

2 EP

وزارة الجامعات
Ministère aux Universités

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONTRIBUTION A L'ANALYSE ET AU
TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES
D'ASMIDAL (UNITE DE FORMULATION
DES PESTICIDES DE BARAKI).

Proposé par :
Pr. AMAMRIA

Etudié par :
Melle N.L. HAKEM

Dirigé par :
Pr. AMAMRIA

PROMOTION
1991

وزارة الجامعات
Ministère aux Universitaires

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONTRIBUTION A L'ANALYSE ET AU
TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES
D'ASMIDAL (UNITE DE FORMULATION
DES PESTICIDES DE BARAKI).

Proposé par :
Pr. AMAMRIA

Etudié par :
Melle N.L. HAKEM

Dirigé par :
Pr. AMAMRIA

PROMOTION
1991

DEDICACES

A mon père , ma mère

mes frères et soeurs.

RESUMÉ :

Notre travail consiste en l'évaluation de la pollution engendrée par les eaux résiduaires d'ASMIDAL (unité de BARAKI) et à proposer un traitement adéquat au terme duquel le rejet de ces eaux dans un milieu récepteur naturel ne présenterait aucun risque de pollution .

ABSTRACT :

The purpose of this work consists in an appraisal of the pollution caused by ASMIDAL's (Unity of BARAKI) wastewater. We have also proposed an adequate physico-chemical treatment which has allowed us to throw up this water in a natural medium without any risk of pollution .

ملخص :

لقد قمنا في هذا البحث بتقييم التلوث الذي تسببه المياه المستعملة في وحدة "أسمدال" يراقبي. ثم أجرينا معاولة إيجاد حل لتطهير هذه المياه كي لا تؤثر سلبا على البيئة .

I INTRODUCTION

II BUT ET OBJECTIF DU TRAVAIL

III PRODUCTION ET CONSOMMATION DES PESTICIDES

1) DANS LE MONDE

2) EN ALGERIE

IV PRESENTATION DE L'ENTREPRISE ASMIDAL

1) GÉNÉRALITÉS

2) DESCRIPTION DE L'UNITÉ DE BARAKI

V PARTIE THÉORIQUE

1) DÉFINITION DES PÉSTICIDES

2) CLASSIFICATION DES PÉSTICIDES

3) FORMULATION DES PÉSTICIDES

4) TOXICITÉ DES PÉSTICIDES

-EXPRESSION DE LA TOXICITÉ

5) DISPERSION DES PÉSTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT

6) MÉTABOLISME ET DÉGRADATION

7) PHÉNOMÈNES DE SYNÉRIE, D'ANTAGONISME ET
D'ADDITION

8) RÉMANENCE DES PÉSTICIDES

9) LES EFFETS IMPRÉVUS DES PESTICIDES SUR:

A) LES VÉGÉTAUX

B) LA FAUNE DU SOL

C) LES INSECTES DOMÉSTIQUES

D) LA FAUNE ET LA FLORE AQUATIQUES

E) LE GIBIER

F) LES AUTRES

G) L'HOMME

H) LES MESURES À PRENDRE POUR PROTÉGER
L'ENVIRONNEMENT

I) LES PÉSTICIDES ET LE TIERS MONDE

VI ELIMINATION DES PÉSTICIDES DANS L'EAU

VII PARTIE EXPÉRIMENTALE



PARTIE THEORIQUE

L'INTRODUCTION:

Ces dernières années ont été marquées par l'entrée des écologistes dans la vie publique. Devant les agressions que subit chaque jour la terre, il était grand temps de sonner l'alarme. Dans le domaine agricole, la prise de conscience a été relativement tardive, ainsi après avoir utilisé à grande échelle des produits phytosanitaires, l'homme n'a eu de remords que lorsque les effets de ses gestes l'ont touché directement.

Aujourd'hui par le fait de leur toxicité et rémanence, les pesticides suscitent de vives inquiétudes, ce qui a incité les industriels à chercher d'autres produits sans conséquences graves sur l'environnement.

La dispersion des pesticides touche aussi bien le système terrestre, atmosphérique que marin.

Ainsi des études ont montré que des thons capturés dans les îles GALAPAGOS renferment 0,2 mg/Kg de DDT et le quart d'une population de pingouins examinés en terre-Adelie présentaient des teneurs en DDT de 0,18mg/Kg.

Vu l'importance des pesticides dans la vie de l'homme et la pollution qu'ils engendrent, il serait bon de s'attarder sur ce problème et de comprendre tous les phénomènes qui lui sont liés.

II.OBJECTIF ET BUT DU PROJET:

Dans le cadre de la recherche sur l'analyse et le traitement des eaux résiduaires industrielles, nous nous sommes intéressés aux rejets des eaux d'ASMIDAL (*Entreprise Nationale des Produits phytosanitaires et Engrais*) de l'unité de Baraki.

Notre travail consiste en un premier temps à analyser les eaux résiduaires (*stockées dans des fosses puis rejetées par la suite dans la Nature*), d'évaluer leur pollution et de proposer enfin un traitement adéquat.

III. PRODUCTION ET CONSOMMATION DES PESTICIDES:

1) Dans le monde:

La branche pesticide de l'industrie pétrochimique constitue environ 2-3% des ventes totales de produits chimiques dans les pays de l'OCDE et fabrique principalement 3 produits de base:

- 1). Herbicides
- 2). Insecticides
- 3). Fongicides

Jusqu'aux années 40, on utilisait des matières organiques naturelles pour lutter contre les prédateurs, mais le monde des pesticides a été révolutionné par la découverte d'une autre catégorie de produits organiques synthétiques organophosphorés, organochlorés et carbamates.

L'efficacité de ces produits a été couronnée par une rapide croissance de la demande, à tel point qu'on n'a pas accordé suffisamment d'attention aux risques qui pourraient en découler. Ainsi aux U.S.A ; on consomme plus de 2Kg de pesticides par personne et par an. En France, sur 74 nouvelles matières actives apparues depuis 10 ans ; 40 sont des fongicides. Elles ont donné naissance à 172 spécialités commerciales.

Il faut noter qu'une matière active (c,a,d le produit pur responsable de l'activité du pesticide) peut être présenté sous différentes formes (poudre, concentré, liquide...), à différentes concentrations, sous forme de dérivés d'esters, d'aromates...

Tous ces facteurs modifient l'activité et donc la toxicité du produit.

Si le marché des pesticides inonde le monde, cela revient surtout à l'importance des traitements des cultures au moyen de produits phytosanitaires:

Les tableaux 1 et 2 qui y suivent illustrent bien cette importance.

Catégories des cultures	année de l'enquête	surface des terres cultivées	% des terres traitées
céréales	1977	5 209 331	99,8
pommes de terre, betteraves sucrrières et fèves	1977	476 117	98,6
fouillage et culture pour la semence	1979	5 312 528	98,0
légumes	1977	260 702	98
vergers	1979	42 916	93,0
choux	1981	5 806	100
petits fruits	1980	15 106	97,7
Culture en serre	1981	4 032	94,3
pepinières et végétaux persistants	1981	6 021	94

Tableau 1 (en hectare):

Importance des pesticides dans le traitement de culture au moyen de pesticides en Angleterre et aux pays de Galles(2).

Tableau 2: Importance du traitement des cultures à l'aide des pesticides en FRANCE (type de traitement et % des récoltes traitées)(2)

catégorie des cultures	superficiés totales des zones cultivées (hectares)	herbicides	Insecticides		fongicides	traitement des semences
			sol	culture		
patraves sucrières	521 000	100	86	44	10	100
céréales	7 000 000	86	-	10	33	83
COLZA	360 000	97	13	97	-	83
herbes fourragères	18 000	100	-	-	-	-
maïs	3 000 000	100	45	3	-	-
pois et fèves	1 000 000	100	-	15	50	-
comme de terre	280 000	43	1	36	52	-
tournesol	83 000	99	-	-	-	-
vignes	120 000	33	-	67	92	-

2) En Algérie:

La production des pesticides en Algérie est assurée par l'entreprise nationale des engrais et des pesticides ASMIDAL.

La demande, en Algérie contrairement à l'Europe a connu plusieurs fluctuations comme l'explique le tableau n°3:

année	70/71	71/72	79	80	81	82	83	84	86
quantité x 10 T	82	60	22	24	23	21	23	18	13

Tableau n°3:

Evaluation de la demande des pesticides en Algérie (4)
cet examen de la demande en pesticides fait ressortir plusieurs éléments:

*Chute spectaculaire de la demande entre la période allant de 70/72 et celle couvrant les années 79-83
cette chute s'explique par:

-Apparition de produits plus concentrés utilisés donc à des doses plus faibles.

-Les arrachages massifs des vignobles.

-Régression significative des quantités demandées pour les deux dernières années considérées 1983 et 1984 en raison de:

1)La mise en oeuvre des mesures organisationnelles nouvelles (transfert,distribution,dérogation,monopole ...)

2)Constitution de stocks de sécurité importants non consommés.

3)Application d'une hausse des prix (4)

Le tableau suivant n°4 traduit l'offre et la demande en pesticide entre les années 1979 et 1985 en Algérie.

Année	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
Demande (U)*	22	24	23	21	23	18	13
Vente(U)*	26,6	21,1	24,6	23,9	21,2	19,6	16,9
Ecart(U)*	4,6	-2,9	1,6	-2,9	-1,8	1,8	6,9
% des satisfaits	121,6	88	107	113,8	92	118	145

Tableau n° 4:

Vente et demande des pesticides en Algérie (4).

A partir de ce tableau, on peut dire que globalement et à l'exception des années 1980 et 1983, les ventes ont été largement supérieures à la demande, ceci montre si besoin est que la consommation ou la demande exprimée est incorrectement appréhendée.

* U = 10⁹ tonnes.

Le tableau n°5 qui suit montre les différents types de pesticides vendus en Algérie.

Tableau 5: (Evaluation des ventes des pesticides par gamme en Algérie) (4)
 * $\mu = 10^7$

	1979		1980		1981		1982		1983		1984		1985	
	Q	%	Q	%	Q	%	Q	%	Q	%	Q	%	Q	%
insecticides (μ)*	8,1	30	7,1	23,6	6,3	25,6	6,4	26,7	6,1	28,7	6	30,3	5,8	30,7
fongicides (μ)*	17,2	64,4	12,5	59,2	16,7	67,8	16,4	68,6	13,7	64,6	14,5	61,6	11,8	64,0
herbicides (μ)*	0,7	2,6	0,7	3,3	0,7	2,8	0,6	2,5	0,6	2,8	0,9	4,5	1	5,3
divers (μ)*	0,8	3	0,8	3,8	0,5	3,7	0,5	2,1	0,8	3,8	0,7	3,5	0,3	1,6
total (μ)*	26,8	100	21,1	100	24,6	100	23,9	100	21,2	100	19,8	100	18,9	100

Du tableau n°5, on note que la part occupée par chaque pesticide a une moyenne de:

-30% pour les insecticides

-64% pour les fongicides

-3,4% pour les herbicides

-2,6% pour autres

La demande la plus importante est celle concernant les fongicides, ceci est lié:

- * aux caractéristiques agro-climatiques du pays (humidité relativement importante)
- * à la pratique des cultures fortes consommatrices en fongicides.
- * On remarque en outre, l'utilisation de plus en plus significative des herbicides qui a presque doublé entre 1984 et 1985: (4)

La demande à l'horizon 2000 en pesticides en Algérie:

Les projections établies pour les besoins en facteurs de production pour les périodes 1990 et 2000 prennent en considération deux hypothèses de taux de croissance soit 7% soit 5,7% par an:

La demande serait alors selon ces 2 hypothèses traduite dans le tableau n°6.

Années	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
hypot(u) 7% demande	34,3	36,8	39,3	42	45	48,2	51,5	55,2	59	63,1
demande (u)hyp 5,7%	33,9	36,9	37,9	40	42,5	49,8	47	50	52,9	56,9

* $U = 10^3 T$

Tableau n°6:

Demande de pesticides à l'horizon 2000 en Algérie.(4)

IV. PRÉSENTATION DE L'ENTREPRISE ASMIDAL:

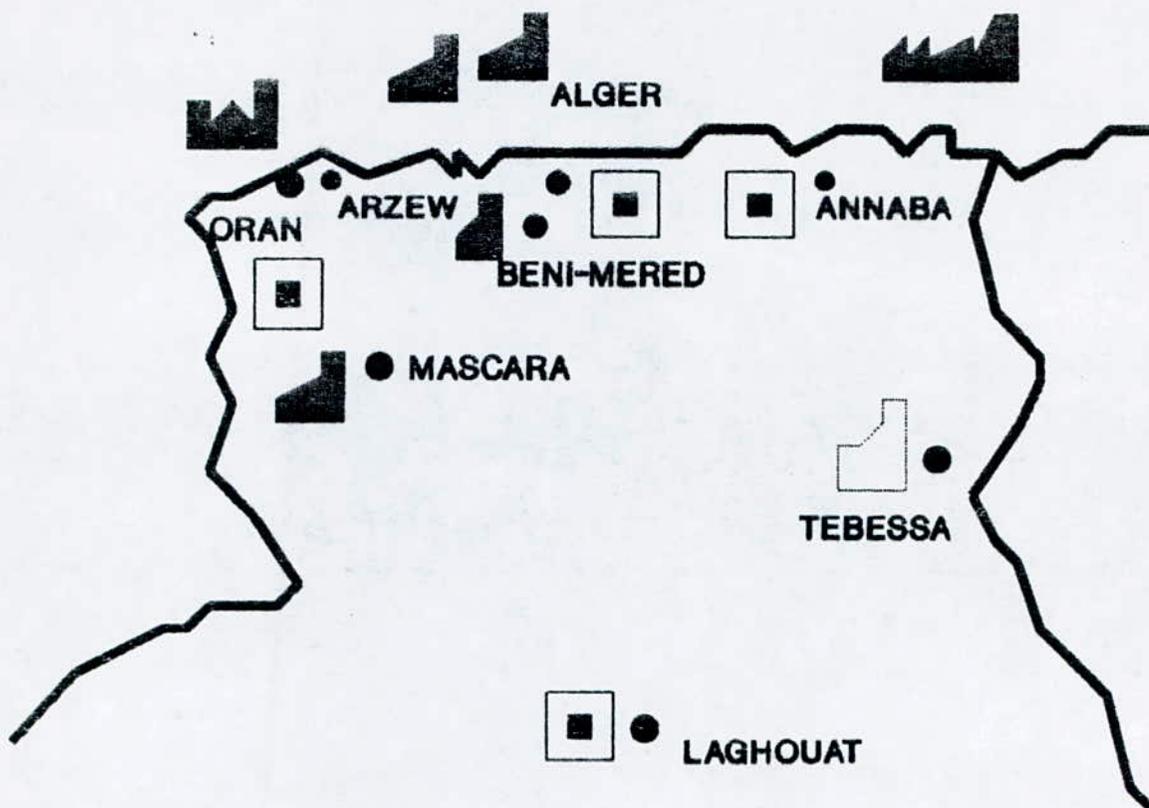
1) Généralités:

Au lendemain de l'indépendance, le secteur de l'industrie des engrais et des produits phytosanitaires se limitait à des petites unités de formulation utilisant des procédés archaïques: On notait alors une production en éléments fertilisants de 100.000 tonnes pendant la période 1967 et 1970.(4)

C'est pour améliorer ce secteur et pour répondre aux exigences du développement économique et social de l'Algérie de manière générale et de celles de l'agriculture en particulier, que l'état Algérien a engagé en 1966 la réalisation d'une industrie nationale des engrais et produits phytosanitaires.

Celle-ci a pris son élan en 1969.

Aujourd'hui, l'Algérie dispose de deux importantes plateformes à Annaba et à Arzew comptant chacune d'elles plusieurs unités de production d'engrais et de pesticides (voir fig 1)



1. Plate forme de Annaba
(complexe d'engrais phosphates azotés et ammoniac)



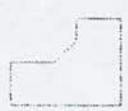
2. Plate forme d'Arzew
(complexe ammoniac et engrais azotés)



3. Unités de formulation



4. Centre de distribution



5. Complexe engrais phosphates
Projet en cours à Tebessa

Fig.1: Implantation industrielle et commerciale d'ASMIDAL (4).

Il existe deux unités de formulation à Alger, l'une à Baraki employant 87 ouvriers et ayant pour objectif la production de pesticides de type organochlorés, organonitrés et pyrethrinoides de synthèse l'autre à Hassiba BenBouali qui produit notamment les organophosphorés.

2) Présentation de l'unit de Baraki:

a) Généralités:

Parmi les différentes unités d'ASMIDAL, nous avons choisi d'étudier celle de BARAKI. Celle-ci est destinée à formuler des pesticides de différents types et à différentes destinations, parmi lesquels, on peut citer:

- Le LINDANOL 5%

Organochloré dont la matière active est le lindane (C₆H₆Cl₆ isomère γ)
(anti-acridien)

- LE DECIS 3%

Pyréthrianoïde de synthèse dont la matière active est la deltaméthane (C₂₂H₁₉Br₂NO₂)
(anti-acridien)

- H.C.H 25%

Organochloré dont la matière active est l'hexachlorocyclohexane (C₆H₆Cl₆)

- MALATHION 50%

Organophosphoré dont la matière active est le diméthoxy-throphospho-vylthra-2 succinate d'éthyle (C₁₀ H₁₉ O₆ PS₂) (anti-acridien)

- DICHLOROVAS

Organophosphoré dont la matière active est le phosphate de (dichloro-2,2-vinyle) et de diméthyle (C₄ H₇ O₄ PCL₂) (insecticide) (4)

b) Nature des eaux résiduaires:

Les eaux résiduaires de l'unité de BARAKI sont constituées par les eaux de procédés (Bain-Marie) et eaux de lavage des équipements et des sols.

Dans le cas où les eaux sont rejetées dans la nature, elles doivent répondre aux normes suivantes:

- M.E.S: 100mg/l si le flux de rejet n'excède pas 10Kg, au delà, la norme est de 30mg/l.

- DBO₅: 120mg/l si le flux de rejet n'excède pas 15Kg/jour, au delà, la norme est de 40mg/l

DCO: 360mg/l si le flux n'excède pas 45Kg/J au delà,
la norme est de 120mg/l.

N.K.T: 30mg/l

Eléments toxiques: Totalement absents.

Quant aux eaux Vannes,celles-ci doivent repondre aux critères suivants:

-T \leq 30°C

-PH entre 5.5 et 6.5 (9,5 quand il y a neutralisation à la chaux)

-Absence de coloration visible provoquée dans le milieu recepneur (4).

Toutes ces eaux (Vannes,résiduaires ainsi que celles perdues accidentellement) sont déversées dans la bouche d'égout vers les fosses.

Il existait jusqu'à Decembre 1990,une seule fosse de 2ms pour contenir toutes ces eaux,elle presentait par consequent souvent des débordements créant inévitablement une pollution des sols.

Mais depuis le début de l'année 1991,une autre fosse de plus grande capacité (20ms) a été réalisée.

C)Le devenir de ces eaux:

Des discussions sont en cours avec des formes étrangères (principalement Allemande) afin de prévoir une station d'épuration et de recyclage au sein même ou aux alentours de l'unité.

En attendant,chaque fois que les fosses sont saturées,une société privée Algérienne se charge de les vider par camion citerne leur destination finale n'étant pas clairement révélée.

PARTIE THEORIQUE.

1) Définition des pesticides:

Il existe plusieurs définitions concernant les pesticides, pour notre part, nous retiendrons la définition Américaine qui paraît être la plus complète:

"Toute substance naturelle ou synthétique ou tout mélange de substances employé en vue de la prévention, de la destruction, de l'éloignement ou de l'atténuation des effets des insectes, rongeurs, Nématodes, champignons, mauvaises herbes et autres formes de vie végétale ou animale ou de virus (sauf ceux vivants dans l'organisme humain ou animal) que le secteur de l'agriculture déclare être parasite, on y inclus aussi toute substance ou mélange de substances destinés à être utilisé comme régulateur de croissance des plantes, défoliant ou dessiccant"

2) Classification des pesticides:

Il existe plusieurs classifications de pesticides, selon leur mode d'action (ingestion, inhalation...) selon leur aspect (poudre, granulés, aérosols...) selon leur destination (insecticide, fongicides, herbicide...), mais la classification la plus utilisée est la classification chimique dont les principaux composants sont:

* Les organochlorés:

Et à leur tête le DDT où le "DICHLORO" qui a été longtemps utilisé massivement, on lui doit d'avoir enrayer l'épidémie de typhus de Naples en 1943, d'avoir contrôlé la Malaria et la peste en Inde (3)

Parallèlement, d'autres organochlorés ont vu le jour tels que le lindane, l'Aldrine, Toxaphène: Aujourd'hui ces éléments sont interdits dans certains pays et strictement contrôlés dans d'autres du fait de leur permanence dans le sol et dans les eaux et de leur toxicité vis à vis de l'homme et des espèces non visées par le traitement.

En outre il faut noter que certains insectes, à la suite d'un traitement intense au DDT sont devenus des "DDT résistants".

Cette résistance s'explique par le fait que le DDT se transforme en métabolite inactif DDE sous l'influence d'une enzyme "DDT déshydrochlorinase". Si cette dernière est absente, le DDT est actif, sinon la rapidité de sa transformation en DDE inhibe toute agression possible (5).

* Les organophosphorés:

Ils ont été utilisés pour la 1ere fois de manière intense sous l'Allemagne Hitlerienne en vie autarcique vu les difficultés d'importation de Nicotine et pyrethrines à cette époque (5).

Contrairement aux organochlorés, leur remanence est généralement faible et de plus ils ne semblent pas s'accumuler dans les organismes. Quelques uns d'entre eux peuvent provoquer des troubles assez graves tels que la malformation du squelette chez les oiseaux contaminés au Parathion comme on peut aussi leur reprocher d'enrichir les eaux douces en phosphate ce qui contribue à l'eutrophisation de certains lacs et rivières bien que les quantités apportées soient nettement moindres que celles qui sont fournies par les détergents et les engrais phosphatés. (1)

* Les organo-azotés:

Ils sont beaucoup moins importants que les premiers. Ceux sont surtout des herbicides, on cite par exemple l'huile jaune: (C₇ H₆ N₂ O₅) (methyl-dinitro phéno) qui est relativement stable. (6)

* Les organo-metalliques:

Ceux sont principalement les dérivés de l'urée, les thionitriques, les carbamates, les dithiocarbamates.

Ceux sont principalement des fongicides. (6)

* Les substances minérales:

Telles que le soufre, le sulfate de cuivre, l'Arsenic...

(6)

2 Les pyrethrinoides de synthese:

Les pyrethrinoides de synthese semblent etre des insecticides tres puissants sans causer de problemes d'accumulation ou de remanence propres a d'autres pesticides.

Ils ont en effet, a leur faveur, deux grandes caracteristiques:

-Degradation rapide dans l'environnement.

-Utilisation pratique a faible dose.

Il faut cependant noter que malgre les proprietes extraordinaires des pyrethrinoides de synthese (action efficace et remanence nulle), et malgre l'interdiction de certains organochlores: Aujourd'hui encore, les organochlores et les organophosphores sont les plus vendus et donc les plus utilises.

Nous avons resume les proprietes physico-chimiques de ces 2 categories de pesticides dans le tableau suivant (Tableau n°8)

Les pyrethrinoides de synthese semblent etre

Tableau 8: Propriétés physiques et chimiques de quelques types d'insecticides

Propriétés	organochlorés	organophosphorés
Aspect	Ils se présentent sous forme de poudre blanche ou jaunâtre et cristallines à odeur nulle ou exceptionnellement désagréable (c'est le cas des H-C-H).	Ils se présentent sous la forme liquide rarement à l'état solide
tension de vapeur	peu élevée, mais suffisante pour créer une concentration atmosphérique toxique pour l'insecte	assez élevée pour qu'ils soient de redoutables toxiques inhalants
solubilité	- dans l'eau: nulle - dans les solvants organiques ou lipides importante	- Dans l'eau : faible s'ils ne présentent pas de groupement hydrophyle, mais suffisante pour rendre les solutés toxiques - Ils sont insolubles dans l'éther et dans le pétrole, mais très soluble dans les solvants organiques et en particulier dans les corps gras
stabilité chimique	Très grande, rarement altérée parallèlement par hydrolyse avec libération d'ions de chlore: ce qui traduit leur permanence dans l'écosystème et la longueur de leur durée d'action	Ils sont facilement hydrolysables même en milieu aqueux et totalement en milieu alcalin, les produits résultants de l'hydrolyse sont toxiques. A l'encontre, quelques sont stables en milieu alcalin et se décomposent en milieu acide, certains sels métalliques et surtout leur vitesse d'hydrolyse (propriété antidote)

3) Formulation des pesticides:

Les pesticides ne sont pas utilisés pour des raisons de sécurité mais aussi de dosage et d'économie.

Ils sont dilués ou mélangés dans d'autres solvants liquides, en prenant soin que le pesticide pur (matière active) et le solvant forment une solution, une émulsion ou une suspension homogène stable et convenablement concentrée.

Souvent pour des raisons pratiques de stockage et de transport, on préfère des préparations concentrées qu'on dilue juste avant l'emploi.

Les solvants utilisés ne sont pas choisis aléatoirement mais doivent répondre à certains critères.

- * non phytotoxiques pour la culture à protéger.
- * ne dégradant pas ce pesticide en produits inactifs ou toxiques

Il serait même souhaitable qu'ils améliorent l'activité du produit pur et facilitent la pénétration du produit.

Pour répondre à tous ces critères, il est indispensable avant toute formulation de connaître les caractéristiques de la matière active:

- Solubilité dans les différents solvants
- Constantes physiques
- Composition du produit technique

Le solvant le plus accessible est l'eau, mais hélas, peu de pesticides y sont solubles: On utilise des solvants organiques tels que Xylène - Naphta - Kérozène - cyclohexanone.(3)

4) Toxicité des pesticides:

Pour des raisons même de leur mise en oeuvre, les pesticides ont un effet toxique vis à vis de l'espèce visée en premier lieu mais aussi envers d'autres dont l'homme et son gibier.

Expression de la toxicité:

DL 50: C'est le poids de substance nécessaire pour tuer 50% des animaux d'un lot: on la donne en mg/Kg ou g/Kg.

Elle n'est valable que pour une espèce donnée et pour une voie d'introduction donnée ainsi la DL 50 ne sera pas la même par ingestion d'une solution ou par inhalation d'une pulvérisation.(5).

On peut cependant se poser une question:

Pourquoi déterminer la DL 50 sur des animaux de laboratoire alors qu'elle diffère d'une espèce à une autre et de l'homme à l'homme ?

La réponse est que cette valeur établie sur l'animal donnera une indication chiffrée de ce que l'on peut prévoir comme toxicité pour l'homme, car l'ordre de grandeur de cette toxicité est en général le même.

On retient en général le taux de 50% de morts car c'est celui qui donne la plus grande précision, pour certains produits peu toxiques, on parlera de la DL10.

Il faut remarquer aussi que la DL 50 d'un produit ne donne qu'une indication sur le danger de la substance, ainsi par exemple le PARATHION Ethyl (organophosphoré) malgré une DL 50 de 3,6mg/Kg est relativement moins dangereux que le DIQUAT pourtant moins toxique avec une DL 50 = 157mg/Kg car il existe des traitements efficaces contre une intoxication par le Parathion mais pas contre le DIQUAT.

Donc la connaissance de la DL 50 est utile mais guère suffisante, autre limitation de celle-ci, est qu'elle nous donne une indication sur la toxicité aigue mais aucune sur la toxicité à long terme (01)

* Toxicité aigue:

F. Ramade la définit comme étant la cause qui provoque la mort ou de très graves troubles physiologiques après un court délai surtout l'absorption par voie transtégumentaire, pulmonaire ou buccale, en une fois ou en plusieurs répétitions, d'une dose assez importante d'un composé nocif. (7)

* Toxicité subaigüe:

Elle diffère de la précédente par le fait qu'une proportion significative de la population peut survivre à l'intoxication, bien que tous les individus aient présenté des signes cliniques découlant de l'absorption du toxique.

* Toxicité à long terme:

Elle concerne les effets toxiques dus à l'exposition à de très faibles concentrations parfois même à des doses infinitésimales, à des substances polluantes dont la répétition d'effets cumulatifs finit par produire des troubles plus insidieux. La toxicité à long terme est très difficile à mesurer. Pour les travailleurs, on fixe une C.M.A (concentration maximale admissible) dans l'atmosphère des lieux de travail calculée pour une semaine de 40 heures.

Pour l'alimentation, on fixe une DJA (dose journalière admissible) (7)

* Coefficient de sécurité:

C'est le rapport.
$$\frac{\text{DL 50 sur le rat.}}{\text{DL 50 sur mouche domestique}}$$

Plus ce rapport est important et plus le pesticide a une marge de sécurité importante, pour l'homme et les animaux à sang chaud (voir tableau n°9)

Tableau 9: Toxicité relative rat/mouche de divers insecticide agricole (11) et (10)

Produits	DL50 chez la mouche en g/g	DL50 oral chez le rat g/g	rapport de sécurité DL50 /DL50 RAT /Mouche
DDT (organochlorés)	10,00	113	11,3
Parathion Malathion Fenitrothion organo- phosphorés	0,9 56,0 5,6	3,6-13 2800 250-590	4-14 50 45-89
Diméthoate (carbamate)	0,9	320-380	356-422
Pyréthrinés naturels	10,0	584-900	58-90
Delthaméthine Permethrine Alphaméthine pyrethinoïdes	0,025 0,833 0,059	67-139 430 79	2680-5560 516 11339

* Place des pesticides dans le tableau des substances vénéneuses:

Les substances les plus toxiques sont classées dans le tableau A. Au tableau C sont inscrites les substances dites dangereuses de faible toxicité. Le tableau B ne contient aucun pesticide, il est réservé essentiellement aux stupéfiants.(8).

5) Dispersion des pesticides dans l'environnement:

Les pesticides de diverses origines (usage agricole, domestique, traitement des routes, des loges, désinfection...) et à des degrés divers selon l'utilisation sont dispersés dans l'environnement: dans l'eau, dans l'air et aussi le long de la chaîne alimentaire à l'extrémité de laquelle se trouve l'homme (voir fig 2)

6) Métabolisation et dégradation:

Les processus de métabolisation et de dégradation des pesticides dans le milieu naturel et en particulier dans les écosystèmes aquatiques constituent un domaine où les données sont rares.

On sait toutefois que certains métabolites de pesticides peuvent présenter une toxicité parfois supérieure à celle du composé initial (9) ainsi par exemple le Dieldrine (organochloré) qui est un métabolite de l'Aldrine est plus toxique que ce dernier vis à vis des poissons, pareil pour le DDE qui est un métabolite du DDT (organochloré) (5).

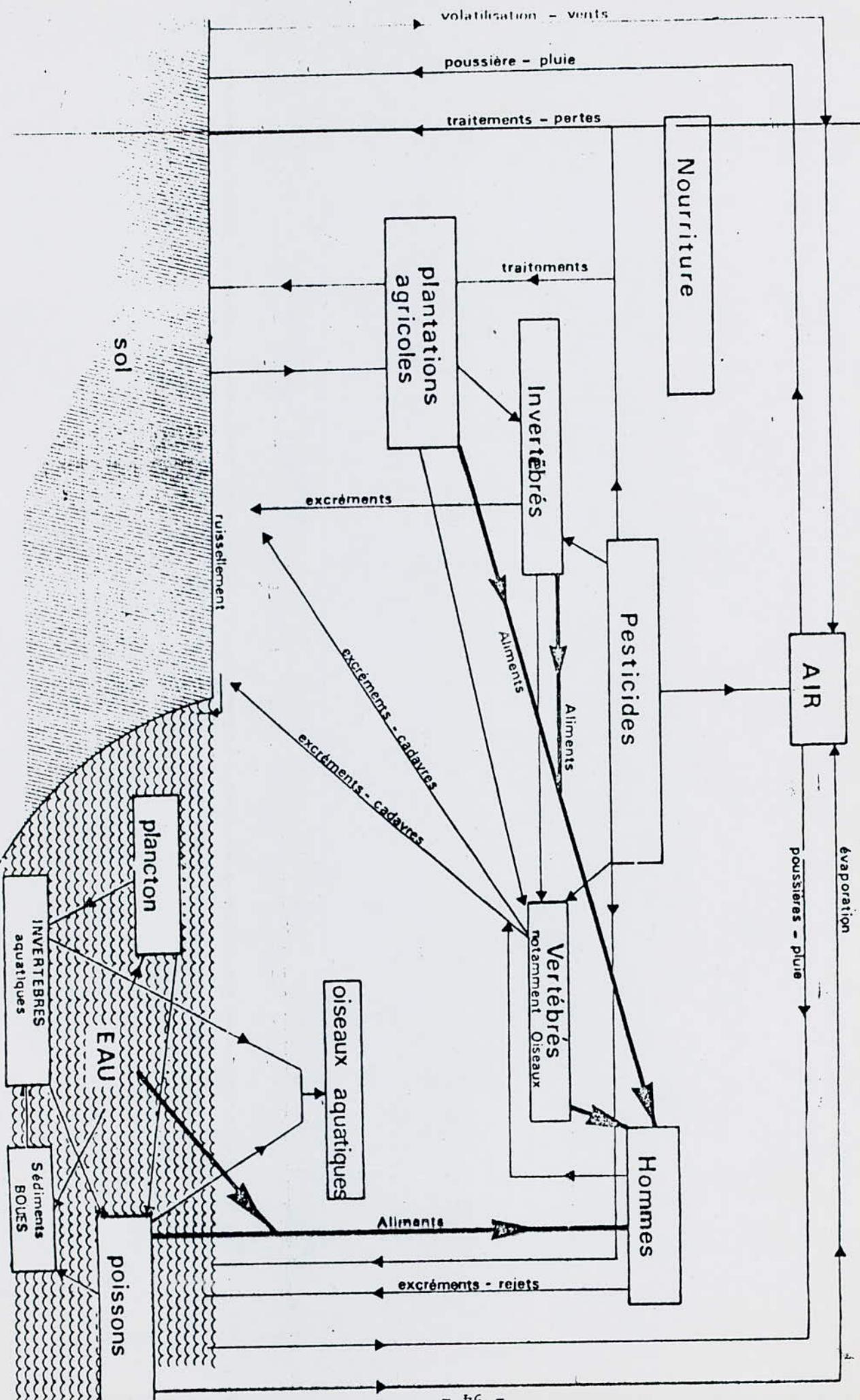


FIG 112

(SRAE Bretagne - ENSC Rennes)

7) Phénomène de synergie, d'antagonisme et d'addition:

Toutes les concentrations létales données par la littérature sont déterminées sur des produits isolés mais dans le milieu naturel. D'autres phénomènes entre pesticides ou avec d'autres corps chimiques peuvent avoir lieu et ainsi exalter la toxicité d'un composé, ce qui a pour conséquence la baisse des concentrations létales.

Il faut remarquer que les interactions entre produits peuvent être additives ou même antagonistes.

Les phénomènes d'addition, de synergie et d'antagonisme ont été observés pour la truite Arc en ciel et le poisson Lune (9) et sont résumés dans le tableau n°10.

Combinaison des pesticides *	Interactions
DDT + Azinphos-méthyl	additive
DDT + Toxapène	additive
DDT + HCH	synergie
DDT + Dieldrine	additive
Carbaryl + sulfate de cuivre	synergique
Carbaryl + DDT	additive
Carbaryl + Parathion	additive
Malathion + sulfate de cuivre	antagoniste
Malathion + carbaryl	synergique
Malathion + DDT	additive
Malathion + toxapène	additive
Malathion + parathion	synergique

Tableau 10: Les différentes interactions entre insecticides (9)

8) Rémanence des pesticides:

Les résidus de pesticides posent un problème vu la pollution qu'ils engendrent, d'autant plus que certains pesticides sont très persistants (les organochlorés en sont un exemple) aussi bien dans l'eau que dans le sol.(2)

Les tableaux suivants traduisant cette rémanence.

Tableau n° 11:

Insecticides	Durée dans le sol	herbicides	durée dans le sol
DDT	4-30ans	piclorant	1-2ans
Dieldrine	5-25ans	ilmuron	8-14mois
Lindane	3-10ans	atrazine	10-12mois
heptachlore	3-5ans	simazine	10-12mois
aldrine	2-3ans	fenuron-divron	8-10mois
endosulfane	2mois-2ans	mollnuron	3-10mois
carbaryl	4-6mois	diallobenit	6mois
Parathion	3-6mois	fungicides	// //
toxapene	2mois		
Malathion	1-2semaines	captame	3-6mois

Tableau n° 11:

Rémanence dans les sols de certains pesticides (9)
de ce tableau, on conclut que les pesticides ont des durées de vie variables allant de quelques jours à plusieurs années, ainsi le DDT est le plus persistant dans le sol et donc le plus dangereux viennent ensuite le D aldrine et le Lindane (organochlorés). Dans ce tableau toujours, ce sont les insecticides qui ont les durées de vie les plus importantes.

Tableau 12: (remanence des pesticides en eau de rivière (9))
% du composé initial trouvé après :

composés	0	1	2	3	4	semaines
organochlorés						
HHC	100	100	100	100	100	
heptachlore	100	25	0	0	0	
aldrine	100	100	80	40	20	
endosulfane	100	30	05	0	0	
D aldrine	100	100	100	100	100	
DDE	100	100	100	100	100	
DDT	100	100	100	100	100	
DDD	100	100	100	100	100	
chlordane	100	95	85	85	85	
organophosphorés						
parathion	100	50	30	<5	0	
methyl parathion	80	25	10	0	0	
malathion	100	25	10	0	0	
diethion	100	90	75	50	50	
trithion	90	25	10	0	0	
fenthion	100	50	10	0	0	
diméthoate	100	100	85	75	50	
merphos	0	0	0	0	0	
carbamate:						
sevin	90	0	0	0	0	
fenitron	80	20	0	0	0	
metacyl	100	10	0	0	0	
monuron	80	20	0	0	0	

ph 27,3-8

(.) - 10µg/l : résultats arrondis à 5%

Du tableau n° 10 ; on remarque que les organochlorés sont les plus persistants dans les eaux de rivières ainsi le DDT et ses dérivés DDD et DDE et le Dieldrine demeurent intacts après 4 semaines ce qui augmente la menace d'une pollution du milieu aquatique.

Les organophosphorés persistent dans l'eau un certain temps puis s'effacent au court de quelques semaines l'exception faite pour quelques éléments: Les carbamate disparaissent dans l'eau au bout de 2 semaines.

dans les deux derniers tableaux, on ne mentionne pas les pyrethrinoïdes de synthèse car ces derniers ont une durée de vie très brève, ainsi la Delthametrine après 24h disparaît dans l'eau, c'est ce qui fait qu'aujourd'hui les organochlorés sont souvent remplacés par les pyrethrinoïdes de synthèse.

La conclusion que l'on peut tirer des derniers tableaux est que les éléments qui persistent dans l'eau sont en général (à quelques exceptions près) les mêmes que ceux qui persistent dans le sol.

9) Les effets imprévus des pesticides:

a) Sur les végétaux:

La pénétration d'une molécule active dans un milieu crée forcément un déséquilibre biologique qui peut être perçu directement par la destruction de certains éléments vivants ou indirectement par l'affaiblissement de ces mêmes éléments (1).

Ces perturbations biologiques sont souvent dommageables pour les végétaux cultivés. Ainsi après une très forte et longue utilisation du DDT on a remarqué que ce dernier favorise dans certain cas l'apparition de la rouille (champignon) sur les blés alors qu'il est censé les protéger des insectes (1).

On s'est aussi aperçu que certains Dithiocarbamates tels que le Zinèbe et le Manèbe entraînent souvent le développement de l'Oidium et de la pourriture grise sur la vigne.

Les mécanismes de ces effets secondaires ne sont pas encore connus ; mais on omet l'hypothèse, que l'utilisation des pesticides perturbe le métabolisme des végétaux qu'ils sont censés protéger et les rendent plus sensibles à l'attaque d'autres ravageurs, c'est ainsi par exemple que le Parathion (organophosphoré) est capable de freiner et même d'arrêter la photosynthèse et la protéogénèse chez la vigne, ce qui a pour effet d'enrichir les tissus foliaires en certains glucides réducteurs qui sont indispensables au développement des deux acariens (Acarien de Charmille et Acarien des Senes)

La vigne traitée contre les insectes est une proie pour ces 2 animaux (1).

Enfin, on peut aussi citer les expériences qui ont montré que le traitement du Tabac au Mevinphos (organophosphore) favorise le développement de certains pucerons contre lesquels ils doivent lutter et créer par stimulation de la fécondité et raccourcissement du cycle de reproduction (1).

Un effet similaire a été noté par l'utilisation de carbaryl (carbamate) (1)

b) Sur la faune du sol:

Certains pesticides ont des effets toxiques directs sur la faune édaphique dont le rôle est fort important dans l'aération et le fonctionnement de la terre.

Il est reconnu que certains herbicides (colorants nitrés) et fongicides provoquent de véritables désastres dans ces populations (1).

c) Sur les insectes domestiques:

Ce sont les abeilles les premières victimes des pesticides auxquels elles sont très sensibles: ainsi le Lindane se révèle être très dangereux pour elles, d'autres pesticides organochlorés et organophosphorés représentent un danger minime.

En ce qui concerne les pyrethinoïdes de synthèse tels que la Delthamétine, des chercheurs travaillant pour la société Roussel-Uclaf ont prouvé que cette dernière ne portait pas atteinte aux abeilles et donc ne menaçait pas la production de miel et de pollen et ne changeait guère l'évolution des ruches (12)

d) Sur la faune et la flore aquatiques:

Les effets nocifs des pesticides sont plus sérieux dans le milieu aquatique car l'eau est favorable à la déssimilation de ces produits même les moins hydrosolubles. De plus la faune aquatique ne peut pas vivre loin du milieu liquide et subit donc les effets toxiques des pesticides en plein fouet. (1)

L'exemple le plus dramatique concerne les eaux du Rhin qui en 1969 ont connu un déversement accidentelle d'Eudosulfan, le poids de la matière active n'était que de quelques Kg, mais cette quantité a suffi pour tuer une bonne partie de la faune Ichtyologique du Rhin. (1) Mais hélas, ce n'est guère les exemples de pesticides hautement toxiques qui manquent, on cite ainsi les organochlorés tels que le Lindane, le Toxaphan...

certaines organophosphores tels que le Parathion, certains fongicides du groupe Carbamate (Zinebe) et même d'autres pesticides bien vu par les écologistes tels que les pyrethinoïdes qui sont reconnus sans danger pour l'homme (ce qui reste encore à vérifier) pour les abeilles, le gibier sont cependant toxiques et mortels pour les poissons, ces derniers sont donc très vulnérables même aux pesticides les moins dangereux (1).

Mais qu'en est il des autres habitants de l'écosystème aquatique tels que les têtards, les algues, les protozoaires... Des études montrent qu'ils sont aussi sensibles que les poissons sinon plus, ainsi il a été montré que le Lindane (organochloré) agit sur la multiplication des organismes unicellulaires et sur la morphologie de certaines algues.

Par ailleurs, des tests sur des têtards, des batraciens, par 3 insecticides aussi variés que le DDT (organochloré) le Carbaryl (Carbamate) et le Fenithion (organophosphorés) ont montré clairement que le 1er (DDT) est le plus toxique et cela même à des doses très faibles ainsi des doses plus faibles que la dose létale provoquent des perturbations du développement larvaire et de la métamorphose.

Les autres pesticides ne sont pas sans conséquences mais entraînent des ravages à des doses un peu plus élevées.(1)

e) Sur le gibier:

Le gibier vivant en milieu agricole tel que la caille, pédris, lièvre sont aussi touchés par les pesticides bien que moins sensibles que les poissons et les abeilles.(1)

Parmi les pesticides reconnus dangereux pour le gibier, on cite:

PARAQUAT:

Pesticide dangereux pour les lièvres et peut perturber les éclosions des oeufs d'oiseaux à la dose de 0,1 ppm.

DNOC:

Herbicide dérivé des phénols toxiques pour les oiseaux et les lièvres.

Parathion:

Organophosphoré qui présente une DL 50 = 3,6 mg/Kg chez le rat peut provoquer des malformations osseuses chez les oiseaux.

Malathion:

Il est classé dans la catégorie à faible risque avec une DL50 = 2800mg/Kg chez le rat, mais peut provoquer dans certains cas, chez les oiseaux, certaines anomalies telles que paralysie des pattes, diminution de la taille et retard de minéralisation de certains os (1).

↳ Sur les autres:

Malheureusement d'autres espèces non visées par les pesticides et jouant un rôle bénéfique pour l'homme sont touchés (coccinelle, bourdons, serpent...)

g) Sur l'homme:

Ce sont principalement les travailleurs des usines de pesticides et les utilisateurs (agriculteurs...) qui sont concernés en premier lieu par la toxicité à long terme due à l'absorption répétée ou régulière de produits sur de longues durées, ils sont en effet les plus exposés aux doses les plus élevées. Il a été relevé de nombreux cas de personnes souffrant d'atteintes dermatologiques (rougeurs, éruption), mais aussi d'atteintes hématoprotéiques (diminution du nombre de globules rouges due surtout aux insecticides organochlorés des cas de leucémie ont été rapportés); neurologiques (céphalées, tendance dépressives, parfois phénomènes hallucinatoires avec les organophosphorés) Cardiovasculaire (chutes tensionnelles, tachycardie...), oculaires (conjonctivites, érosion de la cornée...).

Pour les personnes non "directement" exposées, il a été prouvé que l'alimentation quotidienne constitue l'apport principal de produits dans l'organisme. Les produits étant principalement des organochlorés (Lindane, DDT, δ HCH...) dont l'accumulation dans les tissus adipeux est due surtout à la solubilité dans les lipides associée à une faible solubilité dans le milieu aqueux qui s'oppose à leur élimination (7). Leur rétention peut être aussi due à des affinités chimiques avec des constituants de l'organisme par exemple les herbicides du type colorants situés tel que le DNOC forment avec les protéines sanguines des combinaisons relativement stables entravant leur élimination.

Action sur l'homme:

Les effets imprévus des pesticides sur l'homme sont résumés sur ce schéma: (17)

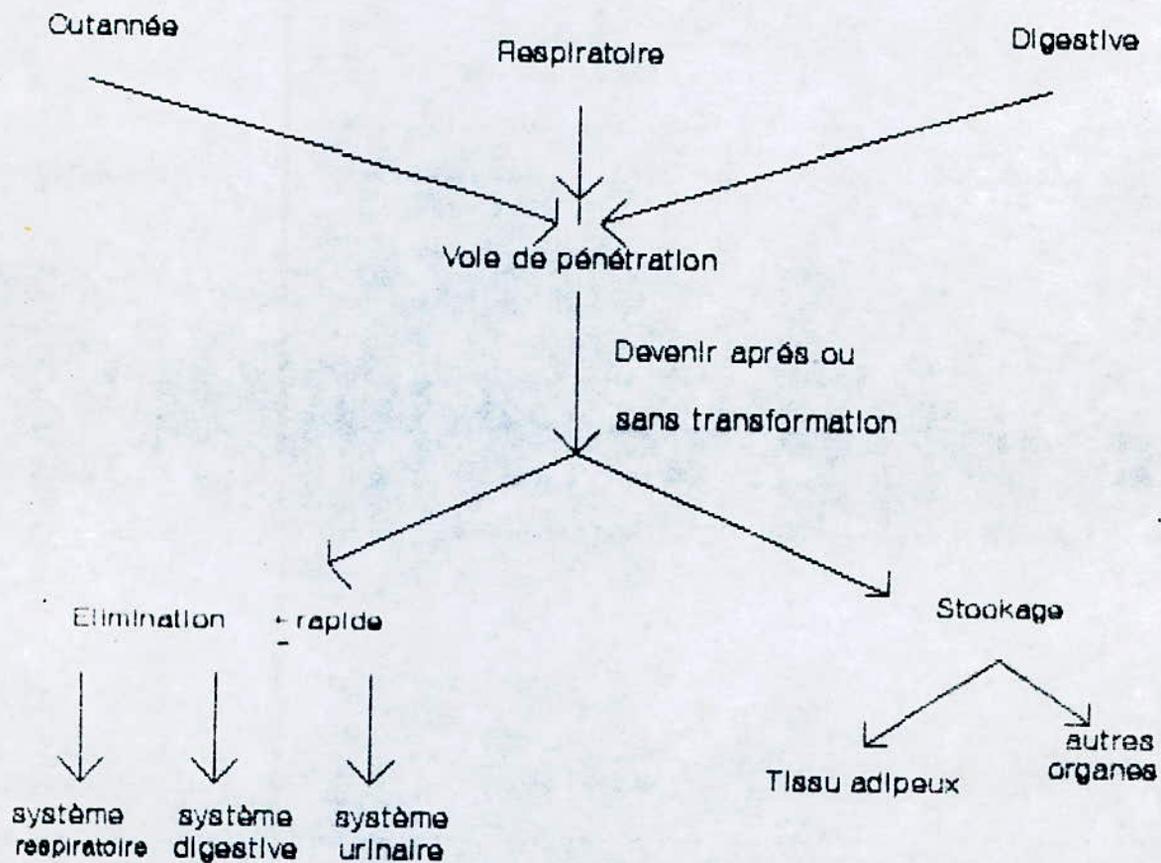


Fig. 3. (10)

h) Les mesures à prendre pour protéger l'homme:

Après avoir noté les effets secondaires des pesticides sur les espèces non visées et après avoir étudié leur remanence dans le sol, dans les eaux, dans les aliments et même dans certains organismes, une question se pose:

Doit-on remplacer les pesticides ?

Sur ce sujet, les chercheurs demeurent extrêmement prudent et divisés, ainsi certains préconisent une lutte biologique qui malgré beaucoup de travaux demeure inopérationnelle car elle demande beaucoup de matériel vivant, virus, bactérie, insectes prédateurs, hormones, phéromone dont la production à grande quantité est difficile ce qui a une conséquence directe sur les prix, d'autres chercheurs voient en ce type de lutte une véritable catastrophe écologique qui crée des déséquilibres dans les biocénoses (1)

Aujourd'hui les recherches semblent s'orienter vers la stérilisation des ravageurs par irradiation ou à l'aide de substances chimiques.

Pour le moment et en absence de véritables solutions de rechange, les pesticides demeurent utilisés.

Il serait alors nécessaire d'optimiser leur usage et à formuler certains exigences à court terme:

par exemple favoriser l'utilisation des pyrethrinoides de synthèse qui dient remplacer le DDT,le Lindane...en effet ils sont photodegradables ainsi la Deltamethine(pyrethrinoide de synthèse) a montré après 3ans de tests au laboratoire qu'elle etait puissante et active à de très faibles doses (10-1. /hect) qu'elle ne penetre pas dans les tissus des animaux,elle est en plus sans effets sur les oiseaux,les mammifères,mais presente des risques pour les poissons.

1) Les pesticides et le tiers monde:

Si l'utilisation de certains pesticides (notamment organochlorés) réputés par leur rémanence dans l'environnement) a été réduite voir interdite, dans certains pays industrialisés sous l'action pressante des écologistes; il en est malheureusement autrement dans les pays du tiers monde en absence de lois régissant l'emploi des pesticides et où deux types de phénomènes apparaissent:

*Prédateurs de plus en plus résistants, il est alors nécessaire d'utiliser des quantités de plus en plus importantes de produits.

*Disparition de prédateurs, par les pesticides favorise le développement de nouvelles espèces nuisibles qui viennent combler le vide écologique crée (13).

Pire encore, dans les pays du tiers monde, ces produits provoquent des milliers de morts. Pour comprendre l'horreur de ce chiffre, il suffit de savoir que pour la même année de 1976, les USA ont enregistré un total de 31 morts du fait de l'utilisation de pesticides et d'engrais, alors que l'Egypte, pour une population moins importante, en a enregistré 24 du fait de l'utilisation de pesticides seulement et le Sri-Lanka en a enregistré 964.

Dans certains pays tropicaux, une catastrophe écologique a lieu dans l'indifférence du monde entier et est causée principalement par l'utilisation de l'oxychlorure de cuivre interdit dans tous les pays industrialisés et même dans certains pays sous développés.

Mais vu sa puissance fongicide et son coût relativement faible il est encore utilisé dans la culture du thé, du cacao et sur les plantations des bananes. Si à court terme, il se révèle efficace, l'oxychlorure de cuivre, à long terme peut provoquer une véritable stérilisation des sols empêchant toute autre culture du fait de son accumulation dans le sol. Cette situation a déjà eu lieu au Costa Rica dans certaines bananeraies.

La même situation risque de se produire à court terme au Kenya dans les plantations de café où l'oxychlorure de cuivre sert à contrôler diverses maladies fongicides ou bactériennes (13).

VIELIMINATION DES PESTICIDES DE L'EAU:

Vu la toxicité et les effets imprévus des pesticides sur l'environnement et sur l'homme en particulier, il est nécessaire voir obligatoire de veiller à ce que leur présence dans l'eau réponde à certaines normes.

1- Traitement des eaux d'alimentation humaine:

Les procédés de traitement sont de 2 natures différentes l'une se référant aux techniques au cours desquelles il y a destruction de la structure moléculaire tellesque l'oxydation chimique par le chlore, l'azote, le permanganate ; le traitement biologique (filtration lente sur sable) ou l'action des u.v, l'autre se référant aux techniques au cours desquelles la structure n'est pas modifiée, on cite alors la coagulation-flocculation et l'absorption sur charbon actif.(9)

2- Traitement des rejets industriels:

Usine fabriquant les matières actives:

Les effluents de ces usines sont chargés en pesticides leur traitement varie d'un pays à l'autre, ainsi aux USA, le procédé le plus souvent utilisé consiste en une évaporisation en étangs. Ces derniers étant en béton ou à revêtement plastique, on y ajoute souvent des systèmes d'aération.

L'inconvénient majeur réside d'une part dans la pollution de l'air et d'autre part dans la disponibilité de grandes étendues.

D'autres procédés utilisés en secret par certains pays industrialisés consistent à l'immersion en matière et à l'enfouiment dans les sols.

Mais il existe certaines usines ayant leur propre système de traitement composés principalement de 2 procédés:

Le 1er procédé:

Réduit la pollution en usine par de simple gestes tels que le nettoyage à sec des équipements, la récupération des solvants contenus dans les effluents (récupération de hcl dans le cas de la production de dérivés chlorés).

Le 2eme procédé:

Est susceptible de détoxiquer les effluents concentrés par l'utilisation du charbon actif ; par hydrolyse chimique ou par incinération, cette dernière pour ne pas engendrer des polluants gazeux odorants tels que HCL, SO₂, H₂SO₄ doit être couplée à système d'épuration des gaz. (9)

Un autre système d'incinération est décrit par POWERS (31), il consiste en la combustion de pesticides dans un sel fondu constitué par un mélange de carbonate et de sulfate de sodium, maintenu à 900-950° et alimenté en oxygène.

Certains des produits de décomposition réagissent avec les sels et y sont retenus ;tandis que les autres produits gazeux sont (eventuellement)conduits dans une seconde chambre de combustion à partir de laquelle ils sont rejetés vers l'atmosphère:ce sont alors principalement des gaz carbonique,de la vapeur d'eau, de l'oxygène et de l'azote. (14)

Cependant presque tous les auteurs signalent que l'élimination n'est efficace qu'avec le charbon actif.

* *Usines de formulation:*

En général ces usines confient leurs effluents à des unités centrales de traitement avant leurs rejets dans la nature (lacs,oueds...).



PARTIE

EXPERIMENTALE

ANNEXE 1 DES MATIÈRES PREMIÈRES ET ADJUVANTS UTILISÉS PAR
ASMIDAL UNITE DE BARAKI.

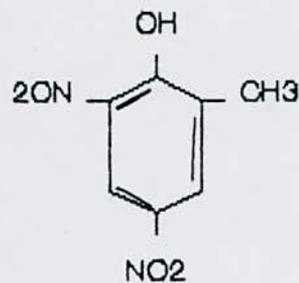
L'unité ASMIDAL de BARAKI formule des pesticides à destination diverse: herbicide, fongicide, insecticides ...selon la demande et la saison.

Les prélèvements pour nos analyses ont eu lieu entre MARS ,AVRIL et MAI: Ce trimestre a été consacré principalement à la formulation d'herbicide et d'insecticide:

dont les principaux sont:

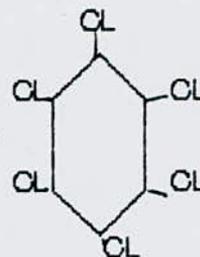
Huile jaune herbicide

matière active : DNOC
 formule développée :
 formule brute C₈ H₇ N₂ O₆
 nom chimique 2-méthyl-4-6-dinitrophénol
 famille chimique : organonitré



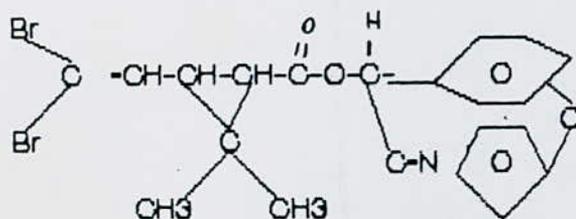
lindanol (15%) anti acridien

matière active: lindane
 formule développée :
 formule brute C₈ H₈ Cl₆
 NOM CHIMIQUE / HEXACHLOROCYCLOHEXANE
 FAMILLE CHIMIQUE / ORGANOCHLORÉ



DECIS/ INSECTICIDE

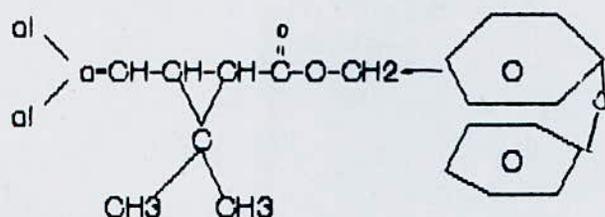
nom de la matière active: Deltaméthine
 formule brute C₂₂ H₁₉ Br₂ NO₃
 famille chimique: pyrethrinéide de synthèse
 formule développée :



Moubvd (liquide) Insecticide:

matières actives : Permethrine

formule développée:



formule brute C₂₁ H₂₀ Cl₂ O₃

famille chimique: pyrethrinolide de synthèse

2) METHODE DE PRÉLEVEMENTS:

Les prélèvements ont lieu généralement le matin en début de semaine: période de grande activité de l'unité

Afin d'avoir des résultats d'analyses représentatifs, nous procédons à 06 prélèvements en prenant soin d'exclure toutes les pollutions secondaire.

Nos échantillons sont prélevés dans des bouteilles propres en polyéthylène rincés au moment de l'emploi avec de l'eau à examiner et remplies aussi complètement que possible.

Il arrive qu'au cours du transport certains phénomènes chimiques et bactériologiques se développent tels que:

précipitation secondaire due à d'éventuels changements de valeurs, des absorptions sur les parois des récipients des photodégradations, des volatilisations, des biodegradations...

Pour freiner et éliminer ces phénomènes, on transporte des échantillons dans des glacières à 4°C, et à l'obscurité.

Notons que le trajet Baraki- Ecole polytechnique est de 15mn.

Pour certaines analyses, il est indispensable d'ajouter lors des prélèvements des adjuvants pour mieux conserver l'échantillon.

3) ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES DES
ECHANTILLONS:

Les principaux paramètres qui permettent de caractériser une eau avant et après traitement sont:

1. Les paramètres physiques:

a) La couleur:

50

Elle confère à l'eau un aspect inesthétique, elle est généralement due à la décomposition des matières organiques (16)

b) La turbidité:

Elle traduit la présence de matières diverses en suspension dans l'eau et résulte de la diffusion de la lumière qui est déviée dans toutes les directions (15)

c) Le PH:

Il définit l'activité des ions H^+ contenus dans une eau; $PH = - \log_{10} (H^+)$

Sa mesure doit avoir lieu le plus fréquemment possible car il influe dans:

- les propriétés physico-chimiques (acidité, agressivité)
- les processus biologiques (dont certains exigent des limites très étroites de PH)
- l'efficacité de certains traitements (coagulation, adoucissement, chloration...)(15)

d)La conductivité:

C'est la conductance de l'eau ou aptitude des ions de sels dissous dans l'eau de transporter le courant électrique. La mesure de la conductivité nous permet de connaître de manière très générale la minéralisation des eaux considérées.

2.LES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

a)Les matières en suspension:

Il s'agit des matières qui ne sont ni solubles ni colloïdales, elles comportent des matières minérales et des matières organiques.

En teneurs très élevées, elles peuvent empêcher la pénétration de la lumière, diminuer l'oxygène dissous et donc empêcher le développement de la vie aquatique (17)

b)Les matières ^adecontables:

Elles représentent la fraction des particules qui se sédimentent après 2h de repos

3.LES PARAMETRES BIOLOGIQUES:

a)La demande biologique en oxygène:

Elle correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour décomposer par oxydation et avec l'intervention des bactéries les matières organiques biodégradables.

En pratique la mesure de la DBO est limitée à la demande en oxygène durant les 05 premiers jours (19)

b)La demande chimique en oxygène:

Elle traduit la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement les matières organiques contenues dans l'effluent qu'elles soient biodegradables ou non (19)

e)Le rapport: DCO/DBO5:

Il marque la part relative des matières facilement biodegradables dans l'ensemble des matières oxydables (18)

4.PARAMETRES CHIMIQUES:

a)Les chlorures

L'eau contient des chlorures à des teneurs variables, les eaux usées contiennent toujours plus de chlorures que les eaux de consommation car l'organisme humain élimine la totalité des chlorures ingérés dans l'ensemble de son alimentation ,c'est pourquoi une élévation de la teneur en chlorures dans un resau d'eau potable peut parfois être un indice de contamination d'eaux usées.(15)

b)Les nitrates:

Elles sont rares dans les eaux distribuées , dans les eaux superficielles ,elles resultent de l'oxydation de l'azote organique.En concentration élevée et associée aux phosphates , elles favorisent le phénomène d'eutrophisation.

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUES
ET BIOLOGIQUES DES EAUX RESIDUAIRE
D'ASPIDAL (FOSSE 1)

parametres	unité	ech 1 20/02/91	ech 2 03/02/91	ech 3 30/03/91	ech 4 08/04/91	ech 5 30/04/91
temperature	°C	12	16	18	18	20
pH	-	8.9	7.5	8.5	7.8	7.1
conductivité	ms/cm	0.85	1.42	1.44	1.20	1.23
turbidité	N.T.U	100	87	360	420	100
M.E.S	mg/l	215	267	330	650	445
M.V.S	mg/l	-	157	-	450	-

M.D	ml/l	30'	0	0	0	0	0
		1H	0	0	0	0	0
		2H	0	0	0	0	0
oxydabilité	mg O ₂ /l	1775.52	2903.4	466	-	-	
DB05	mgO ₂ /l	593	680	800	-	800	
DCO	mgO ₂ /l	4040	3640	3760	-	-	
DCO/DB05	-	6.81	5.65	4.7	-	-	
chlorures	mg/l al ⁻	42.15	48.15	34.08	39.65	-	
nitratés	mg/l Nb	1	1	1.5	1	0	

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUES
ET BIOLOGIQUES DES EAUX RESIDUAIRE
D'ASMIDAL (FOSSE 2)

paramètres	unité	ech 1	ech 2	ech 3	ech 4	ech 5	ech 6
		20/02/91	03/03/91	30/03/91	06/04/91	22/04/91	30/04/91
temperature	°C	12	16	18	17	19	20
pH	-	7,4	7,0	7,5	7,3	7,4	7,5
conductivité	ms/cm	1,2	0,90	1,45	0,90	1,20	1,32
turbidité	N.T.U	-	30	360	180	120	60
M.E.S	mg/l	-	66	199	601	465	976
M.V.S	mg/l	-	46	27	360	260	55
M.D	30	0	0	0	0	0	-
	1H	0	0	0	0	0	
	2H	0	0	0	0	0	
DB05	mg O ₂ /l	-	400	500	380	460	660
DCO	mg O ₂ /l	-	3640	2040	2580	2400	4040
DCO/DB05	-	-	9,1	4,08	6,74	5,22	6,12
oxydabilité	mg O ₂ /l	-	225,36	255,60	-	-	-
chlorures	mg/l Cl ⁻	-	42,60	53,25	61,70	56,93	-
nitrites	mg/l Nb	1	3,3	3	3,5	0	0

4) INTERPRETATION DES RESULTATS:

En général, les 2 fosses renferment des effluents à caractéristiques identiques ceci est dû au fait qu'elles communiquent entre elles par une canalisation.

* Paramètres physiques:

1. Temperature:

Elle varie entre 10 et 20°C et ne constitue donc aucune menace pour les milieux récepteurs vu qu'elle n'a aucun effet sur les réactions chimiques et biologiques.

2. PH:

Il est aux environs de la neutralité et ne peut donc engendrer une corrosion ni incrustation.

3. Conductivité:

Elle varie entre 850 et 1450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ce qui traduit une forte minéralisation (RODLER)

4. Turbidité:

Notre effluent est fortement turbide ce qui traduit partiellement une forte teneur en M.E.S mais ne suffit pas à la connaissance qualitative de l'eau.

Toutefois sa détermination est importante pour le choix d'un traitement .

* Parametres physico-chimiques:

1. Les MES et MVS:

Nous avons mesuré une forte quantité en MES ce qui montre le degré élevé de pollution des rejets résiduels d'ASMIDAL.

Les matieres decontables:

Elles sont presque inexistantes. Les boues déposées par l'effluent sont négligeables voir nulles. Ceci montre qu'une decantation n'a pas à avoir lieu, elle sera inefficace.

* Parametres biologiques:

DBO5:

Les teneurs élevées de la DBO5 dépassant largement la norme internationale qui est de 30mg/l Oz traduisent une très forte charge polluante, celle-ci se dégrade sous l'action de micro-organismes et il en résulte alors une consommation d'oxygène (17)

DCO:

Elle correspond à la teneur de l'ensemble des matières organiques existant dans l'effluent qu'elles soient ou non biodégradable (17)

Cette valeur varie entre 2000 et 4000 mg/l Oz, ce qui dépasse de loin les normes internationales qui limitent la DCO à 120 mg/l pour un rejet sans danger dans un milieu naturel.

-DCO/DBO5: Il est dans tous les cas supérieur à 5 ceci montre qu'un traitement biologique est inefficace pour notre type d'eau. Il faut déjà penser à un traitement physico-chimique ou chimique.

*** Parametres chimiques:**

-Les chlorures:

Leur teneur varie entre 40 et 60 mg/l Cl^- et ne depasse pas la norme.

Ils ne representent donc aucune menace pour l'environnement.

-Les nitrates:

Ils sont presque inexistants dans les eaux analysées et ne peuvent donc engendrer aucun problème d'eutrophisation.

5)CHOIX DU TRAITEMENT:

Les résultats des différentes analyses sur différents échantillons montrent que les eaux résiduaires des fosses d'ASMIDAL sont:

- chargées en matières en suspension
- colorées
- turbides
- riches en matières organiques dont la majorité n'est pas biodegradable ~~pour ce type d'eau~~

C'est dans les traitements physico-chimiques que nous allons choisir un procédé:

Coagulation-floculation:

Dont les principaux objectifs sont:

-L'élimination de $\left\{ \begin{array}{l} \text{la couleur} \\ \text{la turbidité} \\ \text{MES} \end{array} \right.$

et dont les effets secondaires sont:

-Réduction de $\left\{ \begin{array}{l} \text{la DBO5} \\ \text{la DCO} \end{array} \right.$

Nous envisageons par la suite et dans la mesure du possible une absorption sur charbon actif en grain nécessaire pour l'élimination d'éléments toxiques existant, même sous forme de traces après et sans coagulation-floculation.

B.COAGULATION-FLOCCULATION:

1.Definition:

La coagulation comporte en un premier lieu la déstabilisation d'une suspension colloïdale, en deuxième lieu l'agrégation des particules en petits amas ou flocons.

La floculation est le processus de grossissement de ces particules sous l'influence d'une douce agitation.

2.Theorie de la double couche

Afin de comprendre la stabilité des particules colloïdales; il faut savoir que celles-ci acquièrent une charge (qui est le plus souvent négative) et attirent par conséquent électrostatiquement des ions de charges opposées. Simultanément, il y a répulsion des particules de même signe.

Les ions satellites de charges opposées à la charge primitive de la particule se partagent comme suit:

- un certain nombre des ions se fixent à la particule très fortement formant une couche fixe.
- un autre nombre d'ions demeure mobile constituant un nuage diffus.

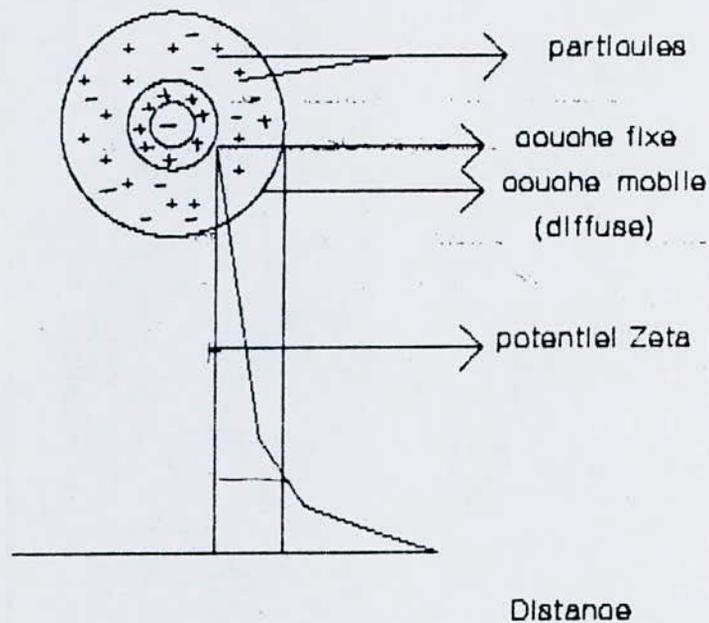
3.Potentiel Zéta:

C'est l'un des principaux paramètres de la stabilité des colloïdes. Il existe entre la couche fixe et la couche mobile:

$$Z = \frac{4\pi\epsilon q}{D}$$

[D: constante diélectrique
ε: épaisseur de la couche diffuse
q: charge électrique.

L'existence du potentiel Z (donc l'existence des 2 couches) empêche la rencontre des particules colloïdales ; donc toute déstabilisation de ces particules passe par la réduction voire l'élimination du potentiel qui peut se faire par voie physico-chimique par l'utilisation de coagulants: La neutralisation des colloïdes est d'autant plus efficace que la valence du cation du coagulant mis en solution est élevée (Fe^{3+} , Al^{3+} ...), cette neutralisation se traduit par la compression de la couche diffuse ou l'accroissement de la couche fixe (22)



4. Les coagulants:

-Les sels d'Alumine: tels que le sulfate d'aluminium.

$Al_2(SO_4)_3$, vendu sous la forme $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

-Les sels de fer: comme le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ou le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

-Le mode d'action est le suivant:



Il faut noter cependant que l'hydroxyde apparu est en fait polymérisé de façon complexe et peuvent alors coexister des formes simples monomères comme Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$... La présence de ces éléments étant étroitement au PH qui joue un rôle fondamental dans la solubilité des hydroxydes.

Ainsi l'hydroxyde d'aluminium précipite dans la gamme du PH limitée par 5.5 et 7.5.

Au delà de 7.5 il reste dans l'eau de l'aluminium soluble ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) et au dessous de 5.5 il est obtenu l'aluminium ionisé positivement.

Vu que la formation d'hydroxyde libre des acides, il ya lieu de contrôler les variations du PH.

On utilise souvent dans la pratique des bicarbonates comme Tampon (21)

5. Les flocculants: (ou adjuvants de floculation)

Ils sont destinés à améliorer la vitesse de réaction (floculation plus rapide) et à former des floccs plus volumineux donc plus facilement sédimentables (6)

Ces flocculants peuvent être de :

- nature différente (organique ou minérale)
- origine différente (synthétique ou naturelle)

on cite alors:

* flocculants minéraux: charbon en poudre, sable fin ,
certaines argiles...

* flocculants organiques: amidon, alginates...

* flocculants synthétiques: polyamines de masse molaire
106 g/mol

6. Resultats et interpretations de l'essai de coagulation-floculation:

Nous savons que la coagulation-floculation influe sur certains paramètres tels que la DO, le PH, la DCO, la turbidité ...C'est pourquoi nous les avons mesurés avant et après traitement. La réduction de la DO, de la turbidité et la variation du PH pour différents coagulants à différentes doses sont reportées sur les tableaux 1.2.3.4. et représentées sur les graphes 1.2.3.4.. Ces derniers montrent que les doses optimales de coagulation pour chaque réactif et leur DCO respectives sont:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	= 300mg/l	DCO	= 2240 mg/l O ₂
FeSO_4	= 300mg/l	DCO	= 3360 mg/l O ₂
Fecls	= 250mg/l	DCO	= 2800 mg/l O ₂

à noter que la DCO initiale de l'eau non traitée est de 11200 mg/l.

Nous avons refait ces essais de coagulation en présence de charbon actif en poudre comme adjuvant, ce dernier n'a pas véritablement diminué la pollution.

Dans le cas de notre eau résiduaire, son emploi est inutile: les tableaux 5.6 traduisent les résultats obtenus.

AL ₂ (SO ₄) ₃ mg/l	0	10	150	200	250	300	350	400	500	600	800	1000
PH	7.5	7	7	6.0	6.7	6.2	6.0	6.0	6.2	5.5	5.0	5.0
TURBILITE (N.T.U)	256	02	100	91	88	38	50	90	116	96	56	74
D.O	0.72	--	0.79	.64	--	0.55	0.55	0.55	0.59	--	0.59	0.47
% DE RED 71.1 DE LA TURBILITE	--	60.0	61.0	64.5	65.6	85.1	80.5	64.8	54.7	62.5	78.1	
% DE RED 34.7 DE D.O	--	--	--	11.0	--	56.9	23.6	23.6	16.6	--	18.0	34.7

**TABLEAU N :1 ESSAI DE COAGULATION AVEC AL₂(SO₄)₃ SUR UN ECHANTILLON
DES REJETS D'ASMIDAL**

FECL3 mg/l	0	150	200	250	300	400	500
PH	7.2	5.5	5.6	5.5	4.8	3.9	3.6
TURBIDITE (N.T.U)	273	74	70	32	70	74	100
D.O	1.02	.77	1.10	.63	.36	.47	.56
%DE RED DE LA TURBIDITE	--	76.3	77.6	89.7	77.6	76.3	68.0
%DE RED DE D.O	--	24.5	--	38.2	64.7	53.9	45.0

**TANBLEAU N°2 : ESSAI DE COAGULATION AVEC FECL3 SUR UN ECHANTILLON
DES REJETS D'ASMIDAL**

FESO4 mg/l	0	100	200	250	300	350	400	500	600	800	1000
PH	7.5	7.4	5.9	5.7	6.4	6.0	6.3	6.5	7.4	7.2	7.2
% DE TURB (N.T.U)	392	380	280	192	160	112	140	164	100	180	96
D.O	.79	--	.69	.51	.58	.45	.57	.74	.84	.83	.83
% DE RED DE TURBIDITE	--	3.0	26.6	51.0	59.2	71.4	64.3	58.2	74.5	54.0	75.5
% DE RED DE DO	--	--	12.6	35.4	26.6	43.0	27.8	6.3	--	--	--

**TABLEAU N°3:ESSAI DE COAGULATION AVEC FESO4 SUR LES EAUX RÉSIDUAIRES
D'ASMIDAL**

CHARBON mg/l	0	2.5	5	10	15	20	25
PH	6.2	5.5	6.2	6.0	5.9	5.8	5.8
TURBILITE (N.T.U)	38	80	64	70	80	50	52
D.O	.31	.28	.26	.22	.25	.27	.32
% DE REDUCTION DE LA TURBIDITE	85.1	68.75	75.00	72.62	68.75	80.47	79.68
% DE REDUCTION DE D.O	59.94	61.11	63.88	69.44	65.30	62.50	55.55

**TABLEAU N:4 :ESSAI DE COAGULATION AVEC $[AL_2(SO_4)_3]=300mg/l$ ET CHARBON
ACTIF EN POUDRE SUR LES EAUX RESIDUAIRES D'ASMIDAL**

CHARBON mg	0	5	10	15	20	25	30
PH	6.0	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
TURBIDITE (N.T.U)	112	128	196	120	128	104	108
D.O	.45	.39	.69	.38	.44	.44	.46
% DE REDUCTION DE LA TURBIDITE	75.45	67.30	50.00	69.45	67.35	73.47	72.45
% DE REDUCTION DE LA DO	44.00	50.60	12.66	51.89	44.30	44.30	41.77

**TABLEAU N:5 :ESSAI DE COAGULATION AVEC FeSO₄ 350mg/l ET CHARBON EN
POUDRE SUR LES EAUX RESIDUANTS D'ASMIDAL**

COESSAI D'ABSORPTION SUR CHARBON ACTIF:

1. Définition de l'absorption:

Nous retiendrons la définition de Degremond:

"L'absorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules organiques extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide ou gazeuse vers la surface solide à laquelle le composé a tendance à se lier avec une énergie de liaison.

2. Types d'absorption:

On distingue deux types d'absorption:

- * l'absorption physique: elle résulte de forces d'attraction d'origine électrostatique
- * l'absorption chimique: elle résulte de forces d'attraction d'origine orbitale (dûes à un transfert d'électrons)(23)

3. Le charbon actif:

Parmi les nombreux adsorbants de différentes origines (naturelles ou industrielles), le charbon actif est sans doute le plus utilisé dans le traitement des eaux en vue d'éliminer la DCO, la DO, les MES...

Il peut être préparé à partir de différents matériaux: houille, os, pâte à papier, bois, résidus ligneux...

Pour des raisons économiques, on a souvent intérêt à régénérer le charbon actif. La régénération a pour but d'éliminer de la structure poreuse du charbon, les composés préalablement adsorbés.

Elle se fait de différentes manières, pour notre part, nous avons choisi la régénération à vapeur, pour ce fait, nous avons fait bouillir le charbon en grain dans de l'eau distillée pendant 3h afin d'évaporer les produits volatils susceptibles de l'avoir contaminé, il a été ensuite mis à sécher pendant 24h à l'étuve à une $T=110^{\circ}\text{C}$, après quoi il a été placé à l'abri de l'humidité.

Le charbon actif en grain utilisé est d'origine végétale, il nous a été fourni sans aucune caractéristique, certaines d'entre elles ont été déterminées au laboratoire.

Humidité = 11.6%

Porosité =

Densité apparente =

4. MISE EN OEUVRE D'UN TRAITEMENT D'ABSORPTION SUR COLONNE DE CHARBON ACTIF:

Le charbon actif en grains est utilisé sous forme de lits filtrants traversés par l'eau à traiter dont les impuretés se trouvent soumises à une extraction méthodique. En effet, l'eau débarrassée progressivement des polluants rencontre des fragments de charbon de moins en moins saturés et donc de plus en plus actifs, c'est pourquoi les zones de saturation se déplacent de haut vers le bas (6)

En conservant une vitesse suffisamment modérée et une hauteur de lit suffisamment importante, il est possible d'extraire totalement les corps absorbables.

Nous allons, dans nos expériences faire varier la hauteur du lit de charbon ainsi que le débit de l'eau à traiter et voir leur influences sur la décoloration et l'élimination des polluants de l'eau.

Voir tableaux 8.9.10 et graphes 10.11.12.

Debit (ml/min)	5		10	
	D.O	R	D.O	R
00	0.17	63.04	0.21	54.35
05	—	—	0.21	54.35
10	0.19	58.70	0.25	45.65
15	0.21	54.35	0.28	39.13
20	0.19	58.70	—	—
25	—	—	0.30	34.78
30	0.20	56.52	0.33	28.26
40	—	—	0.35	23.91
50	0.23	50.00	0.35	23.91
60	0.25	45.65	—	—
70	—	—	0.35	23.91
80	0.25	45.65	0.35	23.91

Tableau n° 8 Rendement d'élimination de la couleur en fonction
du debit pour $H = 10$ cm
 $D.O_0 = 0.46$

Debit (ml/min) Temps (min)	5		10	
	D.O	R	D.O	R
00	0.08	90.12	0.14	82.72
05	0.13	83.95	0.17	79.01
15	0.14	82.72	0.19	76.54
20	—	—	0.21	74.07
25	0.18	77.77	—	—
30	0.22	72.84	0.21	74.07
40	—	—	0.22	72.84
50	0.22	72.84	0.23	71.60
80	0.22	72.84	—	—
100	0.22	72.84	0.34	58.02
140	—	—	0.35	56.79
160	—	—	0.35	56.79

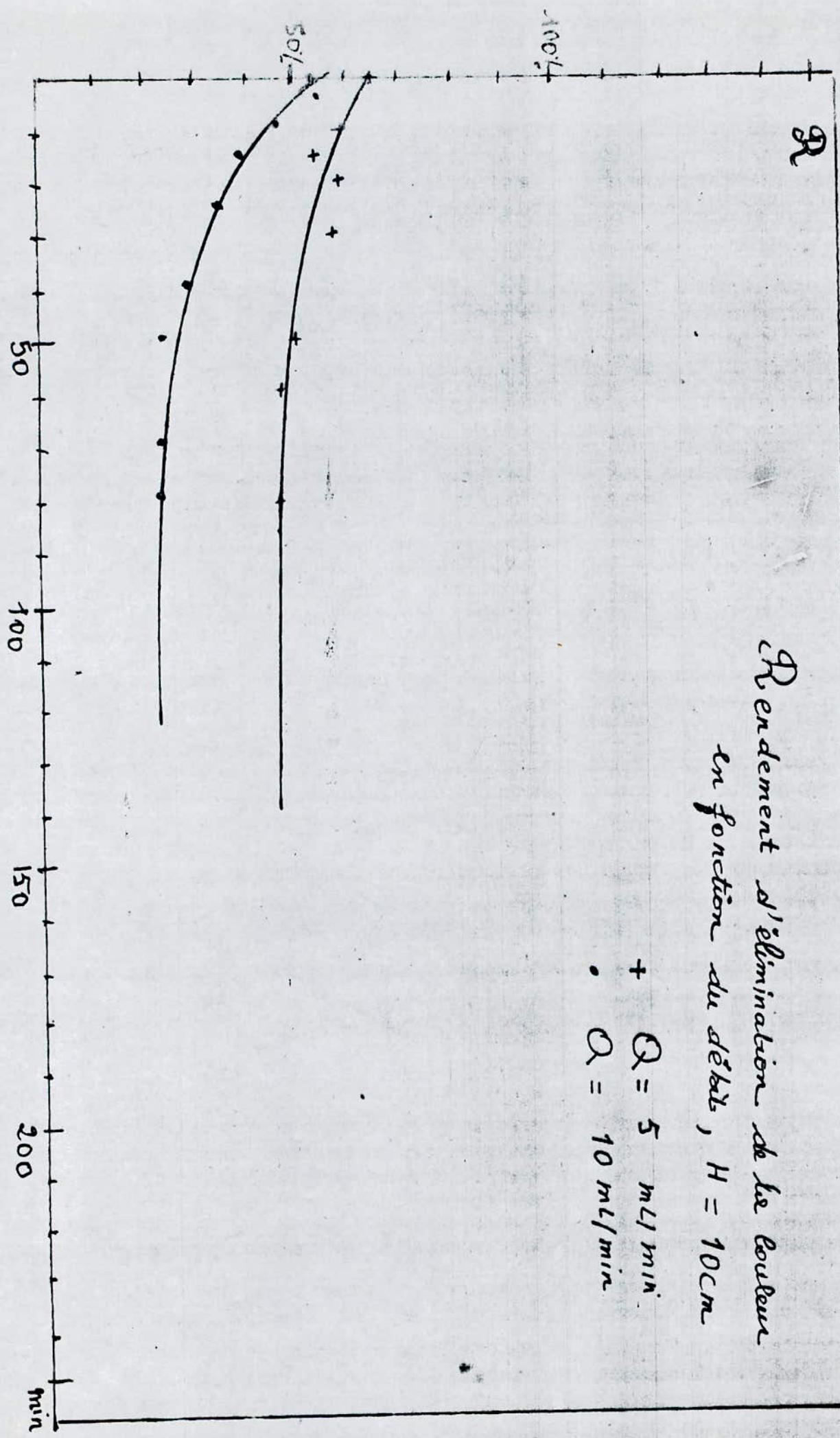
Tableau n° 9 Rendement d'élimination de la couleur en fonction
du debit pour H = 20 cm
D.O₀ = 0.81

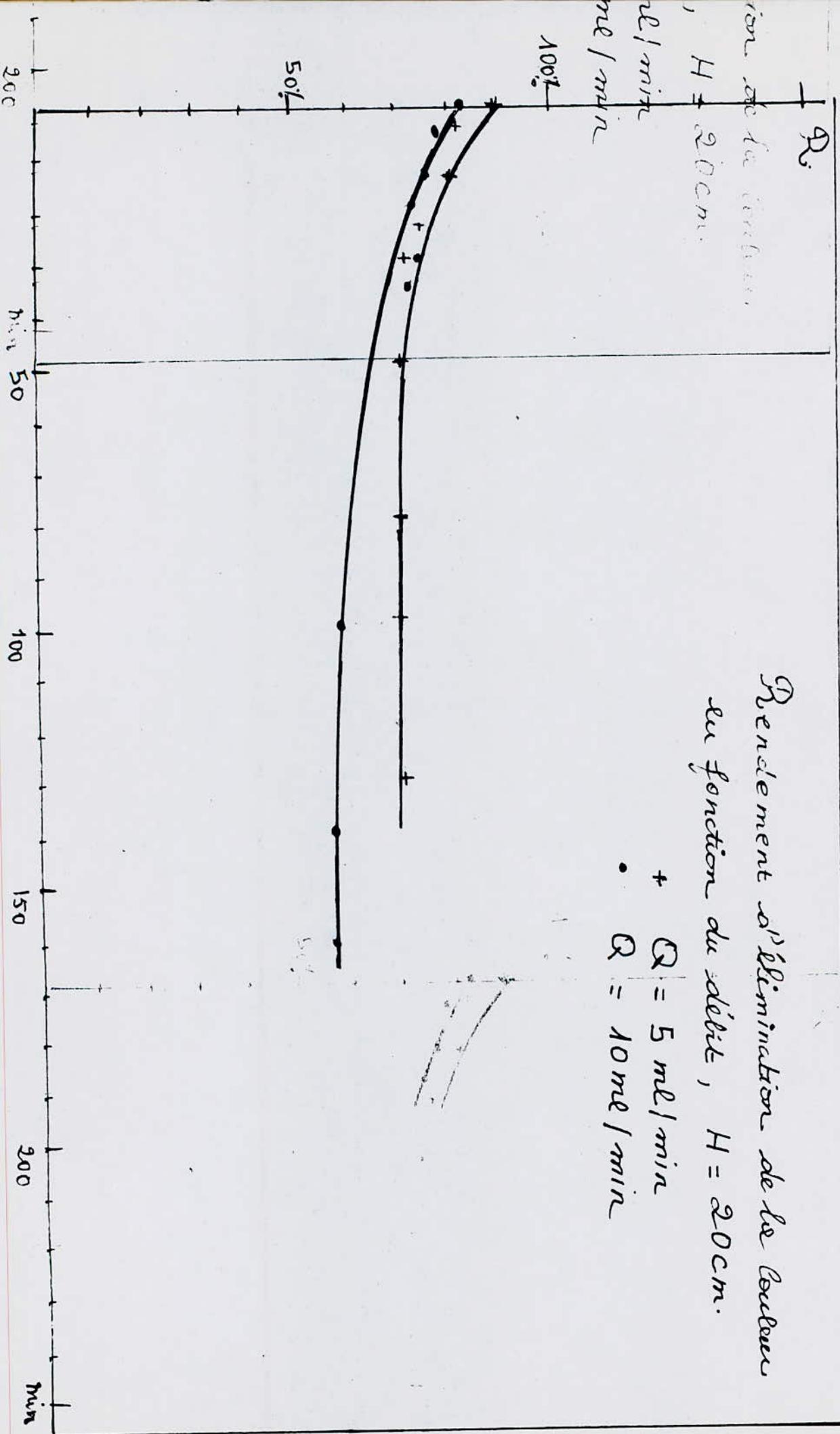
Debit (ml/min) Temps (min)	5		10	
	D.O	R	D.O	R
00	0.10	91.45	0.18	84.62
05	0.24	79.49	—	—
10	0.20	82.91	0.23	80.34
20	0.21	82.05	0.24	79.49
30	—	—	0.25	78.63
40	0.22	81.19	—	—
50	—	—	0.29	75.21
60	0.23	80.34	0.30	74.36
80	—	—	0.32	72.65
100	0.23	80.34	0.32	72.65
120	0.26	77.77	0.32	72.65
140	0.26	77.77	—	—

Tableau n° 10 Rendement d'élimination de la couleur en fonction
du debit pour H = 30 cm
D.O₀ = 1.17

Rendement d'élimination de la soude
 en fonction du débit, $H = 10\text{cm}$

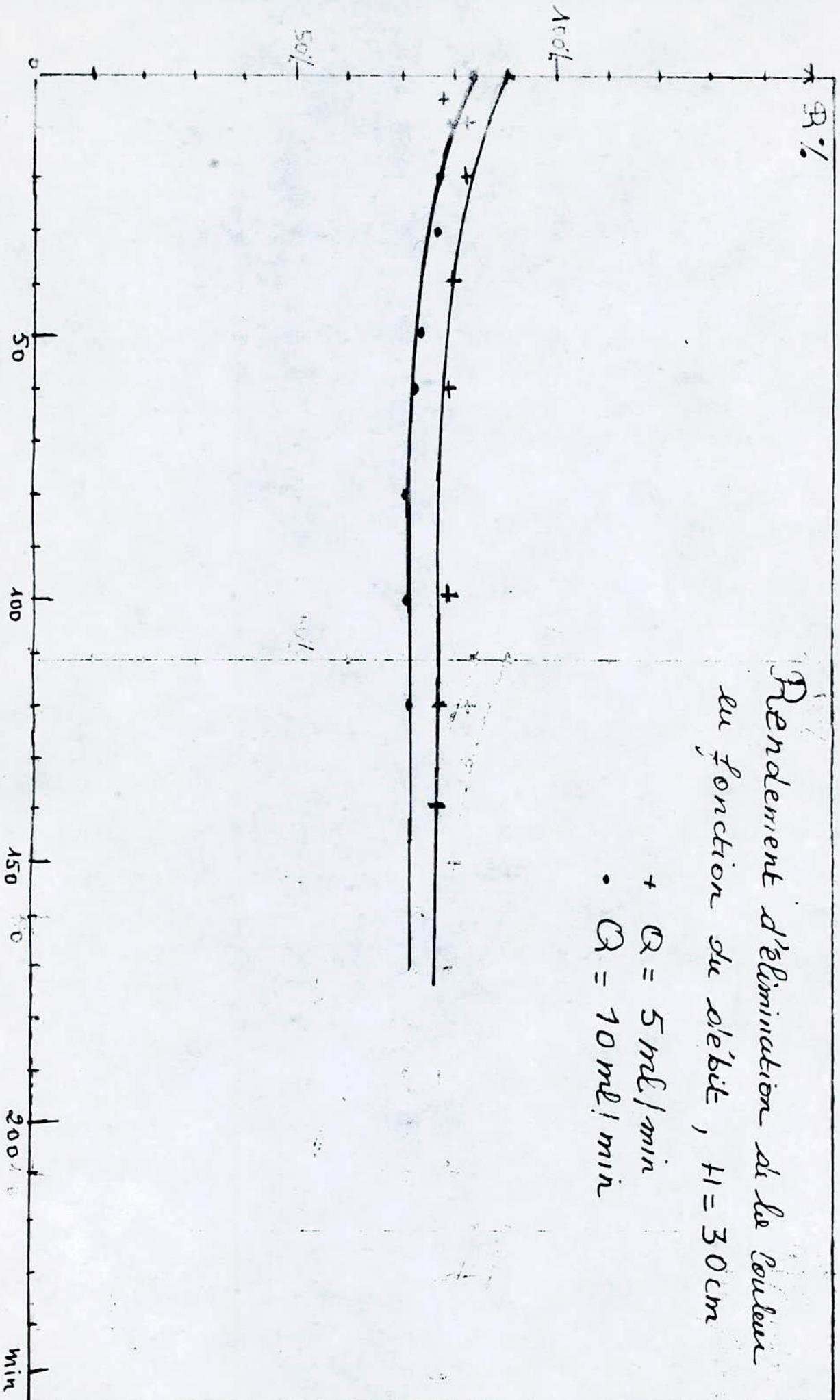
- + $Q = 5 \text{ ml/min}$
- $Q = 10 \text{ ml/min}$





Rendement d'élimination de la soude
en fonction du débit, $H = 30 \text{ cm}$

- + $Q = 5 \text{ ml/min}$
- $Q = 10 \text{ ml/min}$



5.INTERPRETATION DES RESULTATS:

Pour chaque hauteur de colonne de charbon et débit de l'eau à traiter, ou déterminer la capacité d'absorption du charbon celle-ci traduit la quantité de pollution éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination du charbon. On la calcule à partir de la formule suivante.

$$F = \frac{\int_{VP}^{VE} (C_0 - C_t) dv}{C_0 (VE - VP)}$$

F: capacité d'absorption du charbon.

C₀: concentration initiale de l'eau à traiter

C_t: concentration à l'instant t de l'eau traité

VE: volume d'épuisement

VP: volume de percée

On détermine aussi pour un temps t=50mn (pour lequel la DO atteint une valeur constante) l'efficacité de la décoloration de l'eau.

Les résultats obtenus sont résumés sur le tableau n°11:

hauteur (cm)	10		20		30	
	5	10	5	10	5	10
débit (ml/mn)	5	10	5	10	5	10
capacité d'absorption	0.62	0.41	0.72	0.80	0.79	0.78
% d'élimination de couleur *	50	24	73	72	80	75

* % d'élimination de couleur est donnée par: $\left(\frac{D_{0\infty} - D_0}{D_{0\infty}} \right) \times 100$

Nos resultats confirment bien la theorie, en effet, c'est pour la plus grande hauteur du lit de charbon et pour le plus faible debit de l'eau à traiter que nous avons obtenu le meilleur rendement d'elimination de la couleur et la meilleure capacité d'absorption de charbon. Nous avons en outre mesuré la DCO correspondante: DCO = 30mg/10z et DCO₀ = 1440mg/10z soit donc une reduction de 97.92%

Couplage des deux procedes:

Coagulation-floculation et absorption sur charbon actif:

Afin de reduire au maximum la pollution engendrée par les eaux residuaires d'ASMIDAL, nous avons tenté de coupler les deux procedes de traitement utilisés precedement:

-coagulation-floculation avec Fecl₃ = 350mg/l

-absorption sur charbon actif, hauteur de la colonne: 30cm, delit de l'eau = 5 ml/mn.

Les resultats obtenus sont resumés sur le tableau n° 12: DO₀ = 1.02

temps(mn)	00	10	20	30	40	60	100	120
DO	0.08	0.10	0.12	0.15	0.21	0.21	0.22	0.22
% d'elimination de la DO	97.10	90.19	88.02	85.29	79.41	79.41	78.43	78.43

Pour le couplage des deux procedes, le taux d'elimination de la couleur s'est montré très important. La DCO a atteint la valeur de 27.5 mg/10z, soit donc une reduction de 98%.

C'est pourquoi en fonction de tous ces resultats, nous recommandons afin de traiter les eaux residuales d'ASMIDAL, unité de Baraki, d'effectuer un traitement physico-chimique composé des deux procedes: coagulation-floculation suivie d'une absorption sur charbon actif.

VI. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS:

Notre travail comprend deux grandes parties:

1) Analyse des eaux résiduaires des fosses d'ASMIDAL (unité de Baraki)

2) Essai de traitement des eaux.

Les résultats de l'analyse de ces eaux ont permis de tirer les conclusions suivantes:

-DBO5, DCO et oxydabilité très élevées dépassant de loin les normes admises traduisent ainsi une forte teneur en matières organiques dont la plus grande partie n'est pas biodégradable ($DCO/DBO5 > 5$)

-Teneur élevée en MES qui contribuent à la turbidité des eaux.

A l'issue de ces résultats, nous proposons le traitement suivant.

1. Coagulation-floculation avec FeCl₃ = 350 mg/l

2. Absorption sur charbon actif en grain au niveau du laboratoire, les meilleurs résultats ont été obtenus pour

H = 30 cm : hauteur de la colonne d'absorption

Q = 5 ml/mn : débit de l'eau à traiter.

Nous obtenons ainsi:

% d'élimination de la DO = 97%

% d'élimination de la DCO = 98%

Il faut cependant noter que notre travail consistait à l'évaluation et au traitement de la pollution engendrée par les eaux résiduaires d'ASMIDAL. L'indisponibilité du matériel ne nous a pas permis de doser les pesticides avant et après traitement.

La chromatographie en phase gazeuse (avec détecteur à capture d'électrons) aurait pu lever cette incapacité. C'est pourquoi il faut dire que notre projet n'est en réalité qu'une partie d'un travail qui devrait comporter en plus:

- * une analyse qualitative et quantitative des pesticides contenus dans ces rejets avant et après traitement (par chromatographie)

- * des essais de toxicité sur des daphnies car ces eaux (sans ou avec traitement) sont rejetées dans un milieu récepteur naturel, il s'agit donc de savoir si ce dernier serait menacé par une pollution toxique qui se traduirait par la disparition de la faune et la flore aquatiques.

C'est seulement après ces analyses, que nous pouvons conclure quant à l'élimination des pesticides après le traitement proposé.



ANNEXES

1.DETERMINATION DES MES, MVS (17)

a)Principe:

L'eau est filtrée et le poids des matières retenues par le filtre est déterminée par pesée différentielle.

b)Methode par centrifugation:

L'eau est centrifugée à 4500 tours/mn pendant 15 mn.

Le culot est recueilli dans une capsule préalablement lavée,sechée et pesée.On rince les tubes à centrifuger par 3 fois avec une petite quantité d'eau .

On introduit les eaux de lavage avec le culot dans la capsule on sèche à 105°C jusqu'à masse constante,on porte ensuite la capsule à 600°C pendant 2h,on laisse refroidir et on pese jusqu'à poids constant.

c)Resultats

P1:poids de la capsule vide

P2:poids de la capsule pleine après sechage à 105°C

P3:poids de la capsule pleine après calanation à 600°C

V:volume d'eau traité (100ml)

$$M.E.S = (P_2 - P_1) \times \frac{1000}{V}$$

$$M.V.S = (P_2 - P_3) \times \frac{1000}{V}$$

2.DETERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE

(D.C.O)(19)

a)Principe:

En solution acide, le bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ exerce un effet oxydant sur presque toute les matières organiques ainsi que sur un certain nombre de composés inorganique.

Le degré d'oxydation depend de :

- * la nature et la concentration des substances organiques
- * la concentration de $K_2Cr_2O_7$ et de H_2SO_4
- * La température est le temps de réactions

Il faut donc respecter les conditions d'analyses.

La determination est toujours effectuée avec un excés de $K_2Cr_2O_7$.

Soit alors la réaction suivante:



L'excés des ions bichromates est titré avec une solution de fer feneux (Fe^{2+}) en employant la ferroïne comme indicateur d'oxydo-reduction.



b)Reactifs:

- eau distillée fraîchement préparée
- sulfate de mercure cristallisé
- solution sulfurique de sulfate d'argent
- solution de bichromate de potassium (0.25N)
- solution de sulfate de fer et d'ammonium(S.F.A)
(0.25N)
- Solution de ferroïne (1.485g de 1-10-phenanthroline
0.695g de sulfate de fer
100 ml eau distillée

c)Mode opératoire:

- introduire 20 ml d'échantillon si nécessaire dilué
(5ml de prise d'essai + 15ml d'eau distillée) dans un
tube à DCO
- ajouter une pincée de sulfate de mercure cristallisé
- agiter bien jusqu'à obtenir une solution homogène
- ajouter 10ml de solution bichromate de potassium
- ajouter 30ml de solution sulfurique de sulfate
d'argent
- chauffer pendant 2h à 145°C
- laisser refroidir jusqu'à température ambiante puis
le diluer avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un
volume de 150ml
- ajouter quelques gouttes de ferroïne et titrer avec
S.F.A. jusqu'à virage du bleu vert → rouge
violacé

d)Calcul:

La DCO est exprimée en mg d'oxygene par litre

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

V_0 : volume du SFA nécessaire à l'essai à blanc (ml)

V_1 : volume de SFA nécessaire au dosage (ml)

V : volume de la prise d'essai (ml)

T : titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium

e)Determination du titre de SFA:

Dans un bécher mettre 25ml de $K_2Cr_2O_7$ 0.25N et compléter à 250 ml d'eau distillée

Ajouter 75 ml de H_2SO_4 ($d = 1.84$) et laisser refroidir

Ajouter quelques gouttes de ferroïne et déterminer la quantité nécessaire de SFA pour obtenir le virage au rouge violacé

$$T = \frac{V \text{ } K_2Cr_2O_7 \text{ x } 0.25}{V \text{ S.F.A.}}$$

3.DETERMINATION DE L'OXYDABILITE (19)

a)Principe:

Elle fournit une appréciation de la teneur en matières organiques des eaux

Le $KMNO_4$ possède en solution acide neutre ou basique un effet oxydant sur beaucoup de matières organiques et sur un certain nombre de matières inorganiques.

La détermination de l'oxydabilité est réalisée avec un excès de $KMNO_4$: en effet en milieu acide l'ion MNO_4^- est réduit en ion de manganèse II MN^{2+}



L'excès de $KMNO_4$ est déterminé par titrage avec l'acide oxalique:



b)Réactifs:

- permanganate de potassium: $KMNO_4$ 0.01N
- acide oxalique: $H_2C_2O_4$ 0.01N
- acide sulfurique: H_2SO_4 $d = 1.27$

d)Mode opératoire:

Mettre 100ml d'échantillon dans un erlen. meyer, y ajouter 5ml d' H_2SO_4 et porter rapidement à ébullition ,on y ajoute alors sans attendre 15ml de $K_2Cr_2O_7$, la solution est portée à nouveau à ébullition si au cours de l'ébullition la couleur de la solution devient brunâtre ou s'il se produit une décoloration totale il faut refaire la détermination avec un échantillon dilué.

Après 10 mn d'ébullition on ajoute immédiatement 15 ml de solution d'acide oxalique et on titre avec une solution de KMNO_4

e)Calcul:

$$\text{oxydabilité} = \frac{(a-b) \times F \times 80}{V} \quad (\text{mg oz/l})$$

a:volume de KMNO_4 0.01 N en ml.

b:volume de KMNO_4 0.01 N en ml pour le témoin.

F:titre de la solution KMNO_4 0.01 N

V:volume de l'échantillon.

4.DETERMINATION DES MATIERES DECAUTABLES:

a)Principe:

Un certain volume d'eau (1l) est abandonné au repos pendant 2h

La quantité des matières decantées est déterminée par volumetrie.

b)Mode operatoire:

Verser un litre d'eau à analyser dans un cône IMHOFF maintenu verticalement à l'abri de la lumière et de la poussière.

Au bout de 45 mn donner deux ou trois mouvements brusques au cône pour détacher les matières qui y sont attachées.

Effectuer une première lecture après une heure de sedimentation puis une autre après une heure 30 mn .effectuer une dernière lecture après 2h.

c)Expression des resultats

Les resultats s'expriment en ml de matières decantées par litre d'eau.

6.DOSAGE DES CHLORURES (methode de MOhr) (6)

a)Principe:

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en presence de chromate de potassium.La fin de la reaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caracteristique du chromate d'argent.

b)Reactifs:

- dichromate de potassium à 10%
- nitrate d'argent 0.01N
- acide nitrique pur

c)Mode operatoire:

Introduire 100 ml d'eau à analyser préalablement filtrées dans un erlen meyer de 250ml.

Ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide nitrique pur et 3 gouttes de bichromate de potassium.

Verser alors au moyen d'une burette la solution de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte rougeatre qui doit persister 1 à 3 minutes .soit V le volume en ml de nitrate d'argent.

d)Calcul:

$$(Cl^-) = \frac{V \times N \times 35.5 \times 1000}{V_p}$$

v:volume de nitrate d'argent

V_p:volume de prise d'essai (100ml)

N:normalité du nitrate d'argent (0.01)

DETERMINATION DE LA DENSITE OPTIQUE:

Principe:

Il est basé sur la loi de Beer-Lamber; soit un faisceau mono chromatique d'intensité I_0 à l'entrée d'une cellule de longueur dl contenant une solution d'un constituant de concentration C absorbant à une certaine longueur d'onde

L'intensité du faisceau a diminué d'une quantité proportionnelle à l'épaisseur de la tranche, à la concentration de la substance absorbante et à l'intensité d'arrivée sur la tranche.

$$\text{soit } \frac{I_0}{I} = -K dl \quad (1)$$

I : intensité de la lumière

dl : épaisseur de la cellule

K : caractéristique de la substance

$$(1) \text{ donne après intégration } \text{Log} \frac{I_0}{I} = -K l \quad (2)$$

comme $K = E.C$ avec

C : concentration

E : coefficient d'extinction moléculaire

$$(2) \text{ s'écrit } \text{Log} \frac{I_0}{I} = K.dl = E C L = D.O$$

DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE MAXIMALE:

Chaque molécule ou groupement fonctionnel possède une bande d'absorption spécifique et comme nous ne connaissons pas la longueur d'onde maximale d'absorption de notre échantillon nous avons effectué des longueurs d'ondes et choisi celle pour laquelle l'absorption est maximale nous l'avons noté λ_{max}

Pour notre solution $\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm}$

CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF:

Humidite:

Le charbon de masse M_0 est mis à l'etuve à 110°C à secher jusqu'à masse constante M_1

L'humidite A donnée par la relation $H = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100$

Densite apparente:

Mettre une quantite de charbon actif correspondant à un volume V dans une éprouvette préalablement lavée et séchée veiller à avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette.

$d_{app} = \frac{\text{masse de l'échantillon}}{\text{volume qu'il occupe}} \text{ g/cm}^3$

Porosité:

C'est le rapport du volume du vide (V_1) sur le volume total (V_t)

On utilise une éprouvette de 10 ml que nous remplissons de charbon actif jusqu'à un volume de 2 ml de masse M_1 . Nous ajoutons du methanol jusqu'à un volume $V_t = 4 \text{ ml}$ (de masse M_2)

La porosite est alors:

$$E = \frac{V_1}{V_t} = \frac{\frac{M_2 - M_1}{\rho_{\text{methanol}}} - V_2}{V_t}$$

BIBLIOGRAPHIE.

1.M.TISSUT et F.SEVERIN

Les pesticides oui ou non ?, presse universitaire de
GRENOBLE (1979)

2.Grouped experts pluridisciplinaire OCDE

Pollution des eaux par les engrais et
pesticides, volume 2 (1986)

3.J.FOURNIER

Chimie des pesticides, edition culture et technique
(1988)

4.RAPPORTS d'ASMIDAL

(1990)

5.H.R.OLIVIER

Traite de biologie appliquée, edition Maloine S.A Paris

6.DEGREMOND

Memento technique de l'eau Degremond, 8eme edition
(1978)

7.F.RAMADE

Ecotoxicologie, edition Masson 2° (1979)

8.ACTA

Index phytosanitaire edition ACTA (France)(1985)

9. Association Française pour l'étude des eaux

Les micropolluants organiques dans les eaux superficielles continentales:

-Rapport n°1:les pesticides organophosphorés

-Rapport n°2:les pesticides organochlorés:edition AFCC (1981)

10.H.MARTIN et CR WORTHING

Pesticides Manual 4eme edition (1974)

11.ROUSSEL UCLAF

Documents Romain ville (France)

12.LOVANCHI F

Projet de fin d'études "methode d'analyses de la deltamethrine par C.L.H.P (1990)

13.BOUGUERRA

Les pesticides et le tiers monde la recherche (Avril 86)

14.POWERS

Pesticides industry wastes (p:388-407)

15.TARDAT,BAVDRY

Chimie des eaux

Le Griffon d'argile INC 1984

16.DESJARDIN

Le traitement des eaux

edition de l'ecole polytechnique de Montreal (88)

17.J.RODIER

Analyses des eaux,edition DUNOD (1988)

18.F.VALIRON

Gestion des eaux usées tome 2 edition des ponts et
chaussées (1989)

19.W.SCHNEIDER;W FRESSENWIS

Methodes pour l'analyse des eaux d'après l'office
Allemande de la cooperation technique SARL

20.ECKENFELDER

Gestion des eaux usées (urbaines et industrielles)
edition Lavoisier (1982)

21.R.THOMAZEAU

Stations d'epuration eaux potables,eaux usées edition
technique & documentation (1981)(Lavoisier)

22.J.BECHAC

Traitement des eaux usées edition EYROLLS (81)

23.Z.FERHATI

Elimination des phenols contenus dans l'eau par
absorption sur un lit de charbon actif.Projet de fin
d'etudes 1983, polytechnique d'Alger.

