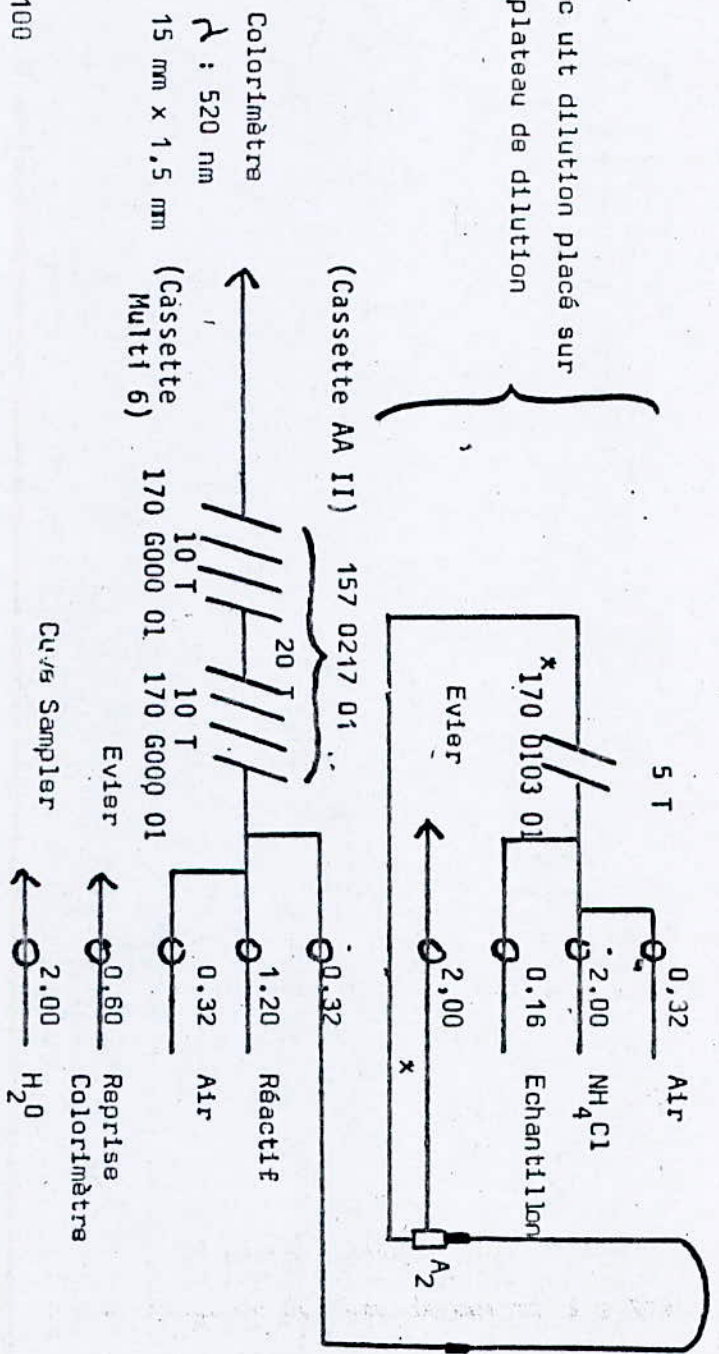
Eau distillée-----qsp----->1000 ml

Après dissolution de nitrate de potassium dans l'eau distillée, compléter à 1l. Ajouter 1ml de chloroforme et conserver la solution dans un flacon en verre. Les solutions étalons doivent être préparées tous les jours.

NITRITES ET NITRATES DANS L'EAU

(0-15 mg/l en NO₃⁻)

Circ uit dilution placé sur le plateau de dilution



Colorimètre
λ : 520 nm
15 mm x 1,5 mm

• PE 100

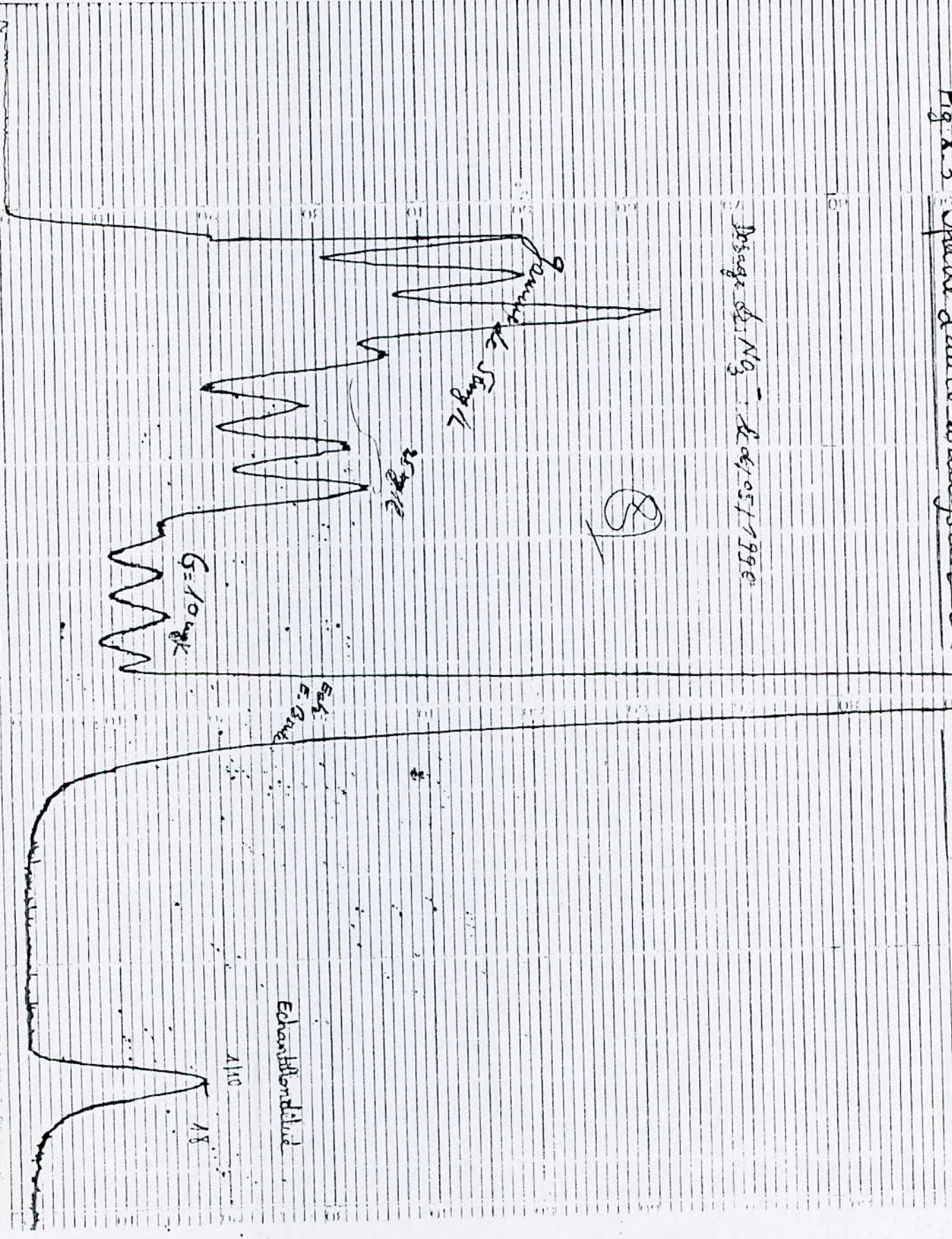
Colonne Cd/Cu
Ref. 189,0000,01

Fig. X 3 Spectre d'auto-analyseur des

nitrites

Dosage de NO_2^- le 06/05/1990

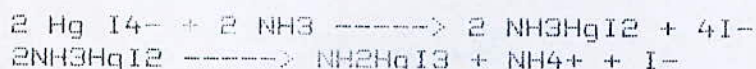
(8)



ANNEXE 8: Dosage de l'ammonium NH₄⁺ par colorimétrie [31]

Principe :

Le réactif de Nessler (iodo-mercurate de potassium alcalin) en présence d'ammoniaque est décomposé avec formation d'iodure de dimercuriammonium qui permet le dosage colorimétrique des ions NH₄⁺:



Réactifs :

- Eau distillée exempte d'ammoniaque : ajouter des gouttes de brome à l'eau distillée, laisser reposer 12 heures et redistiller.

- Réactif de Nessler:

bichlorure de mercure -----13.55g
 iodure de potassium -----36g
 eau distillée -----1000ml

Placer le bichlorure de mercure pur très finement pulvérisé dans une fiole jaugée d'un litre. Ajouter environ 100ml d'eau distillée puis l'iodure de potassium. Agiter jusqu'à dissolution et compléter à un litre. Cette liqueur inaltérable additionnée au moment du besoin de 300ml de lessive de soude pure (d=1.336) constitue le réactif de Nessler.

- Solution mère étalon à 1g/l d'azote
 chlorure d'ammonium -----3.82g
 eau distillée -----1000ml.

- Solution fille étalon 0.010g/l d'azote.

Amener à l'eau distillée 10ml de solution mère à 1000ml dans une fiole jaugée.

Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de tubes à essais numérotés, introduire successivement en agitant après addition:

Numéro des tubes	T	I	II	III	IV	V	VI
SOLUTION étalon Azote 0,010g/l (ml)	0	0.2	0.5	1	2	4	6
Eau distillée (ml)	50	49.8	49.5	49	48	46	44
Correspondance en mg d'azote	0	0.002	0.005	0.01	0.02	0.04	0.06
Réactif de Nessler	2	2	2	2	2	2	2

Laisser au repos pendant 10mn. Effectuer les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 400 à 425 nm. Construire la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire:

Recherche :

Introduire 2 ou 3 ml de réactif de Nessler dans 50 ml d'eau à analyser et mélanger.

La présence d'ammoniacale est décelée par l'apparition d'une coloration brun rougeâtre.

Dosage :

Introduire 2 ml de réactif de Nessler dans 100 ml d'eau à analyser et mélanger.

Laisser au repos 10mn. Effectuer les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 400 à 425 nm en tenant compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats :

Le chiffre lu sur la courbe multiplié par 20 donne la teneur en azote d'origine ammoniacale exprimée en mg/l.

Remarques:

- La limite de détection est de 0.02 mg/l.
- La précision de la méthode est de l'ordre de + ou - 5%.
- L'appareil utilisé est du type :
PYE UNICAM PU 8600 UV/VIS spectrophotomètre.

ANNEXE 9 : Dosage des phosphates par colorimétrie [30]

Principe :

Le Molybdate d'ammonium $Mo_7(NH_4)_4H_2O$ réagit en milieu acide en présence de phosphate en donnant un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique développe une coloration bleue (bleu de molybdène) susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs :

- Réactif mélangé:

- 1- Solution (A)
Molybdate d'ammonium -----2.5g
eau distillée -----100ml
- 2- Solution (B)
acide sulfurique pur (H_2SO_4)-----28ml
eau distillée -----100ml
- 3- Solution (C)
Acide ascorbique -----0.5 g
eau distillée -----50ml

solution (A) + solution (B) - 50ml du mélange puis 50ml de la solution (C)
(A) + (B) - 50 + (C)

- Solution mère à 1000mg/l de PO_4^{3-}
phosphate hydrogénépotassique -----1.432g
eau distillée -----1000ml
- Solution fille étalon à 10mg/l PO_4^{3-}
Amener 1 ml de la solution mère, compléter à 100 ml d'eau distillée.

Mode opératoire

- eau à analyser -----20 ml
- réactif mélangé -----5 ml
- eau distillée -----25 ml

Porter le tout au bain marie à 50°C durant 20mn, laisser refroidir; une fois refroidi passer l'échantillon ainsi préparé au spectrophotomètre, à la longueur d'onde de 825 nm.

L'appareil utilisé est du type: *PYE UNICAM PU 8600 UV/VIS spectrophotomètre*

Courbe d'étalonnage:

Méthode pour eau usée:

Dans une série de fioles introduire successivement:

Solution Fille à 10mg/l (ml)	0	1	2.5	5	10	20
Réactif mélangé (ml)	5	5	5	5	5	5
Concentration (mg/l)	0	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0

ANNEXE 10 : Dosage du chrome par spectroscopie d'émission à plasma

Principe :

Les échantillons liquides ou en solution à analyser sont introduits à l'aide d'un nébuliseur pneumatique dans la torche à plasma où règne une température de 11.000K. La combinaison des hautes températures et de longs temps de permanence (environ 3ms) dans le milieu permet d'obtenir une vaporisation complète du solvant et la totale dissociation de l'échantillon en atomes libres pouvant ensuite être excités par des collisions dans la flamme physique. Le plasma fournit donc une source lumineuse dont la radiation contient toutes les longueurs d'onde caractéristiques émises par les éléments de l'échantillon.

Ces longueurs d'onde mélangées seront séparées pour la mesure dans le spectromètre à l'aide d'un réseau ou tout autre élément de dispersion optique à haute résolution. L'intensité de chaque raie spectrale est en fait une mesure de la concentration de l'élément correspondant.

L'appareil utilisé est du type:
BAIRD ATOMIC FLUORESCENCE SPECTROMETER
Plasma AFC console - torche à plasma.

ANNEXE 11: DOSAGE DES TANNINS ET DES LIGNINES

PRINCIPE:

Les tannins et lignines réduisent l'acide phosphomolybdique en donnant une coloration bleue susceptible d'un dosage colorimétrique

REACTIFS:

Reactif phosphomolybdique	
Tungstate de Sodium ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	100g
Acide phosphomolybdique ($20\text{MoO}_3, 2\text{H}_3\text{PO}_4, 48\text{H}_2\text{O}$)	20g
Acide phosphorique (à 85 pourcent)	50ml
Eau distillée	1000ml

Dissoudre le tungstate de Sodium et l'Acide phosphomolybdique dans 750ml d'eau distillée, ajouter l'acide phosphorique, porter à l'ébullition sous reflux pendant 2 heures. Laisser refroidir, ajuster le volume à 1 litre.

SOLUTION SATURÉE DE CARBONATE DE SODIUM

Carbonate de Sodium (Na_2CO_3)	200g
Eau distillée	1000ml

Dissoudre le carbonate de sodium dans 500 ml d'eau chaude, compléter à 1 litre pour obtenir une solution saturée.

SOLUTION MÈRE ÉTALON D'ACIDE TANNIQUE À 1g/L

Acide tannique	1g
Eau distillée	1000ml

SOLUTION FILLE ÉTALON 0 50mg/l

Amener 50ml de solution mère à 1l.

ÉTABLISSEMENT DE LA COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, procéder aux dilutions suivantes :

Solution étalon de tannin à 50mg/l	0	2	5	10	20
Eau distillée (ml)	100	100	100	100	100
Correspondance en mg/l	0	1	2.5	5	10

Mode opératoire :

Introduire dans une fiole conique 50 ml d'eau, ajouter 2 ml de réactif phosphomolybdique, mélanger. Laisser en attente 5 mn puis ajouter 10 ml de solution de carbonate de sodium. Agiter vigoureusement. Attendre 10 mn. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 600 nm. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

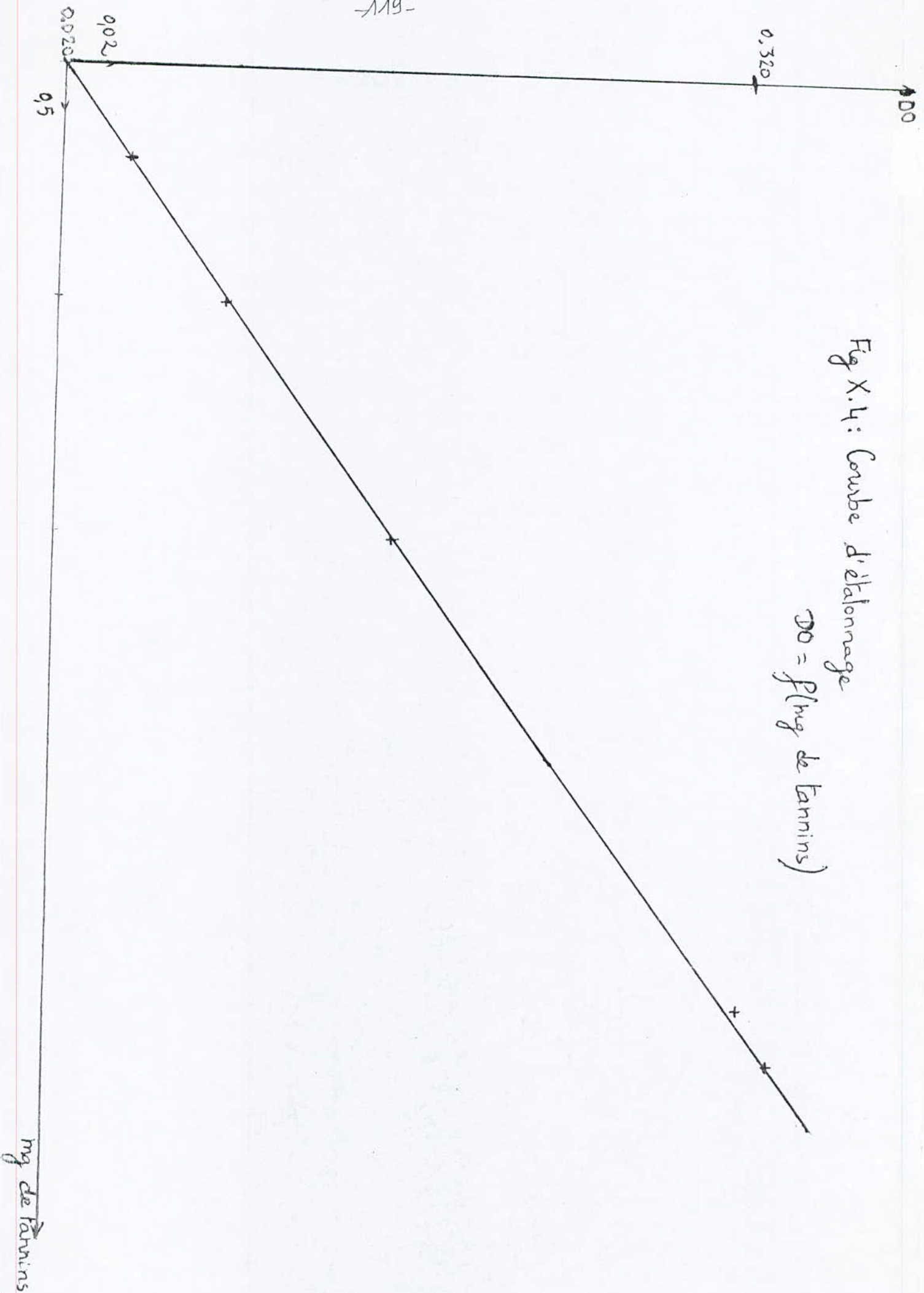
Expression des résultats:

Pour une prise d'essai de 50 ml, la courbe donne directement la teneur en tannin exprimée en mg/l d'eau.

L'appareil utilisé est du type:

SP9-400 UV/VIS
spectrophotometer PYE UNICAM

Fig X.4: Courbe d'étalonnage
 $DO = f(\text{mg de Vanilins})$



mg de Vanilins

ANNEXE 12 : Dosage des huiles et des graisses [29]

PRINCIPE :

Les graisses sont extraites de l'échantillon hydifié à pH=5, par le n.hexane et dosées gravimétriquement après évaporation du solvant.

Réactifs :

- N.hexane (ou Trichlorethylène chimiquement pur).
- Acide chlorhydrique chimiquement pur.

Mode opératoire:

Dans une ampoule à décanter de 1,3 à 2 litres prélever 1 litre d'eau et acidifier par l'acide chlorhydrique jusqu'à pH=5, pour hydrolyser les savons et casser les émulsions éventuelles.

Ajouter 100 ml de n.hexane dans 25 ml serviront au rinçage du flacon ayant contenu l'échantillon. Poser l'ampoule sur l'extracteur à rouleaux et faire tourner pendant 20 minutes.

Puis laisser les couches se séparer, soutirer la fraction aqueuse et faire couler la phase de n.hexane dans un erlenmeyer de 500 ml. Recommencer l'extraction sur la phase aqueuse avec 100 ml de solvant en opérant comme ci-dessus, la nouvelle phase du solvant étant réunie à nouveau dans l'erlenmeyer.

Pour s'assurer de l'émulsion complète des graisses, effectuer une troisième extraction avec 50 ml seulement de solvant et en agitant pendant 10 mn.

Procéder à l'évaporation du solvant par distillation en adaptant l'erlenmeyer sur un appareil à distiller avec plaque chauffante ou bain-marie. Le chauffage sera arrêté lorsqu'il ne restera plus dans l'erlenmeyer qu'une vingtaine de ml. Transvaser lors le restant de solvant dans un petit erlenmeyer taré au préalable, rincer l'erlenmeyer avec quelques ml de n.hexane. Continuer à distiller sous vide afin d'éviter le "crackage" des matières grasses. Refroidir l'erlenmeyer pendant 30 mn dans un dessiccateur et peser.

La différence entre le poids de l'erlenmeyer après distillation et le poids de sa tare donne directement la teneur en matières grasses exprimées en mg par litre d'eau.

Annexe 13: Carbone organique total [34]**Oxydation méthode norme AFNOR U44.161**

Les boues sont préalablement traitées :

- Les boues liquides sont centrifugées à 5000 t/mn pendant 15 mn.
- Le culot de centrifugation est récupéré puis mis à sécher à 105°C jusqu'à évaporation complète de l'eau interstitielle.
- La boue séchée peut être broyée en mortier, mais si la poudre obtenue n'a pas une granulométrie homogène, le broyage peut être effectué en moulin à café.
- Le tamisage permet d'éliminer les particules grossières, il contribue donc à limiter les écarts de résultat (passage aux tamis 500 µ).

Principe :

La matière organique est oxydée dans des conditions bien définies par une solution concentrée sulfochromique en excès. Le chrome hexavalent non réduit est dosé par volumétrie au Sel de Mohr mais il est possible de doser par colorimétrie le chrome trivalent formé par la réaction d'oxyde-réduction. L'oxydation se fait à chaud au bain-marie.

Mode opératoire :

On propose une solution oxydante : $\text{CrO} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Dissoudre 15 g d'anhydride chromique cristallisé dans 34 ml d'eau distillé. Ajouter lentement en agitant 165 ml d'acide sulfurique pur (homogénéiser, garder à l'abri de l'humidité).

L'échantillon à analyser doit être homogène pour qu'une prise d'essai de 100 à 500 mg soit représentative:

- Peser une quantité d'échantillon pour qu'elle contienne au maximum 30 mg de carbone: introduire la prise d'essai dans les tubes; ajouter avec précaution 10 ml de solution oxydante.
- Placer les tubes au bain-marie à ébullition pendant 25 mn; Agiter de temps en temps (3 à 4 fois) pour éviter la formation d'une pellicule à la surface.
- Retire les tubes du bain-marie et laisser refroidir à température ambiante.
- Transvaser le contenu du tube dans une fiole jaugée, laisser refroidir et ajuster à 100 ml avec les eaux de rinçage du tube.

Essai témoin : Mettre dans le tube à essai témoin 10 ml de solution oxydante et le placer dans les mêmes conditions que l'échantillon.

Dosage colorimétrique :

Les mesures sont effectuées au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 580 nm dans des cuves de 10 mm d'épaisseur.

La courbe d'étalonnage est donnée par l'oxydation de quantités croissantes de glucose oxydées dans les mêmes conditions que les échantillons.

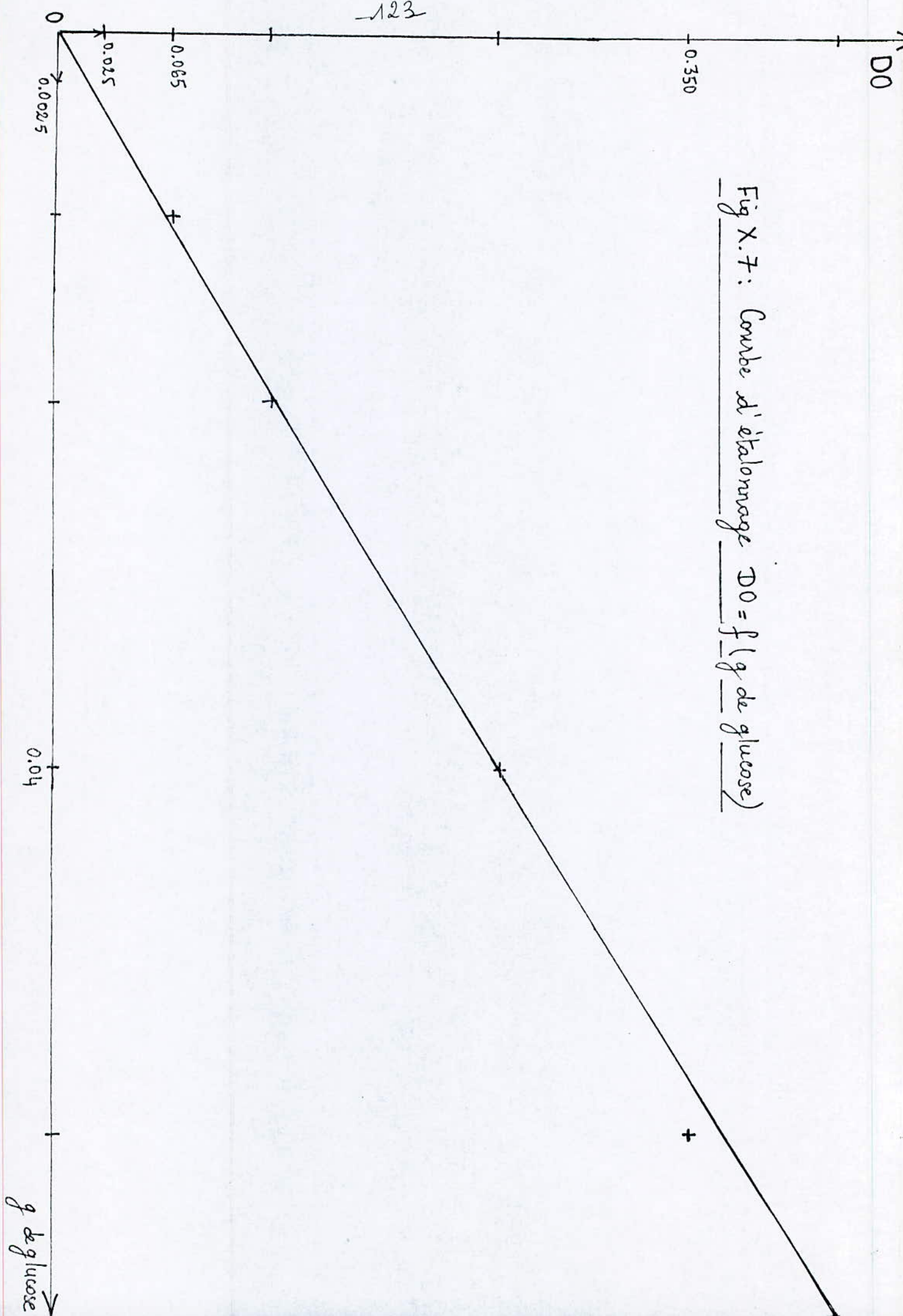
Les concentrations sont exprimées en mg de carbone, sachant que :

Une mole de glucose (C₆H₁₂O₆) soit 180 équivalent à 6 atomes de carbone (72 g), donc 1 mg de glucose équivaut à 0,4 mg de carbone. Le zéro se fait par rapport au témoin (=10 cm) de solution oxydante).

L'appareil utilisé est du type :

Spectrometer UV-120-02.

Fig X.7: Courbe d'étalonnage $DO = f(g \text{ de glucose})$



Annexe 14 : Spectroscopie Infra-rouge [35]

Principe :

Lorsqu'une molécule absorbe un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infr-rouge, Ce dernier provoque l'augmentation de l'amplitude des mouvements vibrationnels de deux types : Celles, dites d'allongement de valence, dans l'axe joignant les atomes et celles des déformations des angles de valence.

Il en résulte qu'une combinaison particulière des atomes constitue un oscillateur qui vibre à une fréquence donnée. Ceci se traduit par l'apparition de bandes d'absorption au cours de l'enregistrement du spectre infra-rouge. L'interprétation d'un spectre infra-rouge consiste à attribuer à chaque bande d'absorption la présence d'un groupement structural particulier dans la molécule.

Les données fournies par les spectres infra-rouges, bien que fort utiles ne sont pas toujours suffisantes pour permettre une détermination correcte et complète de la structure des molécules étudiées.

Mode opératoire :

Mettre le spectre en marche .

L'appareil utilisé est du type **BECKMAN** spectrophotometer.

Les cellules sont KBr.

L'opération consiste en un balayage, du spectre infra-rouge dans la région 4000 cm à 300 cm.

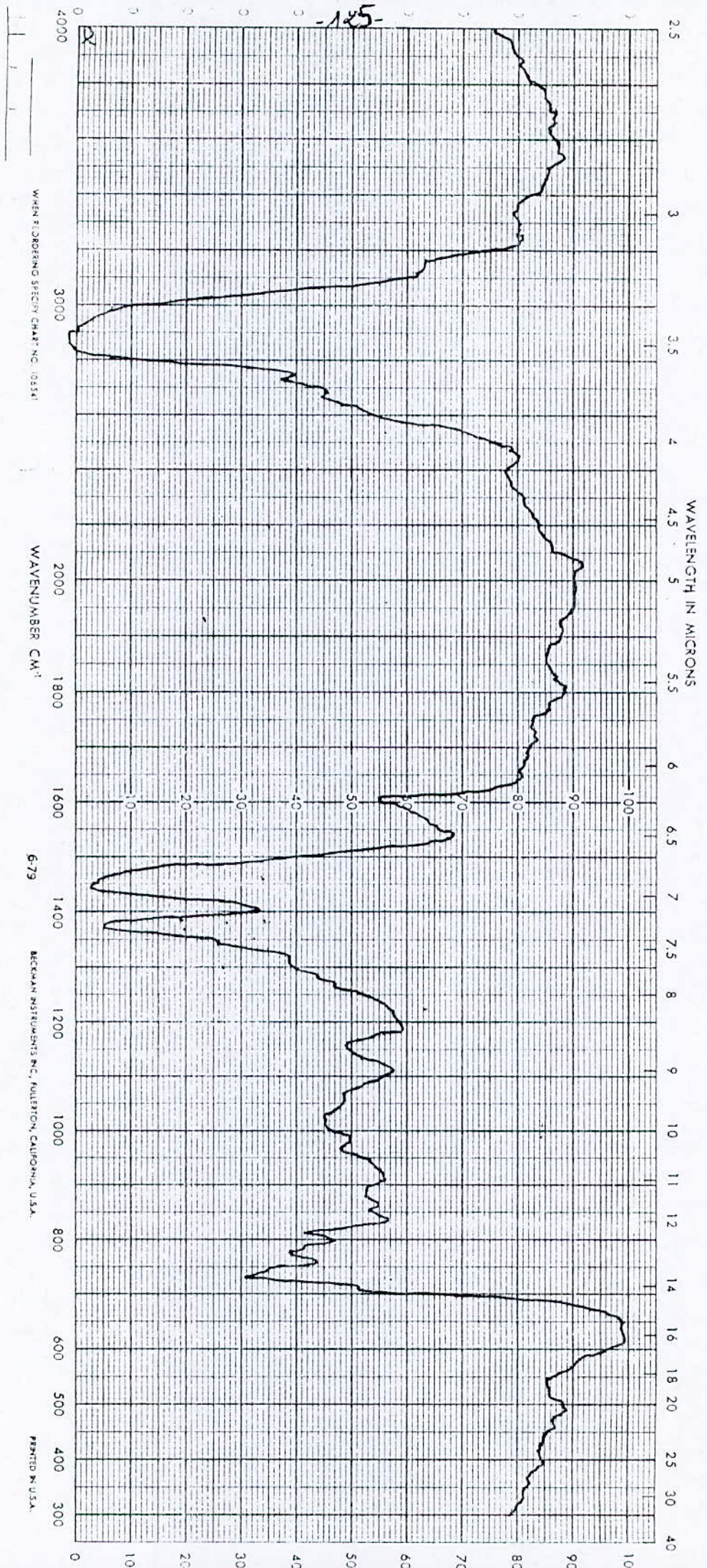
Vérifier la bonne marche de l'appareil en enregistrant le spectre d'un film étalon.

Nettoyer à l'acétone et sécher la cellule.

Introduire le liquide organique à analyser et placer la cellule dans le compartiment " échantillon ".

Interpréter les spectres obtenus .

Fig X.22: Spectre IR du Kérosène dégraissant



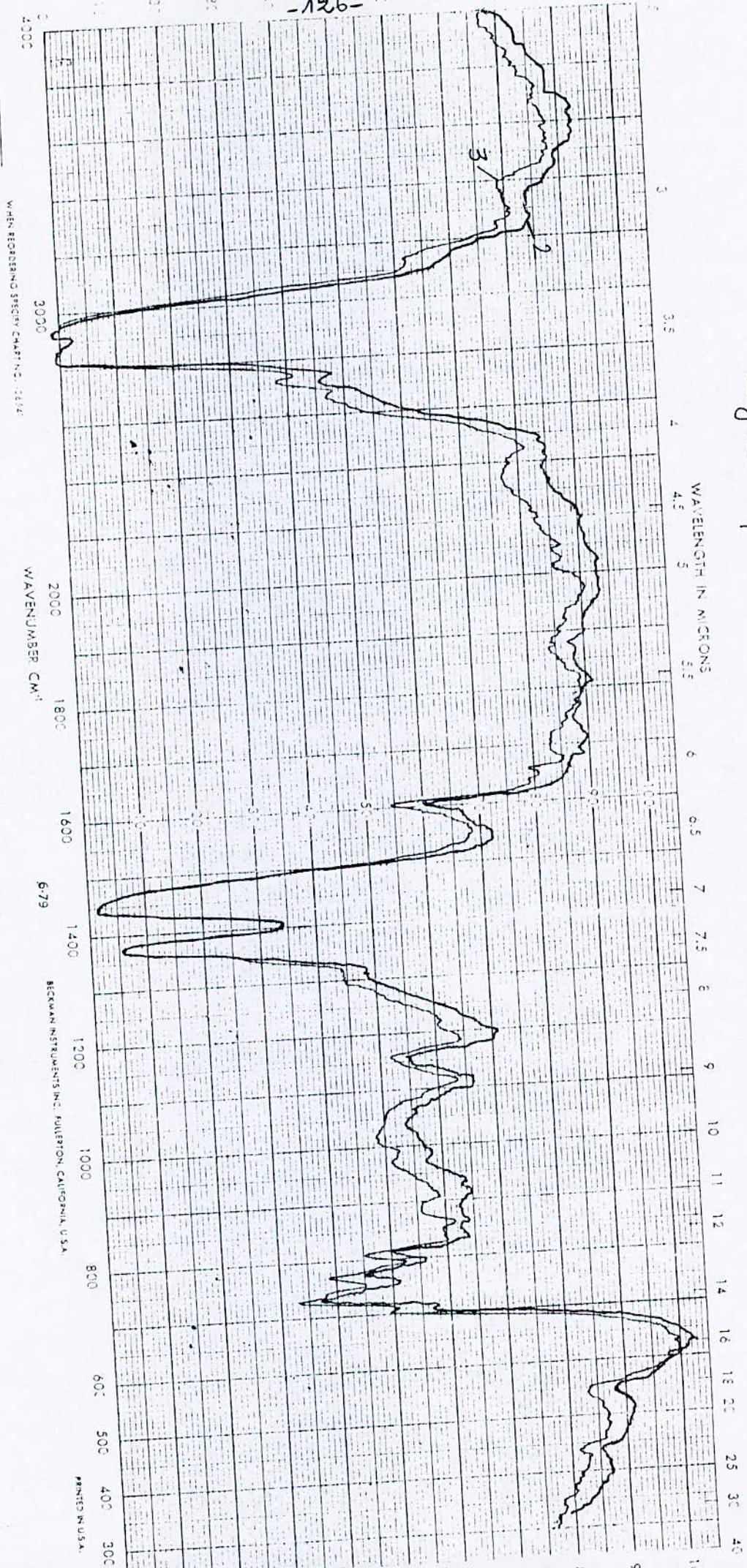


Fig. 23: Spectres IR du Kerosene des Placons 2 et 3.

Fig X.24: Spectres IR du Kerosene des Placons 4 et 5

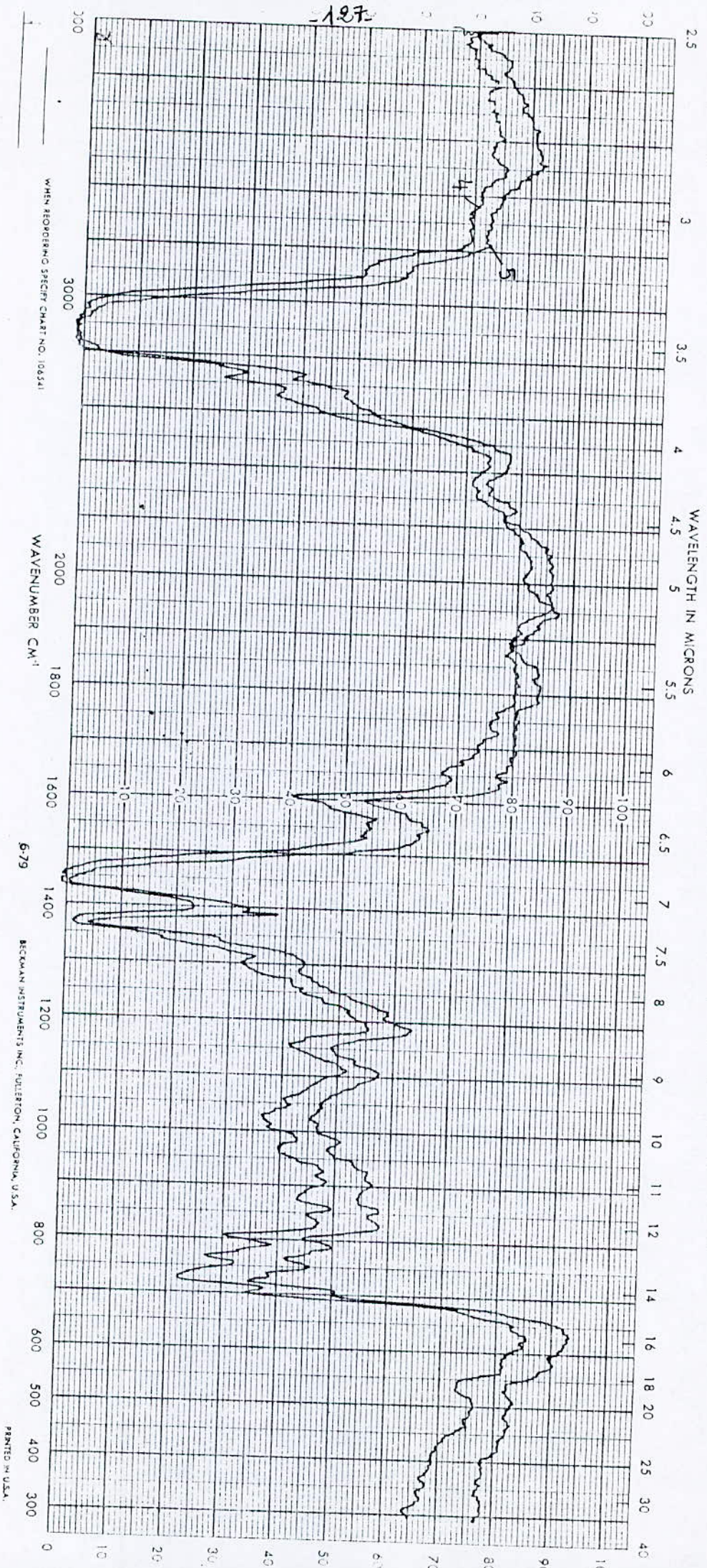


Fig 25: Spectrus IR du Kerosene des flacons 8 et 8

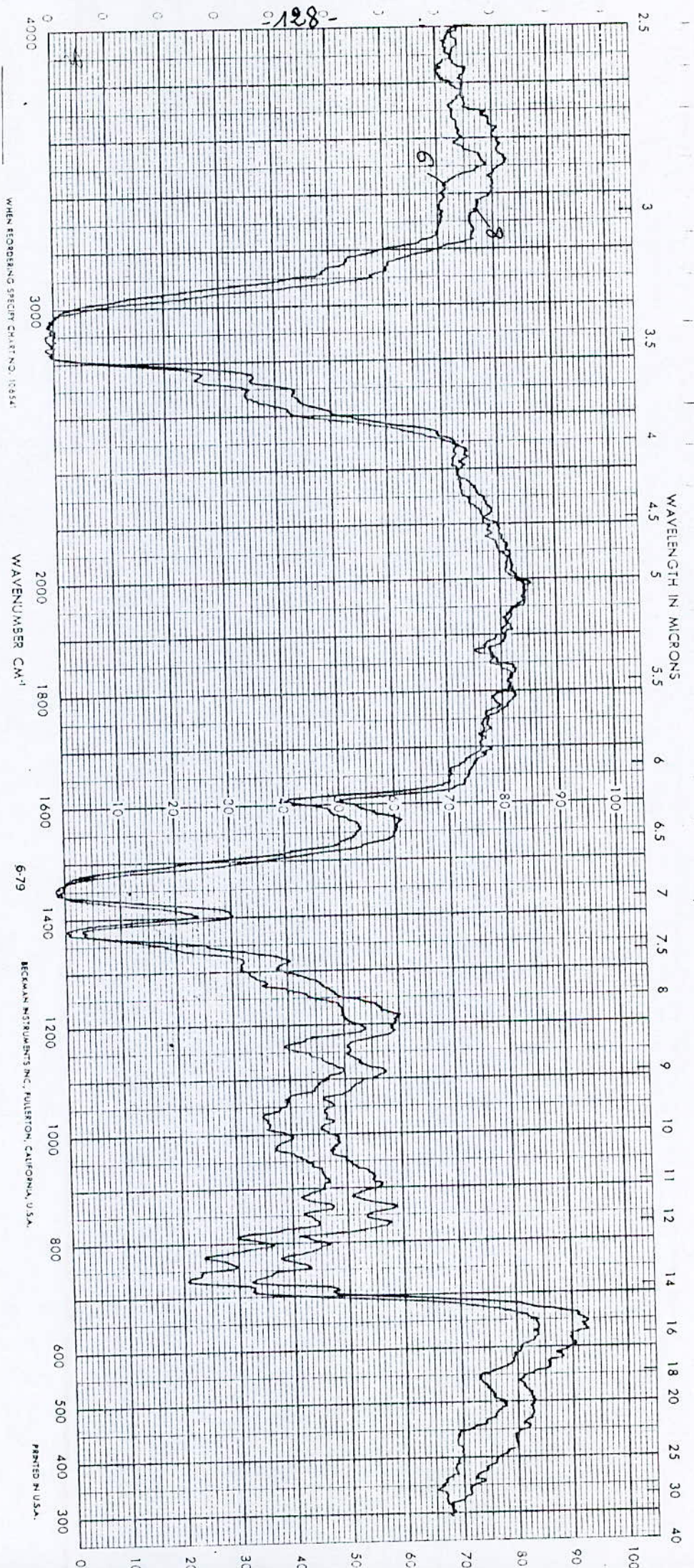
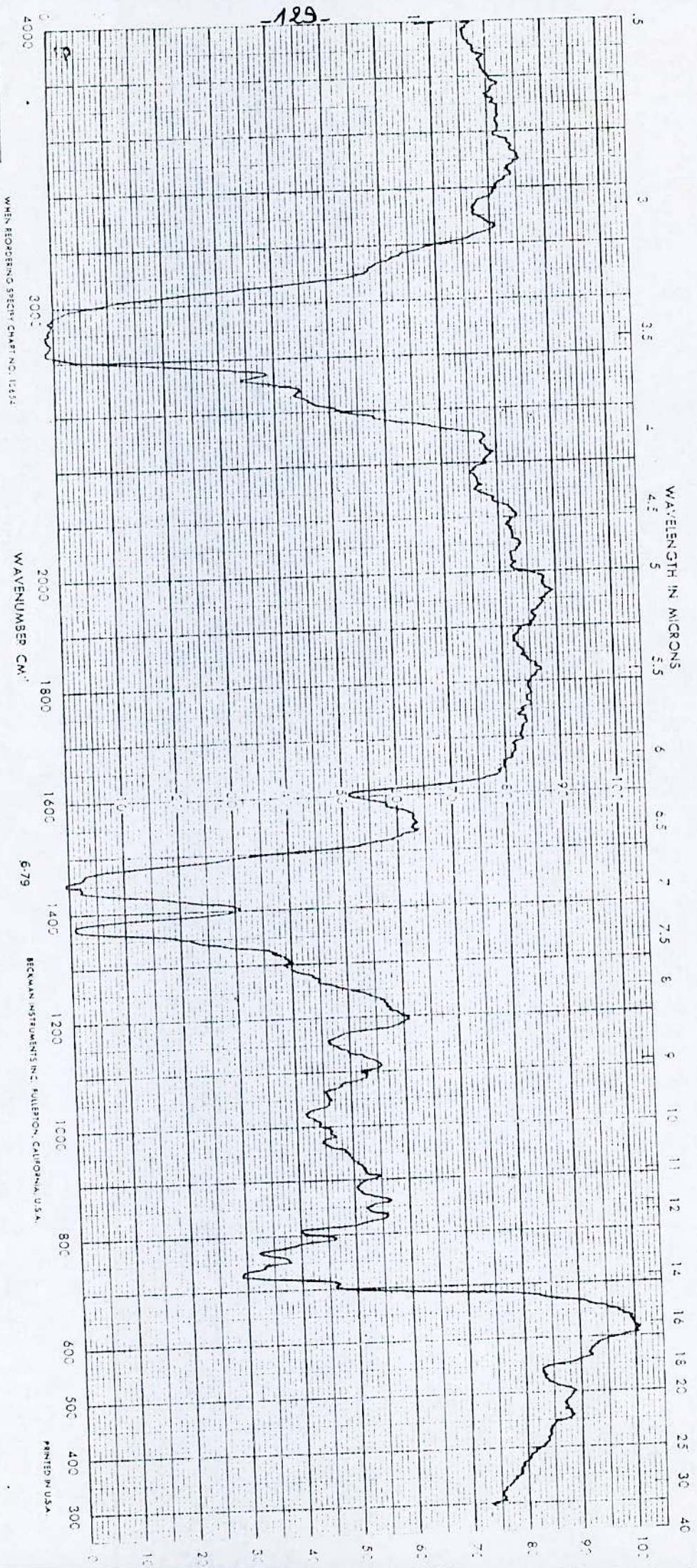


Fig. X.26: Spectre IR du Kérosène du flacon 7



Annexe 15 : Chromatographie en phase gazeuse CP6 [35]

Principe :

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des constituants de substances volatiles qui se fait par écoulement d'un courant gazeux sur une phase stationnaire qui peut être solide ou liquide. Dans le cas où elle est solide le phénomène responsable de la séparation est l'adsorption, mais dans le cas liquide c'est le coefficient de partage.

La phase stationnaire est déposée sur un support solide qui permet une bonne répartition, et elle permet de retarder sélectivement les constituants de l'échantillon selon leur coefficient de partage et leur capacité d'adsorption en formant des bandes séparées dans le gaz vecteur, qui à la sortie de la colonne sont détectées et enregistrées en fonction du temps .

Appareillage et fonctionnement

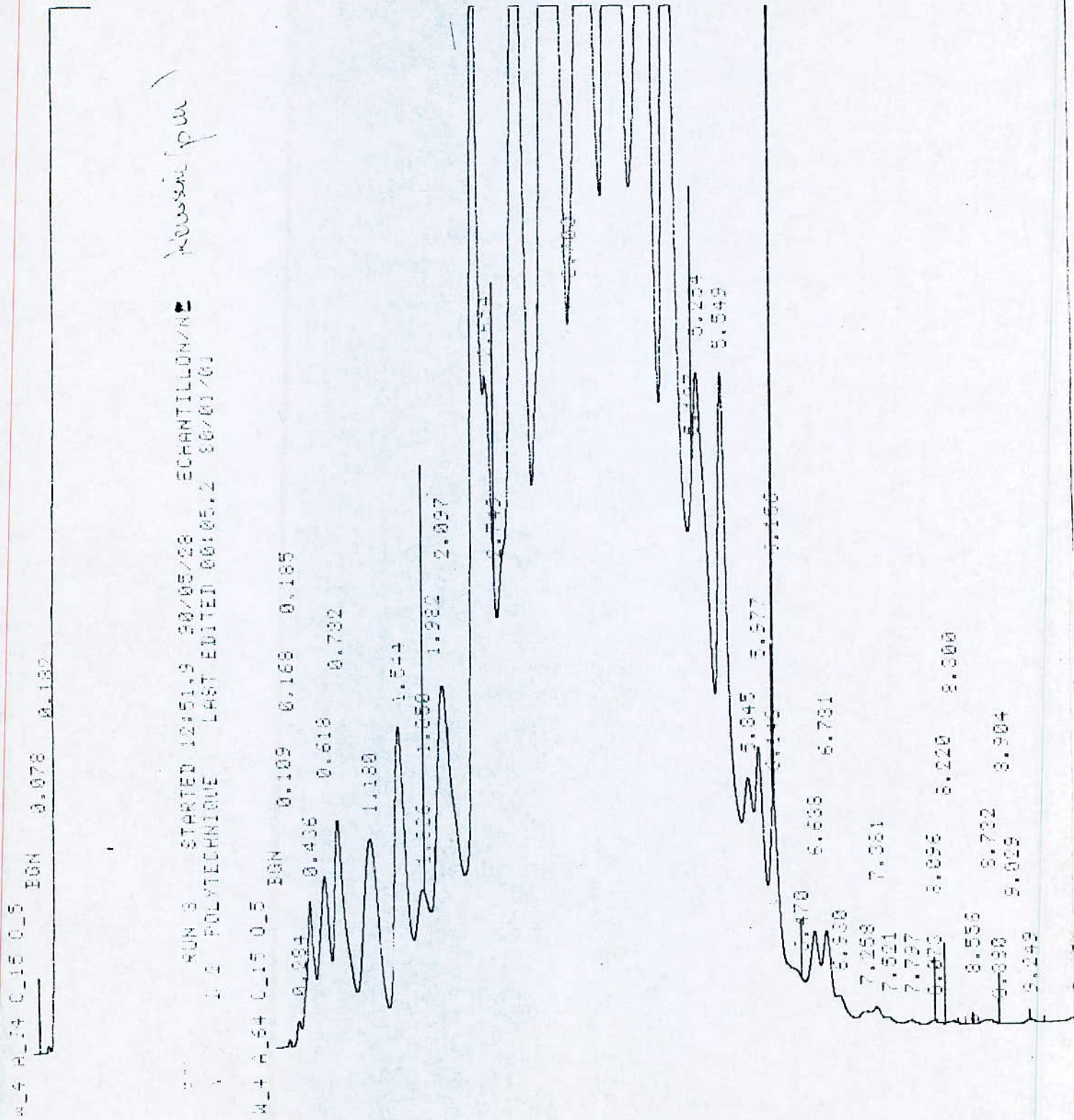
- Appareil : PERKIN-ELMER 8500
 - Gaz vecteur : Son rôle est de pousser les solutés à travers la colonne .Le gaz vecteur utilisé dans notre expérience est de l'azote N .
 - Injecteur : Le mélange (fraction de Kérosène) est injecté à l'aide d'une microseringue de 1 à 10 μ l .La température de l'injecteur est supérieure à la tension de vapeur des composés à analyser .
 - Colonne : OV 17
 - Détecteur : FID (détecteur à ionisation de flamme)
- H
Air comprimé.
- Atténuation : A=64
 - Vitesse de déroulement de papier : C=15 mm/mn
 - Débit : 10ml/s
 - Programmation de température de 50°C à 350°C avec un palier de 25°C/mn.
 - Enregistreur : Relié au détecteur, muni d'un stylet et chaque fois que le détecteur détecte un courant d'ionisation il enregistre sur bande de papier des pics, qui constituent un chromatogramme .

La vitesse de déroulement du papier (15mm/mn).
On obtient de cette façon sur le papier d'enregistrement une série de pics révélateurs de la présence de solutés.

Fig X: 27: Chromatogramme du Kerosene degreissant

NE-BOND Q POLYTERPENJOUF 1981 EDITED MO105.2 80/01/04

0.097 0.459
0.742 0.87



Neussin (pu)

RUN 3 STARTED 12:51.9 30/05/28 ECHANTILLON/N°
1.2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 30/01/04

4_4 0.64 0.15 0.5
 0.094 0.109 0.168 0.185
 0.436 0.618 0.732
 1.180 1.544
 1.850 1.980 2.097
 2.524
 3.045
 3.492
 3.935 3.973
 4.214 4.222
 4.515 4.585

3.424
3.549

5.045 5.577
5.156

5.780 5.838 5.781
 6.530 7.361
 7.258 7.521 7.797
 8.075 8.096 8.220 8.000
 8.556 8.732 8.904
 9.038 9.029
 9.249

FigX.28: Chromatogramme du kérosène du flacon 2

FILE 1 RUN 1 STARTED 00:52.0 30/01/01 ECHANTILLON N2
METHOD 2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 30/01/01

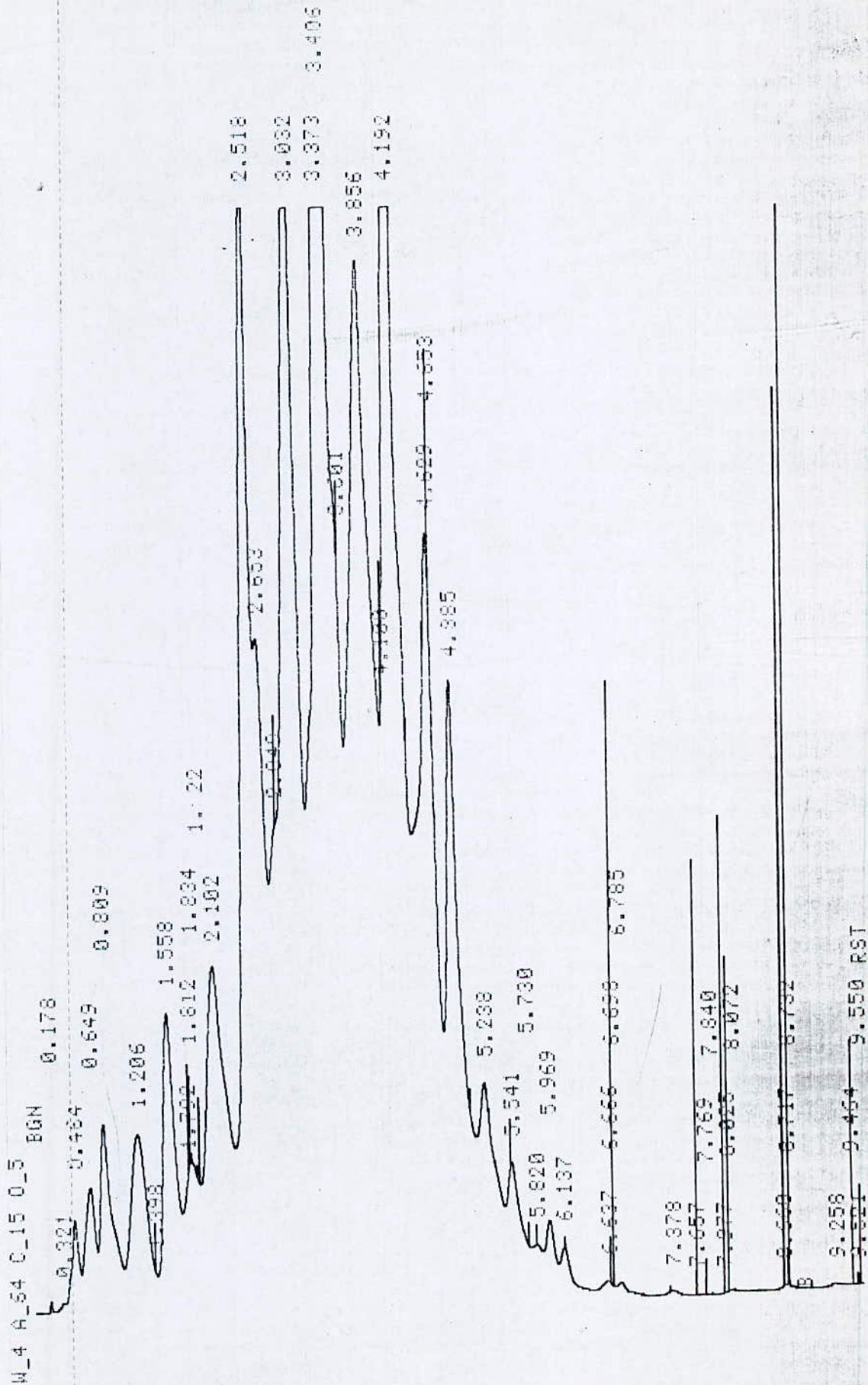


Fig X.29: Chromatogramme du kerosene du flacon 3.

Exit Setup Callio Dir Copy Delete List Exit

FILE 1 RUN 1 STARTED 10:10.3 30/05/28 ECHANTILLON#3
% METHOD 2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 30/01/01

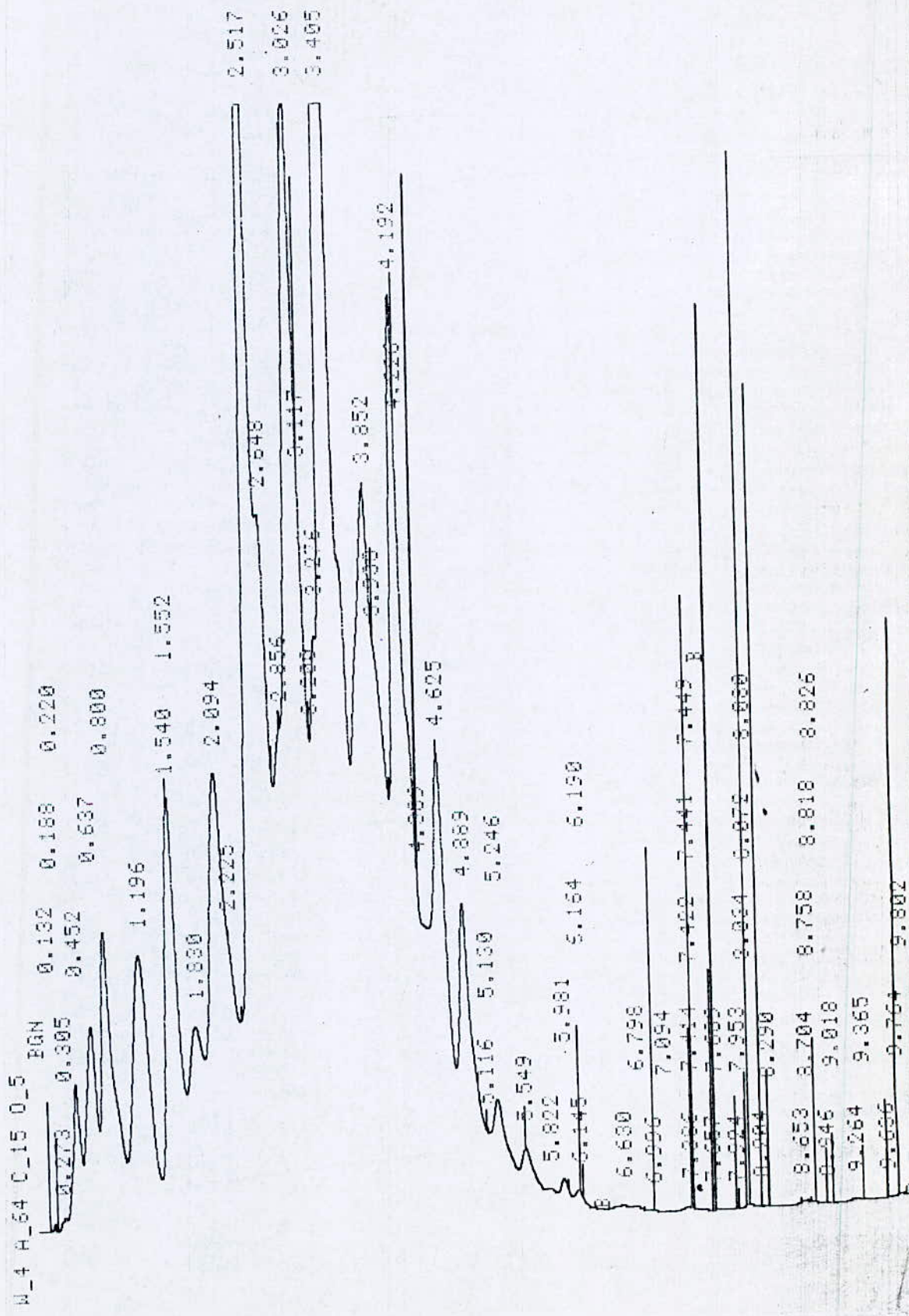


Fig X.30: Chromatogramme du kérosène du flacon 4.

FILE 1 RUN 1 STARTED 10:35.1 90/05/28 ECHANTILLON/N4
% METHOD. 2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 90/01/01

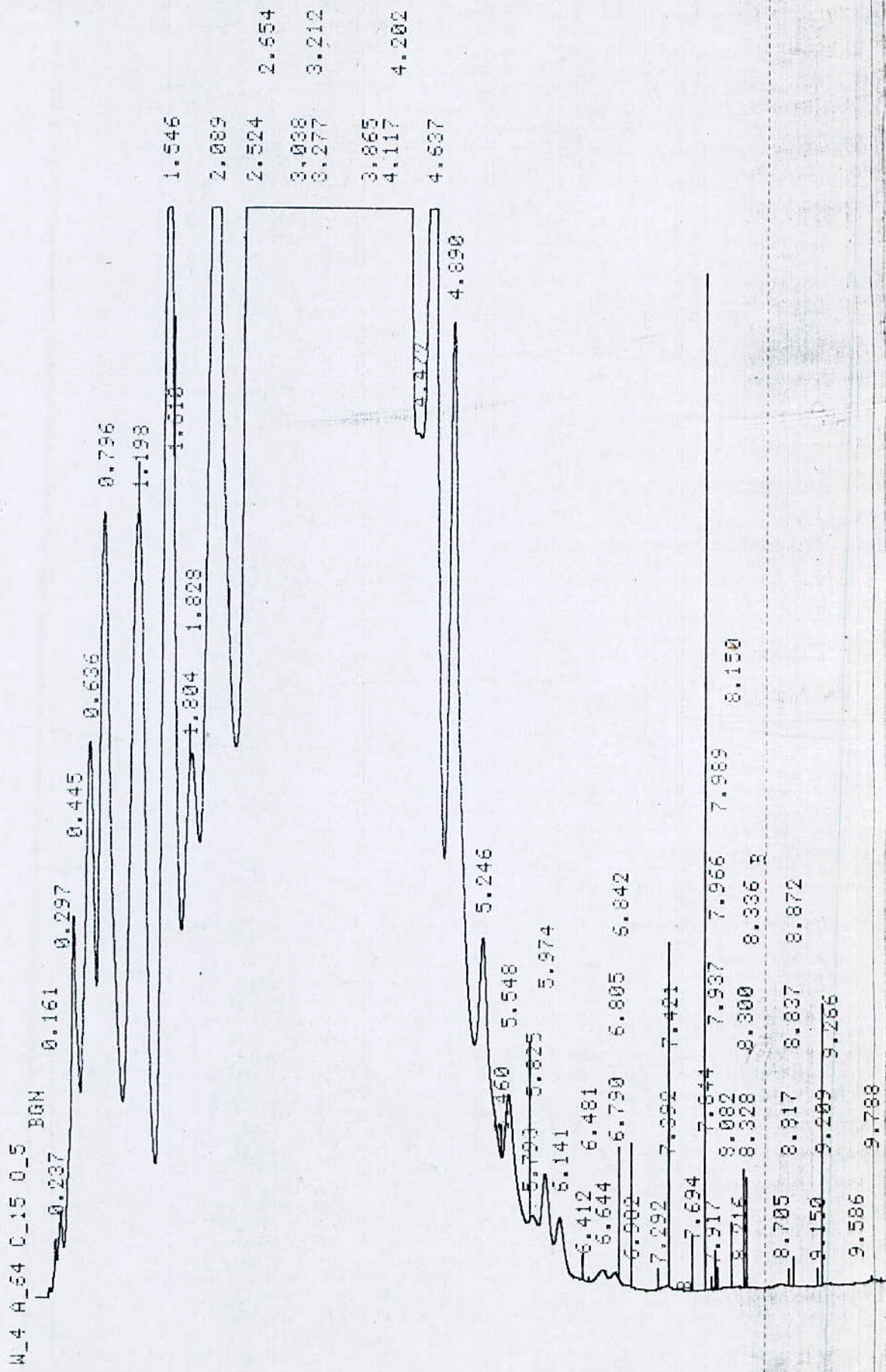
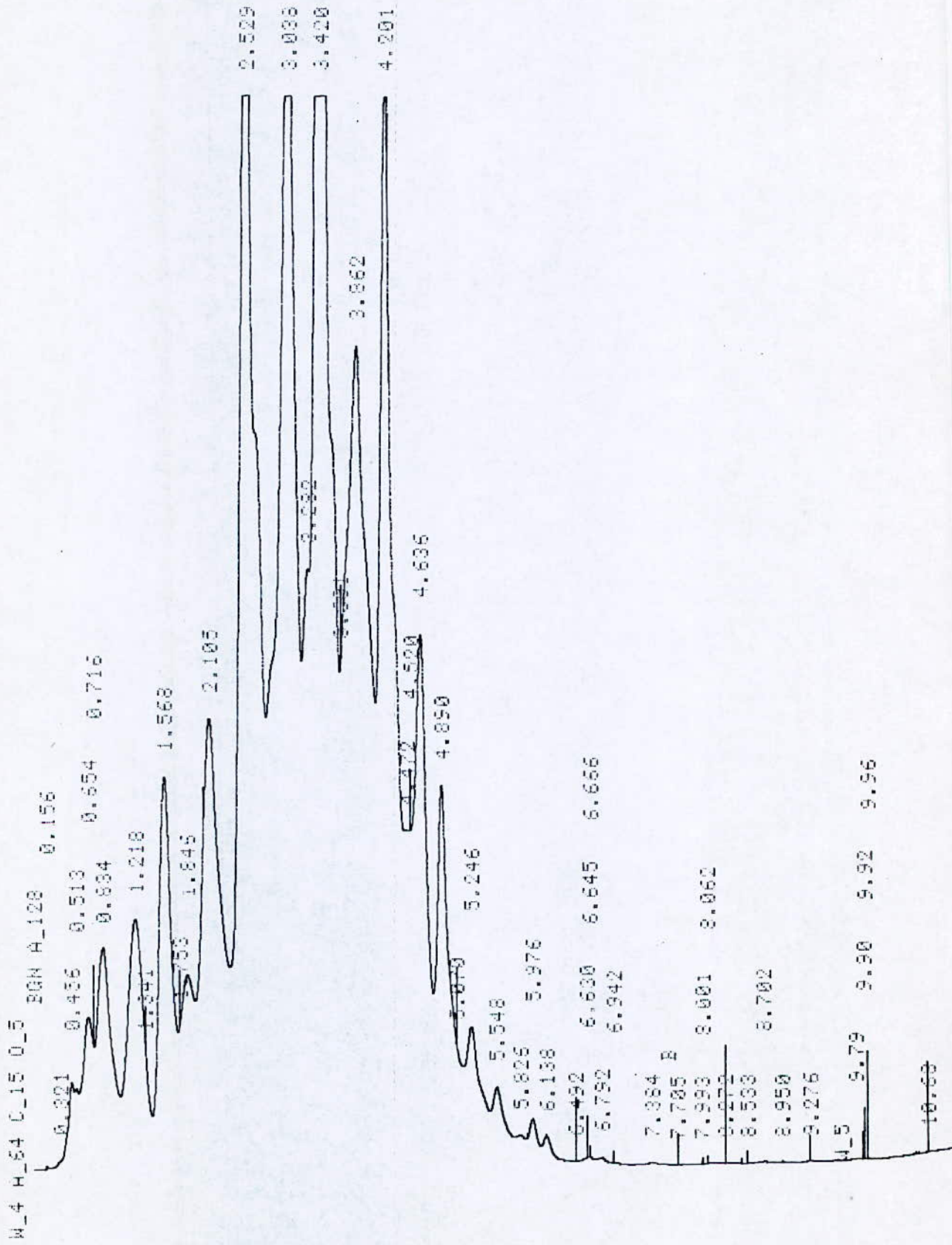


Fig X.31 : Chromatogramme du kérosène du flacon 5.

REINTEGRATION WITH METHOD 2

FILE 1 RUN 1 STARTED 10:58.8 20/05/28 ECHANTILLON/N5
% METHOD 2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 60/01/01



FILE 1 RUN 1 STARTED 10:58.8 90/05/28 ECHANTILLON N°5
& METHOD 2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 90/01/01

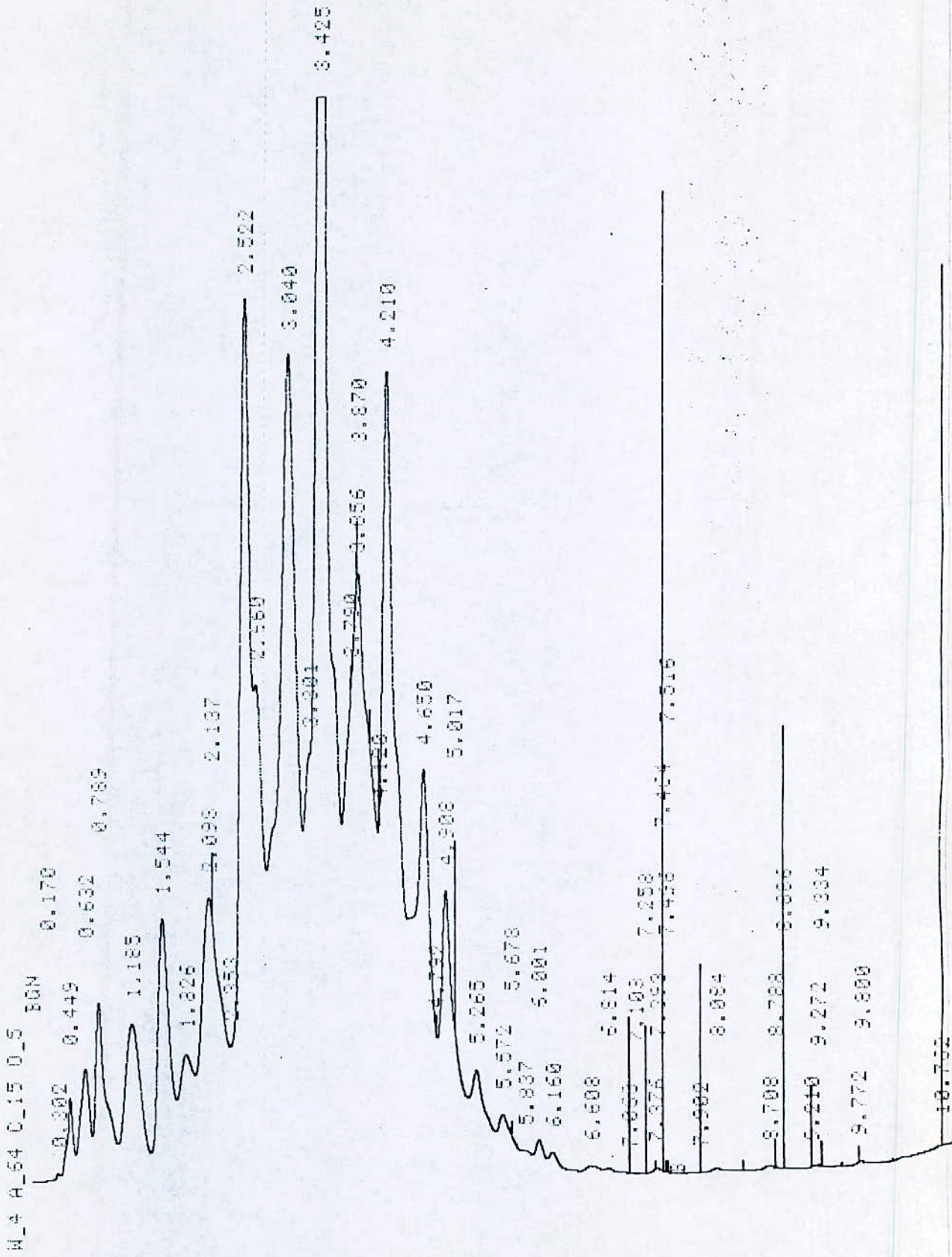
RT	AREA	HEIGHT	BC	AREA PERCENT	HEIGHT PERCENT
0.321	35277		T	0.0238	
0.455	533120		T	0.3499	
0.519	292811		T	0.1842	
0.654	1412366		T	0.9255	
0.710	73632		T	0.0483	
0.834	3231529		T	2.1193	
1.218	3590023		T	2.3465	
1.341	452140		T	0.3012	
1.558	4945535		T	3.2450	
1.753	243275		T	0.1595	
1.845	2235770		T	1.4673	
2.105	5533948		T	3.7031	
2.529	20558550		T	13.4610	
3.030	21755836		T	14.2535	
3.282	3465714		T	2.2735	
3.420	26349222		T	13.5563	
3.561	456245		T	0.3055	
3.562	13136300		T	11.5370	
4.201	15437243		T	10.1255	
4.472	1115355		T	0.7317	
4.550	564736		T	0.3705	
4.536	6746230		T	4.4255	
4.850	4576553		T	3.0022	
5.070	509911		T	0.4001	
5.245	2129089		T	1.3567	
5.349	1088627		T	0.7141	
5.326	238025		T	0.1635	
5.375	431270		T	0.2829	
5.353	392337		T	0.2574	
5.431	15413		T	0.0109	
5.550	72054		T	0.0473	
5.545	18217		T	0.0119	
5.559	32541		T	0.0213	
5.752	94569		T	0.0555	
5.842	17213		T	0.0113	
7.034	15767		T	0.0103	
7.330	11639		T	0.0072	
8.052	75505		T	0.0502	
8.272	73411		T	0.0521	
8.702	23188		T	0.0152	
9.73	24632		T	0.0161	
10.50	93743		T	0.0543	

Aires des pics du chromatogramme
du Kérosène du flacon 5

Fig X.32: Chromatogramme du kérosène du flacon 6

0.000 0.000 120

FILE 2 RUN 1 STARTED 11:27.3 30/05/28 ECHANTILLON/N6
METHOD 2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 30/01/01



Aires des pics du chromatogramme
du kérosène du flacon 6

RT	AREA	HEIGHT	W	AREA PERCENT	HEIGHT PERCENT
0.000	15001			0.0245	
0.449	244826			0.3737	
0.609	501297			0.7551	
0.789	930262			1.4198	
1.135	1226401			1.8718	
1.544	1512787			2.3089	
1.826	849382			1.2964	
2.058	1404368			2.1424	
2.187	1363516			2.1122	
2.359	43559			0.0655	
2.522	4920950			7.0649	
2.650	2201381			3.3599	
3.040	7599999			11.5842	
3.301	1152209			1.7585	
3.425	10198160			15.5649	
3.750	1622372			2.4914	
3.850	1255056			1.9308	
3.879	4801639			6.1075	
4.120	165759			0.2530	
4.210	5616736			8.5725	
4.650	3289102			5.0200	
4.722	95377			0.1456	
4.900	1514910			2.3121	
5.017	588180			0.8977	
5.265	531474			1.4217	
5.573	405628			0.6237	
5.578	168295			0.2569	
5.667	156054			0.2382	
6.001	229840			0.3508	
6.150	901251			0.4598	
6.503	187899			0.2868	
6.614	188286			0.2874	
7.106	35394			0.0601	
7.250	50889			0.0929	
7.375	70901			0.1082	
7.899	59491			0.0816	
7.964	24422			0.0378	
7.996	22119			0.0339	
7.916	23173			0.0354	
7.982	30446			0.0465	
8.064	122007			0.2015	
8.700	80506			0.1229	
8.766	61726			0.0942	
8.896	44769			0.0683	
9.210	15549			0.0237	
9.272	27649			0.0422	
10.750	124004			0.1882	

Fig. 33 : Chromatogramme du Kérosène du flacon 7

FILE 4 RUN 3 STARTED 12:05.4 30/05/28 ECHANTILLON 7
METHOD 2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 30/01/01

M_4 A_64 C_15 0_5

BGN

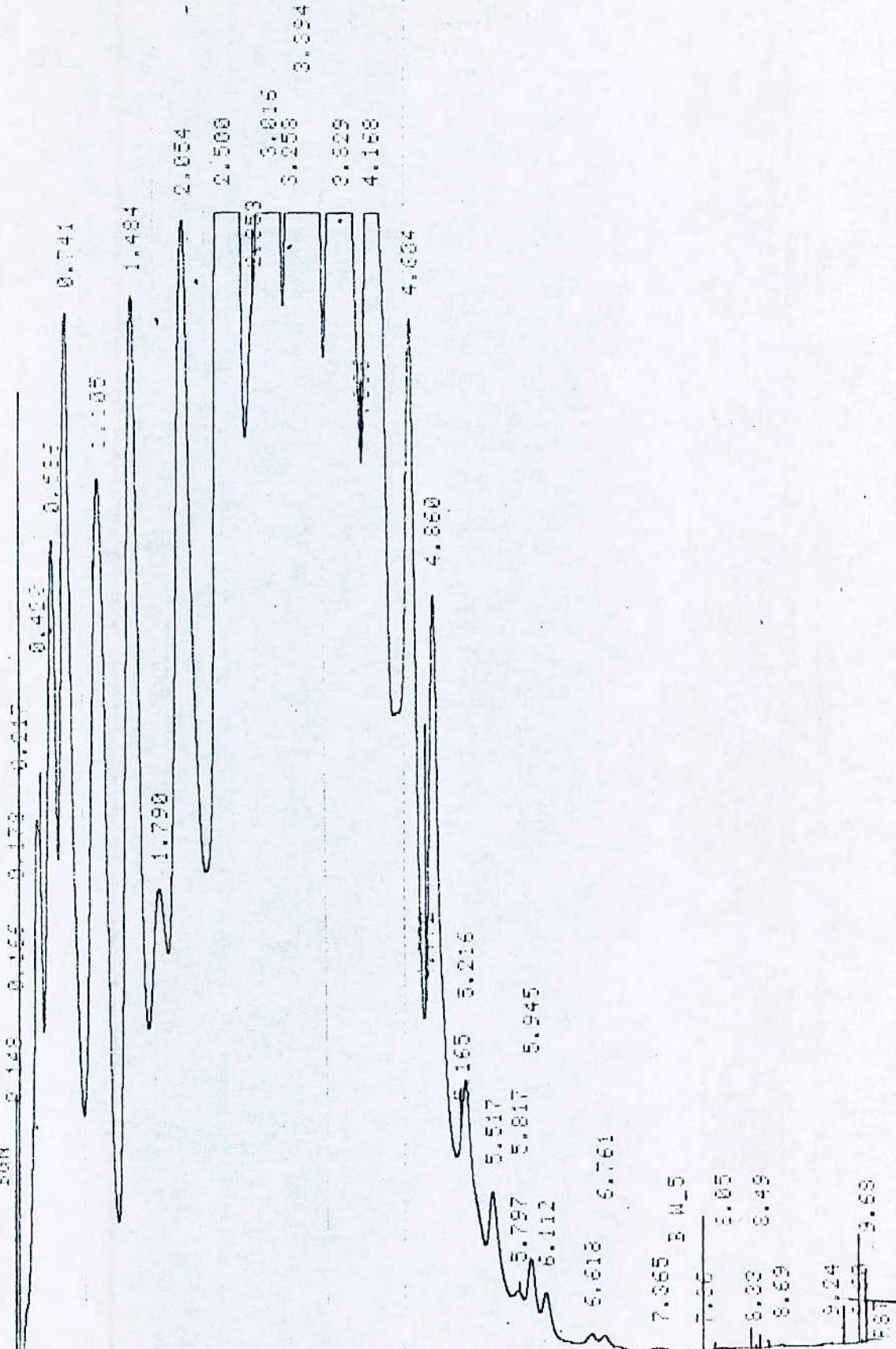
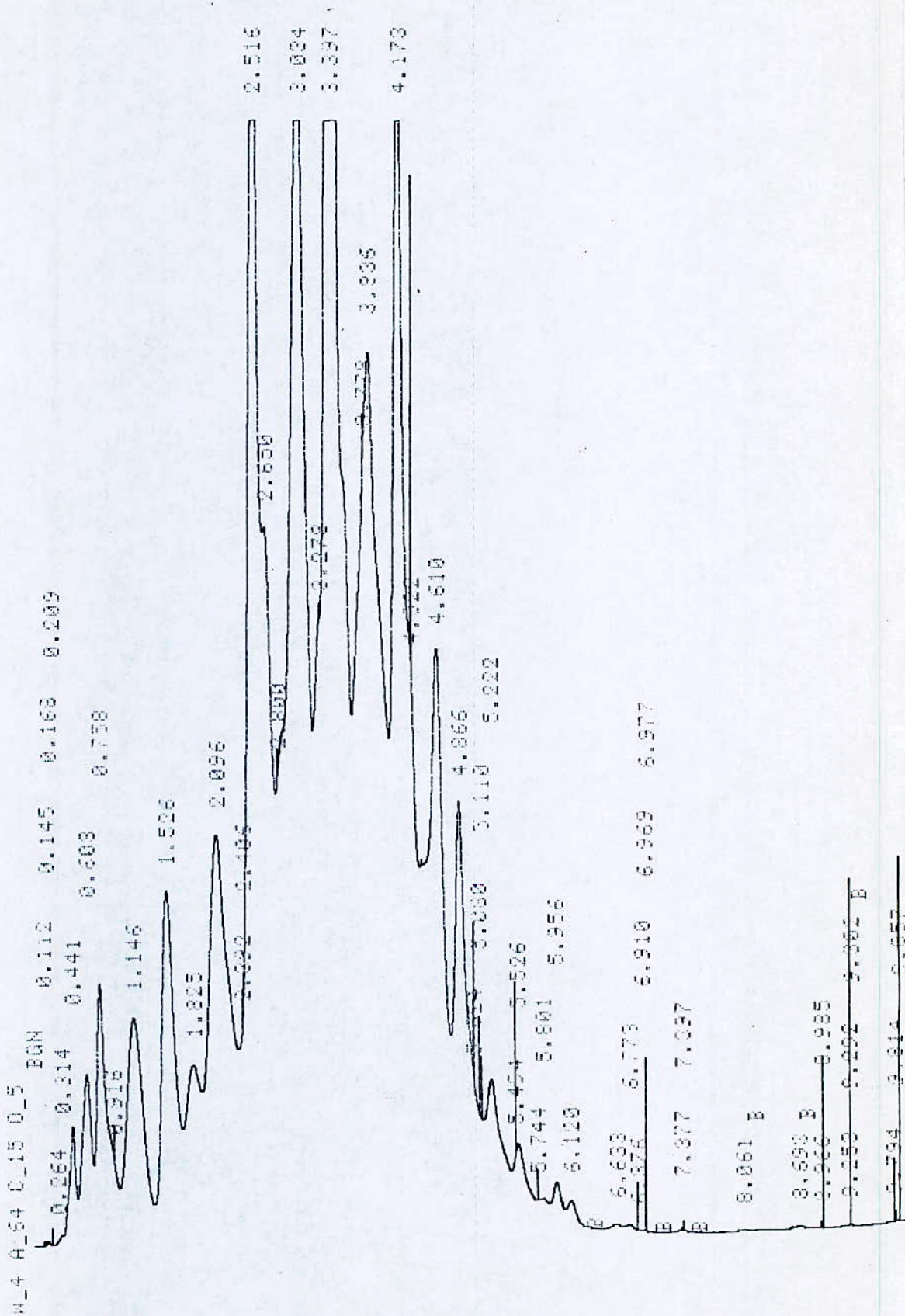


Fig X.34: Chromatogramme du kérosène du flacon 8

KEYBOARD DIRECTED EVENTS VALUE
TIME EVENT
14.856 Stop Data

FILE 3 RUN 2 STARTED 11:46.4 90/05/28 ECHANTILLON N°8
& METHOD 2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 80/01/01



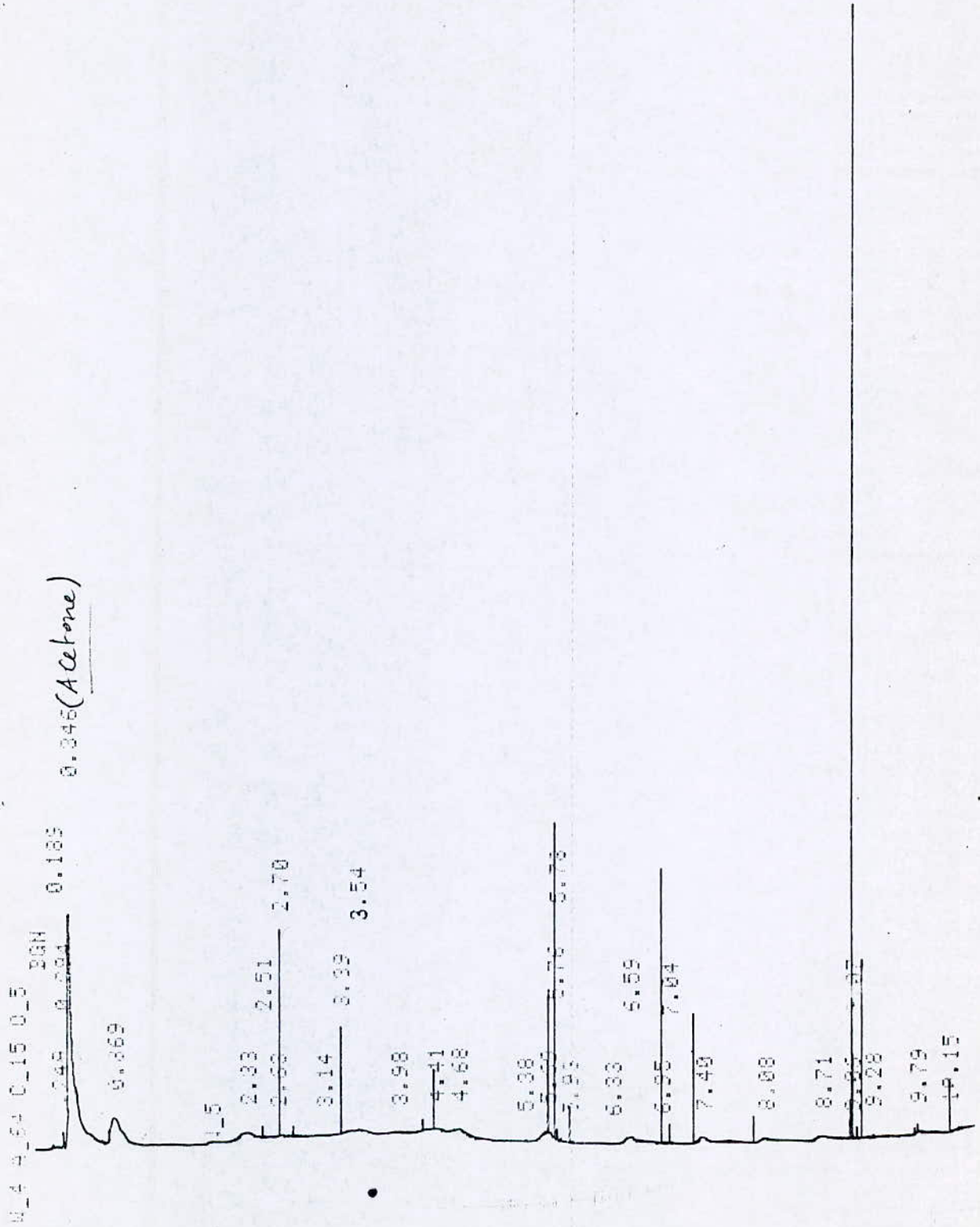
FILE # 200 2 PLAKED 111454 20/05/28 ECHANTILLON#7
 & METHOD 2 FOLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 80/01/81

RT	AREA	HEIGHT	BC	AREA PERCENT	HEIGHT PERCENT
0.614	20534	T		0.0278	
0.441	349401	T		0.4722	
0.606	714220	T		0.9655	
0.753	1175733	T		1.5890	
0.916	149151	T		0.2016	
1.146	1713476	T		2.3226	
1.526	2108226	T		2.8493	
1.825	1142743	T		1.5445	
2.096	3931325	T		5.1782	
2.322	364064	T		0.4515	
2.406	104805	T		0.1405	
2.516	6067932	T		8.2011	
2.550	2926735	T		3.9555	
2.600	418361	T		0.5554	
2.634	10005550	T		13.5242	
2.670	1475092	T		1.9935	
2.697	14107966	T		19.0674	
2.770	2727857	T		3.6863	
2.835	6608492	T		8.9315	
2.875	5504956	T		7.4912	
2.922	1594875	T		2.1552	
2.910	4448534	T		6.0125	
2.956	2555600	T		3.4839	
2.924	255865	T		0.3458	
2.880	126336	T		0.1707	
2.910	35170	T		0.0475	
2.202	1151436	T		1.5697	
2.494	126255	T		0.1706	
2.526	435066	T		0.5880	
2.744	10691	T		0.0144	
2.801	124671	T		0.1695	
2.955	193759	T		0.2708	
2.930	124312	T		0.1680	
2.955	53985	T		0.0730	
2.776	73904	T		0.0999	
2.910	39022	T		0.0527	
2.955	22652	T		0.3063	
2.977	45047	T		0.0509	
2.950	55554	T		0.0752	
2.932	35021	T		0.0473	
2.932	41643	T		0.0560	
2.934	62005	T		0.0842	
2.814	14715	T		0.0199	
2.857	55093	T		0.0745	

Aires des pics du chromatogramme
du Kerosene du flacon 8.

Fig. 35: Chromatogramme de l'eau condensée.

FILE 6 RUN 5 STARTED 10:46.0 50/05/23 ECHANTIL: DM/NT
METHODO 2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 00:05.2 20/01/22



Aires (%) du chromatogramme
de l'eau condensée

FILE 5 RUN 5 STARTED 13:46.0 90/05/28 ECHANTILLON/N7
% METHOD 2 POLYTECHNIQUE LAST EDITED 09:05.2 80/01/01

RT	AREA	HEIGHT	BC	AREA PERCENT	HEIGHT PERCENT
0.345	567192		T	29.6415	
0.869	143198			5.8171	
2.38	57515		T	2.8865	
2.60	30814		T	1.2516	
2.70	47147		T	1.9153	
3.14	60894		T	2.4736	
3.39	50043		T	2.0830	
3.54	154934		T	6.2941	
3.98	102722		T	4.1730	
4.41	204836		T	8.3214	
4.63	209262		T	8.5011	
5.38	56228		T	2.2842	
5.69	100675		T	4.2118	
5.76	21317		U	0.3660	
5.78	30939		T	1.2563	
5.83	40070		T	1.6278	
6.17	44162		T	1.7940	
6.33	105991		T	4.3050	
6.35	21100		U	0.5172	
7.04	17069		T	0.6934	
7.40	117236		T	4.7647	
8.03	82682		T	3.3517	
8.77	97095		T	3.9445	
9.10	24504		U	0.3913	
9.17	34965		T	1.4211	
9.75	15065		T	0.6120	
9.80	10904		U	0.4432	

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.R. VAILLANT
Protection de la qualite des eaux et maitrise de la
pollution-control de deversement d'eaux polluees
Ed. Eyrolles, France (1973).
- [2] M.ALOY, A. FOLACHIER et B. VULLIERMET
Les eaux residuaires de tannerie-megisserie
Ed. technique de l'eau et de l'assainissement
N 380-381 Lyon (1978)
- [3] M.ALOY, A. FOLACHIER et B. VULLIERMET
Tannerie et pollution Ed. centre technique du cuir
France (1976)
- [4] P. HUC
Manuel du tanneur-megisseur-corroyeur
Ed. Bailliere et fils Paris (1922)
- [5] A. BASSIMANE et A. ZERMANI
Projet d'etudes Departement de chimie industrielle,
universite des sciences et technologies Houari
Boumediene Algerie (1989)
- [6] A. VULLIERMET et M.C.CARRE
Ecotoxicite en milieu aquatique-type eau douce des
produits utilises en tannerie
Ed. centre technique du cuir
N 4 17eme annee Lyon (1983)
- [7] G. MARTIN
Evolution des techniques d'epuration
Ed. technique moderne N 11-12 France (1987)
- [8] L. CHRISTIAN
Extraction liquide-liquide
Ed. technique de l'ingenieur France (1984)
- [9] A. VULLIERMET, M. CARRE, J. SANEJOUAND et C. JULIEN
Le degraissage enzymatique des peaux de moutons
Ed. centre technique du cuir N 4 16eme annee avril
Lyon (1982)
- [10] G. LEFEBVRE
Chimie des hydrocarbures
Ed. technip Paris (1965)
- [11] V. POTAPOV et S. TATARITCHIK
Chimie organique
Ed. Mir Moscou (1981)
- [12] A. BOUALIA, A. MELLAH and A SILEM
The effect of row and sulfanated kerosene type diluent

- on the solvent extraction of Uranium and co-extractable impurities from solutions. Part 1 Uranyl Nitrate solution
Ed. Elsevier science publishers Amsterdam (1990)
- [13] S.E. CHITOUR
Correlations sur le petrole brut et les fractions petrolieres
Tome 2 Ed. OPU Algerie (1983)
- [14] V. PROKOURIAKOV et A. DRABKINE
Chimie du petrole et du gaz
Ed. Moscou (1983)
- [15] AFNOR
Methodes d'essais des produits petroliers
2eme edition AFNOR tour Europe (1970)
- [16] V. BERTRANT, J. BRIANT, A. CASTELLA, P. DEGOBERT, C. GATELLIER, M. MASSON, J.L. OUDIN et J. POTTIER
Prevention et lutte contre la pollution au cours des operations de forage et de production en mer
Ed. technip France
- [17] G. MARTIN
Le point sur l'epuration et le traitement des effluents (eau, air)
vol 1 Ed. technique et documentation France (1982)
- [18] H. Roques
Fondements theoriques du traitement biologique des eaux
vol 1 Ed. technique et documentation Paris (1979)
- [19] M. BELMADANI
Projet de fin d'etudes Departement chimique ecole nationale polytechnique Algerie (1986)
- [20] D. KABICHE et F. ZAIDI
Projet de fin d'etudes Departement G. chimique universite des sciences et technologies Houari Boumediene Algerie (1989)
- [21] M. VAN. WINCKLE
Distillation
Ed. MC Graw-Hill New-York (1967)
- [22] Association francaise de normalisation Methode d'evaluation en milieu aqueux de la biodegradabilite dite totale des produits organiques
T90-302 France (about 1977)
- [23] A. FOLLACHIER
Recyclage des bains residuaires de degraissage avec

- solvants
Ed. centre technique du cuir N 4 Lyon (1975)
- [24] M. DEDJID
Projet de fin d'étude departement G. environnement
ecole nationale polytechnique Algerie (1987)
- [25] Conseil Canadien des ministres des ressources et de
l'environnement recommandation pour la qualite des
eaux au Canada (mars 1987)
- [26] M. BAYER
Realites Bayer
Ed. Bayer France (1990)
- [27] M. ALOY, P. BOUCHARD, G. GAVEND, A. FOLACHIER,
B. VULLIRMET
Traitement physico-chimique
Ed centre technique du cuir N 4 13eme annee Lyon (1979)
- [28] R. THOMAZEAU
Stations d'épuration eaux potables-eaux usees
Ed. technique et documentation France (1981)
- [29] J. RODIER
L'analyse de l'eau: eaux naturelles-eaux
residuaires-eaux de mer
Ed Dunod 7eme Paris (1984)
- [30] W. FRESNNIUS, W. SCHNEIDER
Methodes pour l'analyse des eaux office Allemand de
la cooperation technique S.A.R.L. (CTZ)
Deutschland (1977)
- [31] J. RODIER
L'analyse de l'eau: eaux naturelles-eaux
residuaires-eaux de mer
Ed Dunod 7eme Paris (1978)
- [32] Industrial methode 100-70 W
- [33] H. BOUDREIS
Projet de fin d'études ecole nationale polytechnique
Algerie (1989)
- [34] Association Francaise de normalisation dosage
du COT par oxydation U44.161
- [35] R. KERBACHI
Cours de technique d'analyse ecole nationale
polytechnique Algerie (1989)

