

وزارة الجامعات
Ministère aux Universitaires

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

26x

DEPARTEMENT

GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE ET ANALYSE
DES RESIDUS D'ENCRES
DE LA B C A

Proposé par :
LA B.C.A

Etudié par :
F. HAMDACHE
F. HAMIMECHE

Dirigé par :
Pr. A. AMAMRIA

PROMOTION

J U I N N 1991

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

ربنا لا علم لنا إلا ما علمتنا
إنك أنت العليم الحكيم

صدق الله العظيم

الموضوع : دراسة وتحليل نفايات الحبر المستعمل في مطبعة البنك
المركزي الجزائري .

ملخص : يتخلف عننا هذا دراسة وتحليل نفايات الحبر الناتجة عن وحدة
الطبع بالبنك المركزي الجزائري ، وهذا التحليل ويري كيميائي
لحمض النفايات ومحاولة دراسة امكانية تحليلها بيولوجيا وكذا
دراسة "ليسيغيا" الناتجة عن تخزينها مبين أثر هذه النفايات
على البيئة

Sujet : Etude et analyse des résidus d'encre de la BCA .

Resumé : Notre travail consiste en une étude et analyse des
résidus d'encre engendrés par l'imprimerie de la Banque
centrale d'Algérie , et ce par analyse physico-chimique
de ces rejets , étude de leur biodégradabilité , et étude
des lixiviats résultant de leur mise en décharge , en
précisant leur impact sur l'environnement .

Subject : Study and analysis of ink wastes of BCA .

Summary : The aim of our work is to study and analyse ink wastes
generated by the Algerian central bank printing unit ,
and this is done by physico-chemical analysis of the
residues , study of their biodegradability , and study
of the "lixiviats" that result from their discharge ,
we point out their impact on environment .

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE POLYTECHNIQUE D'ALGER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

M E M O I R E D E F I N D ' E T U D E S

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

T H E M E

ETUDE ET ANALYSE DES RESIDUS D'ENCRES DE LA B.C.A

PRESENTE PAR :

Melle HAMIMECHE Fatima
Melle HAMDACHE Farida

PROMOTEUR :

Mr. A. AMAMRIA

SOUTENUE LE 08 JUILLET 1991 DEVANT LE JURY

Mr. NAKIB
Mr. KERBACHI
Mr. LOUNICI
Melle. KERBOUB

PRESIDENT
MEMBRE
MEMBRE
INVITEE

- Dédicaces -

À ma très chère mère

À mon père

À mes frères et ma sœur

À Nacer

À mes neveux et nièces

À mes belles-sœurs

À tous ceux que j'aime

Je dédie ce modeste travail

F. HAMIMECHE



Dédicaces

A mes chers parents

A mes frères et sœurs

A ma sœur, à mon beau
frère et leurs enfants

A Hanane

A Saliha et Bahia

A tous ceux que j'aime

Je dédie ce modeste travail

F. HAMDACHE



Avant de présenter ce mémoire qu'il nous soit permis de remercier vivement notre promoteur Mr. le Professeur A. AMAMRIA pour nous avoir prodigué d'utiles conseils, qu'il trouve ici notre profonde gratitude.

Nous remercions aussi Mme. L. KITOUS co-promotrice maitre assistante à l'E.N.P pour son aide.

Que les membres du jury trouvent ici, nos vifs remerciements pour bien vouloir juger ce travail.

Nous tenons à remercier également :

- . Mr. S. CHITOUR, professeur à l'ENP et Mr. A. GAID professeur à l'USTHB.
- . Mr. BOUATTOU et Mr. HADDOUCHE, cadres à l'EDIC et tout le personnel de DIPROCHIM avec qui nous avons eu de nombreuses discussions. Leurs conseils, leur aide précieuse, la confiance qu'ils nous ont témoigné nous incitent à leur adresser un remerciement tout particulier
- . Mr. BOURAHLA et Melle KERBOUB, cadres à la BCA pour leur compréhension et leur collaboration.
- . Mr. AKNOUCHE et GUEDDOUCHE pour leur contribution à l'élaboration de ce mémoire.
- . Melle L. FENNICHE, Mrs. M. BENHAMOU et N. MEBROUK pour leur aide et sympathie.

Enfin, nous exprimons toute notre reconnaissance et gratitude à toutes les personnes qui ont participé et se sont intéressées aussi bien de près ou de loin à ce travail

-°- ABREVIATIONS -°-

- D . C . O : Demande Chimique en Oxygène
- C . O . T : Carbone Organique Total
- K . G : Kilogramme
- H . S : Matière Sèche
- PO_4^{---} ; Phosphates
- CL : Chlorures
- N . T . K : Azote Total Kijeldahl
- ML : Millilitre
- D . O : Densité Optique
- D.B.O₅ : Demande Biologique en Oxygène pendant 5 j
- P . L . A : Aromatique polycycliques
- B . A . P : Benzo - A - Pyrène
-

-°- ANNEXES -°-

	<u>PAGE</u>
<u>ANNEXE N°1 /</u> Résidu sec - Résidu calciné	51
<u>ANNEXE N°2 //</u> Demande chimique en oxygène pour analyse des boues	52
<u>ANNEXE N°3 /</u> Demande chimique en oxygène pour analyse des eaux résiduaires	54
<u>ANNEXE N°4 /</u> Dosage du carbone organique total	56
<u>ANNEXE N°5 /</u> Dosage de l'azote KJELDAHL	58
<u>ANNEXE N°6 /</u> Dosage colorimétrique des ortho- phosphates	60
<u>ANNEXE N°7 /</u> Dosage des ions chlorures	61
<u>ANNEXE N°8 /</u> Dosage des huiles et des graisses	62
<u>ANNEXE N°9 /</u> Dosage des métaux par spectrométrie d'absorption atomique	63
<u>ANNEXE N°10 /</u> Dosage des métaux par spectrométrie d'émission plasma.	64

" Si les techniques et les industries parviennent
à un stade où elles maîtrisent leur propres
excès, on ne pourra plus rien leur reprocher "

" J. VAILLANT "

S O M M A I R E

=====

PARTIE THEORIQUE :

- I - INTRODUCTION .
- II - POSITION DU PROBLEME ET OBJET DE L'ETUDE
- III - PRESENTATION DE LA BANQUE CENTRALE
 - 1- Historique.
 - 2- Origine des résidus d'encres de l'imprimerie de la banque centrale.
 - 3- Nature et composition des résidus d'encres de l'imprimerie de la banque centrale.
- IV - GENERALITES SUR LES ENCRE S D'IMPRIMERIE .
 - 1- Définition
 - 2- Composition
 - 3- Les caractéristiques d'une encre d'imprimerie
 - 4- Classification des encres d'imprimerie.
 - 4-1 - Les encres grasses
 - 4-1.1 - Les encres typographiques
 - 4-1.2 - Les encres lithographiques
 - 4-1.3 - Les encres OFFSET
 - 4-2 - Les encres liquides
 - 4.2.1 - Les encres séri-graphiques
 - 4.2.2 - Les encres héliogravure
 - 4.2.3 - Les encres flexographiques
 - 5- Autres types d'encres.
- V - TOXICITE DES RESIDUS D'ENCRE S.
- VI - ELIMINATION DES RESIDUS D'ENCRE S.
- VII - LES SOLVANTS ET LEUR ACTION .
 - 1- Généralites
 - 2- Le trichloro-éthylène

PARTIE EXPERIMENTALE :

VIII - METHODOLOGIE D'ANALYSE.

- 1- Prélèvement et échantillonnage
- 2- Préparation des échantillons pour les analyses de laboratoire.
- 3- Paramètres analysés
 - Paramètres physico-chimiques
 - . Température
 - . PH
 - . Couleur
 - . Demande chimique en oxygène
 - . L'azote total KJELDAHL
 - . Huiles et graisses
 - . Carbone organique total
 - . Chlorures
 - . Les métaux lourds et le phosphore.
- 4- Test de lixiviation
 - 4-1 - Objet
 - 4-2 - Principe
 - 4-3 - Préparation du solvant d'extraction
 - 4-4 - Mode opératoire.
- 5- Test de biodégradabilité
 - 5-1 - Objet
 - 5-2 - Principe
 - 5-3 - Mode opératoire
- 6- Distillation
 - 6-1 - Appareillage
 - 6-2 - Calcul du rendement
 - 6-3 - Paramètres d'identification.

IX - RESULTATS D'ANALYSES ET INTERPRETATIONS.

- 1- Analyse physico-chimique
 - 1.1 - Résultats
 - 1.2 - Interprétations
 - 1.3 - Conclusion
- 2- Test de lixiviation

- 2.1 - Résultats
- 2.2 - Interprétations
- 2.3 - Conclusion.

3- Test de biodégradabilité

- 3.1 - Résultats
- 3.2 - Interprétations
- 3.3 - Conclusion.

4- Distillation

- 4.1 - Résultats
- 4.2 - Interpretations.

XI - CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS

A N N E X E S

BIBLIOGRAPHIE.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I
INTRODUCTION

I - INTRODUCTION

La dégradation progressive de la biosphère et les mesures que l'homme fait peser sur son milieu et par là sur son devenir, ont focalisé l'intérêt sur la nécessité de protéger et de comprendre.

En cette fin de XX^{ème} siècle, l'homme vient de découvrir que tout essai de prévision de son avenir devrait être précédé d'une modification de sa conception de la nature, montrant l'identité de l'eau, de l'air et du sol.

Cousteau expliquait en 1970, l'unité des pollutions "il n'y'a en fait qu'une pollution et elle peut être synonyme de mort" [1].

Quelque soit l'importance des problèmes de pollution qui se sont manifestés jusqu'à la seconde guerre mondiale, aucun d'entre eux n'a présenté le caractère angoissant que confèrent la technologie moderne et la croissance des dernières décennies aux émissions des foyers industriels et urbains, à l'accumulation des déchets, à la libération de substances nouvelles extraordinairement toxiques, dans l'air, l'eau et le sol.

A ces causes de pollution, viennent s'ajouter encore de nouvelles qui résultent en particulier du développement de l'industrie de chimie organique. In effet, extrayant, transformant, utilisant et combinant toutes sortes de matières premières, celle-ci ne crée malheureusement pas que des biens marchants, elle rejette aussi une variété infinie de déchets sous forme solide, liquide et pâteuse à la fois nocives, et peu biodégradables, sinon indestructibles c'est le cas des boues d'encres [2]

Ce sont donc ces problèmes de pollution qui ont conduit les hommes à adopter un langage commun "celui de l'absolue nécessité de protéger la biosphère".

Nous sommes donc contraints à une reconsidération de la nature, nous ne pouvons plus ignorer notre environnement. [1]

CHAPITRE II

POSITION DU PROBLEME

II - POSITION DU PROBLEME ET OBJET DE L'ETUDE

L'imprimerie de la banque centrale depuis sa mise en marche, engendre, par son activité, des déchets qui augmentent en quantité de jour en jour et qui deviennent aujourd'hui une charge lourde pour leur évacuation. Il s'agit de déchets d'encres d'imprimerie, ces déchets sont mis à la décharge publique de QUED-SEMAR, constituant ainsi une source de pollution, pour cela, nous sommes amenés à contribuer à l'analyse de ces résidus, pour ce faire :

- Nous envisageons d'une part de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des résidus d'encres rejetés par l'imprimerie.
- D'autre part, nous essayerons d'évaluer leur biodegradabilité et leur lixivibilité et enfin proposer un procédé de traitement de ces encres ou éventuellement un recyclage aussi bien du solvant que des encres.

CHAPITRE III

PRESENTATION DE LA BCA

1 - HISTORIQUE : 3

Au lendemain de l'indépendance, l'état Algérien entend recouvrer pleinement tous les attributs de sa souveraineté et notamment celui qui consiste à exercer son droit régulier d'émettre de la monnaie. A cet effet et dès le 1 Janvier 1963, un institut d'émission spécifiquement Algérien dénommé Banque Centrale d'Algérie est créé et reprend les prérogatives de la banque d'Algérie, celle-ci a en effet exercé le privilège de l'émission en Algérie de 1851 au 30 Juin 1962. Le processus de récupération de la souveraineté monétaire est renforcé par la suite par la création, le 10 Avril 1964 de l'unité ou atelier de frappe de la monnaie, cette réalisation place l'Algérie parmi les rares pays du tiers monde à fabriquer sa propre monnaie métallique, la mission principale de la Banque Centrale d'Algérie est de veiller au bon état de la monnaie, c'est pour ce faire qu'elle est placée à la tête du système bancaire.

L'imprimerie aujourd'hui n'est pas celle dont a hérité la banque centrale au lendemain de sa création, les vieilles machines ont cédé la place à d'autres plus performantes et d'une haute technologie, grâce à la photogravure, à la galvanoplastie et aux machines offset que possède l'imprimerie et la maîtrise de nouvelles techniques d'impression, le billet de banque Algérien a une grande valeur sur le plan esthétique et de l'art graphique d'ailleurs le travail au départ concerne les artistes peintres-Algériens, le plus illustré de tous est sans contexte feu ISSIAKHEN avec lequel l'imprimerie a travaillé durant de longues années.

La banque centrale comporte différents services :

- Service de la galvanoplastie
- Service de la gravure
- Service de la confection des timbres-postes, des timbres fiscaux, des passeports et des billets de banque, les diplômes de l'enseignement supérieur...etc..

Désormais la banque centrale ne dépendra de l'étranger que pendant un certain temps pour les flans (pièces métalliques non frappées) en attendant de trouver un sous-traitant national qui puisse garantir un certain alliage. 3

2 - ORIGINE DES RESIDUS DE LA B.C.A :

Les rejets d'encre de l'imprimerie de la banque centrale proviennent essentiellement :

- Du nettoyage des machines
- De l'excès d'encre au niveau des plaques d'impression.

3 - NATURE ET COMPOSITION DES RESIDUS :

Le residu de l'imprimerie est pâteux et huileux sa composition est la suivante :

- Diluant (odeur huile minérale).
- Siccatif en pâte.
- Pâte à imprimer (odeur huile minérale).
- Vernis alkyde.
- Résine dure, huile de lin, huile siccative, huiles minérales.

CHAPITRE IV /

GENERALITES SUR LES ENCRE
D'IMPRIMERIE

GENERALITES SUR LES ENCRE D'IMPRIMERIE

1 / DEFINITION :

L'encre d'imprimerie se présente sous formes d'un produit homogène. En réalité de nombreux éléments, de nature différente la composent, chaque élément a une fonction bien spécifique. Dans sa forme la plus simple, l'encre est constituée :

- D'un pigment et son constume.
- D'un véhicule [4]

2 / COMPOSITION :

En fonction de son application c.à.d du procédé d'impression, du type de machine, de la méthode de séchage adoptée, et des caractéristiques du support, la composition de l'encre sera différente. Une encre à 10 composants est un fait courant, cependant, on peut les ranger en 3 classes principales :

- Les pigments.
- Liants et vernis.
- Ajouts divers [5] [6]

Une encre comprend en général :

- Environ 40 à 90% en poids d'un solvant.
- " 1 à 10% " " pigment.
- " 0,5 à 30% " d'une résine soluble dans le solvant.
- " 0,05 à 10% " d'un anti-oxydant. [7]

2.1 - Les pigments :

Ce sont des substances solides généralement en poudre fine, pratiquement insolubles dans les milieux de suspension usuels, ils sont très fortement colorés pour développer leurs propriétés tinctoriales.

Les pigments peuvent être de 2 types :

- Pigments naturels obtenus directement par broyage tamisage.
- Pigments artificiels obtenus par réactions chimiques. [5] [7]

2. 1.1 - Leur rôle :

Le pigment doit communiquer à l'encre l'ensemble de ses propriétés "colorimétriques" c-à-d la puissance de couleur et sa fraîcheur. [8]

Le tableau N°1 donne une idée sur la grosseur des pigments existants.

PARTICULE PIGMENTAIRE	DIMENSION (μm)
Carbonate de calcium	0,5 - 5
Jaune organique	0,8 - 5
Rouge "	0,6 - 3
Violet "	0,5 - 3
Bleu de phtalocyanine	0,1 - 1
Oxyde de titane	0,2 - 1
Noir de carbone	

Tableau N°1 : Dimension de certains pigments rentrant dans la composition des encres.

2. 1.2 - Les propriétés chimiques des pigments :

Le fait que la " molécule ou particule élémentaire " soit colorée est dû à la présence dans celle-ci d'atomes dont les électrons sont capables d'absorber certaines longueurs d'onde de lumière incidente et donc de réfléchir la partie non absorbée de cette lumière [9]

Les pigments utilisés pour l'impression doivent résister à :

- L'eau
- Aux acides
- Aux alcalis
- Aux solvants organiques
- A la chaleur.

L'ensemble des pigments est classés dans un recueil nommé "color index" [8] [9]

2. 1.3 - La mise en oeuvre du pigment :

Cette opération se réalise généralement en 3 étapes élémentaires :

- Mouillage ou enrobage du pigment par le véhicule de l'encre.
- Eclatement et réduction de la taille des particules du pigment par pression / décompression.
- Broyage. [9]

2. 1.4 - Le choix du pigment :

Le choix du pigment s'effectue en fonction :

- De sa couleur.
- De ses caractéristiques développées dans l'encre.
- " " " économiques. [9]

2. 2 - Les vernis (véhicules) :

Le vernis est l'ossature de base du véhicule, il intervient pour environ 90 % en poids, il s'agit d'un composé liquide dans lequel sont dispersés les pigments.

La nature du vernis détermine les propriétés filmogènes, la vitesse de séchage, la dureté, la résistance et la brillance d'une encre [9] [10]

2. 2.1 - Le rôle du vernis :

Son rôle est de "véhiculer" l'encre de l'encrier jusqu'au support, et de lier entre elle les particules de pigment en formant un film coloré, possédant les propriétés désirées [9].

2. 2.2 - La constitution du vernis :

Le vernis se compose d'un liant qui est soit dissous dans un solvant organique, soit émulsionné ou dispersé dans l'eau pour être appliqué à l'état liquide sur un support et dont le nombre et la nature varient avec les conditions d'emploi et le type d'encre [11].

- Pour les encres grasses, on utilise comme liant des résines naturelles (à base de colophane) ou de synthèse, des huiles végétales (de lin, de soja, de bois), des huiles minérales tirées du charbon ou pétrole.
- Dans les encres liquides, le véhicule est un mélange de résines synthétiques, de plastifiants et de solvants volatils. [12]

2.3 - Les ajouts divers :

De nombreux ingrédients sont ajoutés en faible % (0 - 2%) en poids dans la composition d'une encre pour améliorer ou apporter des propriétés particulières. On peut les classer selon leurs propriétés.

. Les siccatis :

Ce sont des catalyseurs de séchage, ajoutés dans la proportion 1 à 5% destinés à accélérer le séchage qui peut s'effectuer selon la nature de l'encre par : pénétration, oxydation, évaporation, filtration, polymérisation etc.....

Les principaux siccatis sont des sels organo-solubles de :

- Cobalt (naphtenate ou octoate) qui favorise le séchage en surface.
- Manganèse, presque aussi actif que le précédent, qui favorise le séchage en surface et la polymérisation à coeur.
- Plomb, bien moins actif, qui favorise la polymérisation à coeur.

Un certain nombre de siccatis auxiliaires existent :

zirconium, zinc, cerium, calcium [5]

. Les anti-oxydants :

Ce sont des produits ajoutés aux encres pour les stabiliser et éviter leur durcissement (tels que : les cires de polyéthylène, silice, amidon) [10]

. Les plastifiants :

Ce sont des produits chimiques qui contrôlent la fluidité ou l'épaisseur d'une encre.

• Les agents tensio-actifs :

Ceux-ci sont destinés à modifier l'aptitude de l'encre au mouillage [8].

Il n'est pas concevable aujourd'hui de formuler une encre sans ces additifs.

Le tableau N° 2 : Résume les principaux composants (matières premières) entrant dans la formulation des encres.

PIGMENTS ET COLORANTS	L I A N T S		SOLVANTS	ADJUVANTS
	HUILES	RESINES		
Noir de carbone	Minérales	Dures principales	Alcool éthylique	Siccatifs
Blanc de titane	Lin décapé	Alkydes principales	Acétate d'éthyle	Cires
Bleu alcalis	Bois	Cétoniques	Acétate d'isopropyle	Agents anti-maculants
Jaune primaire	Diverses	Nitrocellulose	Alcool propylique	Plastifiants
Bleu "		Polyamides	(n + iso)	Adjuvants divers
Rouge "		Acryliques diverses	Acétate d'éthyglycol	
Poudres métalliques (chromate de plomb, sulfure de mercure)		Diverses	Solvesso	

TABLEAU N° 2 / Matières premières entrant dans la composition des encres d'imprimerie.

3 / LES CARACTERISTIQUES DE L'ENCRE :

La fonction principale de l'encre est de traduire sous forme de couleur, un message, seule l'observation minutieuse du domaine d'application permet de déterminer l'ensemble des caractéristiques que doit posséder l'encre d'imprimerie.

Toutefois, l'encre doit avoir :

- . Une résistance aux agents chimiques (acides, bases, beurre, savon, solvants celluloseux) apportées par le pigment et le véhicule.
- . Une résistance à l'abrasion , apportée par certains adjuvants de surface.
- . Une résistance aux procédés de pasteurisation et de stérilisation. [4] [13]

4 / CLASSIFICATION DES ENCRES :

L'imprimeur dispose d'une très grande variété d'encres répondant à ses multiples besoins. Leur formulation dépend des conditions d'emploi : procédé d'impression, nature du support, type et vitesse de la machine, mode de séchage. Ce sont là bien des facteurs qui ne simplifient pas le problème et expliquent la très large gamme des encres élaborées par les fabricants. [14]

On distingue 2 grandes catégories d'encres d'imprimerie :

- Les encres grasses.
- Les encres liquides ou à solvant.

4. 1 - Les encres grasses :

Ces encres ont une consistance plus ou moins pâteuse, leur véhicule est à base d'huiles végétales, d'huiles minérales et des résines (naturelles ou synthétiques ou les deux), cependant elles ne contiennent pas de solvants organiques. [5]

Parmi ces encres, on distingue :

4. 1.1 - Les encres typographiques :

Elles sont pâteuses, le véhicule est un vernis gras dérivé d'une huile végétale (lin, ricin, soja...) la plus utilisée étant l'huile de lin qui donne aux imprimés une odeur fade caractéristique.

Les pigments utilisés sont en général organique, plus rarement minéraux, ceux-ci sont finement broyés dans des vernis gras qui comprennent généralement :

- Soit une huile siccative ou une standolie, soit une résine glycérophtalique modifiée avec ces mêmes huiles, soit les deux.
- Une résine dure à point de fusion élevée qui peut être un ester de colophane modifiée, une résine abiétomaleique, ou une résine abiétoformophénolique.
- Les diluants de la formule qui sont des fractions pétrolières aliphatiques moyennes à faible teneur en produits aromatiques afin que l'encre n'attaque pas les organes en élastomères de la machine à imprimer.

La variété des genres de travaux typographiques nécessite l'emploi d'encres de qualités diverses :

- Encres pour journaux.
- Encres à labeur ordinaire.
- Encres pour vignettes. [8] [15]

4. 1.2 - Les encres lithographiques :

Ces encres sont fabriquées à l'aide d'un pigment très pur, de coloration accentuée et complètement insoluble dans l'eau tel que "noir de carbone".

L'huile de lin constitue l'essentiel du véhicule qui enrobe les pigments, d'autres matières grasses peuvent être ajoutées pour augmenter la répulsion pour l'eau. [5] [10]

4. 1.3 - Les encres offset :

Plusieurs compositions d'encres offset existent en général voisines de celle des encres typographiques, elles en diffèrent surtout par une concentration accrue de pigment, ces encres sont de grande viscosité. Parmi ces encres on distingue :

a) - Les encres "heat-set" :

Dans ces encres, l'association de 3 éléments est nécessaire :

- . Une résine dure
- . Un solvant
- . Un diluant

La résine dure appelée de cette façon parcequ'elle est solide à température ambiante est généralement une formophénolique modifiée. C'est le composé le plus important du vernis (30 à 50%), elle communique à l'encre surtout le brillant. Le solvant et le diluant sont des coupes pétrolières aliphatiques, des huiles végétales, des alcools lourds, des glycerophthaliques. Le rôle du diluant est d'ajuster la viscosité de l'encre et d'accélérer le séchage qui se fait dans ce cas par apport de chaleur. [16]

b) - Les encres "cold-set" :

Ces encres séchent par apport d'humidité celle-ci anime la précipitation de la résine du vernis. [10]

c) - Les encres "U-V" :

Elles sont appelées de cette façon car elles séchent sous rayonnement "ultra-violet". [8]

4. 2 - Les encres liquides ou à solvant :

Elles constituent un groupe très important. Contrairement aux encres grasses, le véhicule de ces encres ne contient pas d'huiles mais contient un pourcentage élevé de solvants volatils à température ambiante et qui ont pour but de solubiliser les résines synthétiques et plastifiants contenus dans ces encres. Leur viscosité est faible comparée à celle des encres grasses, en outre, ces encres sont livrées concentrées puis diluées au moment de l'emploi avec 40 à 100% de solvant, ce qui abaisse encore leur viscosité. [5]

Parmi ces encres, on distingue :

4. 2.1 - Les encres sérigraphiques :

Ces encres sont molles et s'apparentent davantage aux peintures glycerophtaliques, acryliques ou cellulosiques qu'aux autres encres. Elles sont généralement à base de solvants moins volatils que ceux des encres qui suivent et comportant des pigments particulièrement puissants.

Ces encres sont utilisées dans l'impression sur support autre que le papier. [7][8]

Exemple de composition d'une encre sérigraphique : [10]

Précipité de chaux	65 %
Whit spirit	14,8 %
Vernis	10 %
Standolie	5 - 6 %
Bleu de fer	3 - 5 %
Naphtenate	0,2 %

4. 2.2 - Les encres "héliogravure" :

Elles sont composées de pigments, insolubles dans le vernis, de résines telles que les dérivés de colophane, les résines d'hydro-carbure, les résines vinyliques, la nitrocellulose. Les pigments sont les mêmes que ceux utilisés dans les encres grasses. Tous ces éléments sont dissous dans un solvant tel que :

- Les essences (contenant jusqu'à 5% de produits aromatiques)

- Le trichloroéthylène, l'acétate d'éthyle.

L'alcool entre autres. [4][8]

Exemple de composition d'une encre "héliogravure" : [10]

Solvant	40 - 60 %
Liant solide	15 - 20 %
Pigments et colorants	7 - 20 %
Charges pigmentées	0 - 20 %
Cires, lubrifiants, plastifiants.	0 - 5 %

4. 2.3 - Les encres flexographiques :

Ces encres se distinguent des précédentes par la présence de colorants solubles dans le vernis au lieu de pigments insolubles. Leur formulation s'apparente à celle des encres "héliogravure" ; cependant la solubilité des colorants se limite à quelques familles de solvants (alcools, éthers de glycols, esters et cétones). Elles sont en général chères.. [5]

Exemple de composition d'une encre flexographiques : [17]

Léthol rubine	11%
Resine polyamide	12,0 %
Additifs	20%
Ethanol	35,0%
N-acetate de propyle	10,0%
N-propanol	30,0%

5 / AUTRES ENCREs :

5. 1 - Les encres flustrées :

Cette appellation désigne un mode particulier de fabrication des pigments. [14]

5. 2 - Les encres métalliques :

Elles permettent l'impression directe. Le pigment de ces encres est remplacé par de fines particules de métal qui donnent de l'éclat et de la brillance à la surface imprimée. On utilise habituellement des poudres métalliques à base d'aluminium, de bronze et de cuivre, la proportion de poudre est très élevée (30 à 60% du mélange pigment + vernis + diluant).

De plus en plus utilisées, ces encres permettent des effets décoratifs [10] [12]

5. 3 - Les encres spéciales :

5. 3.1 - Les encres invisibles ou de sécurité :

Les utilisations des encres invisibles vont de la protection des chèques à la surprise publicitaire.

Pour prévenir la falsification des chèques, des emballages de spécialité, on y fait des impressions d'encres qui deviendront visibles sous l'action d'un produit chimique, alcalin par exemple. [10]

5. 3.2 - Les encres magnétiques :

Ces encres sont de fabrication récente, elles sont formulées de telle sorte qu'elles répondent aux impulsions magnétiques d'un appareil électronique de lecture, celui-ci étant destiné à vérifier automatiquement l'authenticité des chèques et autres documents fiduciaires (billets de banque, passeports, lettres de crédit...etc) [14]

5. 3.3 - Les encres "écologiques" (pour impression des emballages alimentaires)

Il est formellement recommandable d'utiliser pour l'impression des emballages des produits alimentaires des encres dont les pigments sont pratiquement insolubles dans les corps gras.

L'évidence révèle que ces encres doivent être d'une innocuité absolue et ne puissent d'éteindre ni se décomposer par suite de différentes réactions chimiques de produits enveloppés. [5]

Le TABLEAU N° 3 donne les principales encres et leurs compositions :

%	ENCRES OFFSET				ENCRES LIQUIDES		
	JOURNAL	HEAT-SET	MACHINE FEUILLE	UV	HELIO	FLEXO	SERIGRA-PHIQUE
Pigment -(%) véhicule	15-20	15-20	15-20	15-20	10-20	10-20	5-10
Résine (%)	2-5	20-30	30		15-25	15-25	20-30
Alkyde/huile végétale (%)	2-5	5-15	20				
Mono. et polym- ères acryliques (%)				73			
Solvants et diluants (%)	67	30	25		40-50	40-50	45-55
Adjuvant (%)	1-3	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
Photo amorçeurs (%)				0-10			

TABLEAU N° 3 /

Pourcentage pondéral des divers composés d'encres.

CHAPITRE V /

TOXICITE DES RESIDUS D'ENCRES

TOXICITE DES RESIDUS D'ENCRE :

Les premières encres étaient des encres végétales c-à-d à base d'huiles végétales pouvant être facilement dégradables par voie biochimique. Seulement et pour des raisons économiques, les huiles minérales difficilement biodégradables se sont substituées depuis la seconde guerre mondiale aux huiles végétales [5] ; [18]

Les déchets d'encres à base d'huiles minérales sont désormais considérées comme toxiques cancérigènes, en effet tous les fabricants sont obligés d'indiquer sur les emballages de leurs encres la nature des huiles minérales qu'elles contiennent :

- Aromatiques (classe poison N° 3 avec dessus l'inscription "croix" de mort et cancérigène".
- Naphténiques (classe poison N°2 ; nocif et irritant)

Cette fraction (huile minérale) est riche en aromatiques, substances présumées nocives pour la santé des utilisateurs. Les aromatiques polycycliques (PCA) sont douteux. Certains scientifiques affirment que tous les PCA contenant de 3 à 5 noyaux benzeniques sont nocifs, tandis que d'autres chercheurs (la majorité) affirment que seul le benzo-A-pyrène (c-à-d un PCA à 5 noyaux benzeniques) serait cancérigène.

Une directive de la CEE, définit uniquement le risque cancérigène des résidus d'encre suivant la quantité du benzo-A-pyrène (B.A.P) présente dans l'huile. Ceci étant, les méthodes de mesure ne sont pas encore déterminées. [19]

Le tableau N° 4 Donne le seuil de toxicité des résidus d'encres.

QUANTITE DE B.A.P DANS L'HUILE	OBSERVATION
> 0,1%	Haut risque cancérigène
50 ppm - 0,1%	Cancérigène
< 50 ppm	Non cancérigène

TABLEAU N° 4 /

L'OSHA (occupational safety and health administration) dit en plus que ces huiles ne sont plus cancérogènes si elles ont subi les procédés de traitement suivant :

- 1 - Extraction par solvant des fractions huileuses.
- 2 - Fort traitement à l'acide sulfurique à 38 % de l'huile extraite dans le but de la neutraliser.
- 3 - Hydrogénation : il s'agit d'un traitement catalytique par l'hydrogène à température et pression élevées. La stabilité et la couleur de l'huile sont améliorées par l'hydrogénation des composés instables laquelle élimine le soufre et les hydrocarbures éthyléniques et alléniques ainsi que les dérivés aromatiques. [19] [20]

En plus de la toxicité des résidus d'encres due aux huiles minérales, une autre source de toxicité est à ne pas perdre de vue, qui est due aux métaux lourds (toxiques) qui entrent dans la composition des pigments et des siccatifs tels que : chrome, cobalt...etc.

CHAPITRE **MI** /

ELEMINATION DES RESIDUS D'ENCRES

Élimination des résidus d'encre :

Le procédé d'impression tend à travailler uniquement en milieu solvant de façon à s'affranchir des effluents aqueux moins bien contrôlables et très polluants.

Au cours du procédé d'impression, le solvant est régénéré et est réutilisé de nouveau dans le même procédé. Les résidus obtenus à l'état concentré (boues d'encre) sont post-traités à la vapeur d'eau.[21]

1 - L'incinération :

L'incinération est le procédé de destruction par excellence des résidus irrécupérables. Les boues d'encre sont incinérées dans un centre collectif.[22]

2 - La mise en décharge :

Les boues d'encre sont réceptionnées sur des sites de classe I dont le fond de décharge est imperméable.[21] Cette technique applicable aux boues toxiques condamne une surface de sol importante et comporte des risques de lixiviation par les eaux de ruissellement, pour cela, il est important de connaître la composition des déchets. C'est-à-dire de savoir les éléments solubles qui pourraient entraîner une pollution de l'eau souterraine et superficielle. Ceci est l'objet du test de lixiviation réalisé au laboratoire [23][24]

Le tableau N°5 résume les possibilités de valorisation ou d'élimination des déchets d'encre et déchets assimilables.

TABLEAU N° 5 /

Possibilités de valorisation ou d'élimination des déchets industriels
(déchets d'encre, et déchets assimilables. [21])

	PROVENANCE INDUSTRIELLE	POSSIBILITE DE VALORISATION	POSSIBILITES D'ELIMINATION
<p>Polymères</p> <p>1°) Peintures</p>	<ul style="list-style-type: none"> . Fabrication de peintures . Utilisation industrielle des peintures 	<ul style="list-style-type: none"> . Récupération de la phase solvant 	<ul style="list-style-type: none"> . Les boues de peintures solidifiées peuvent être admises en décharge de classe 1 . Les déchets liquides ou pâteux non pelletables sont incinérés dans les centres collectifs d'incinération.
<p>2°) Vernis</p>	<ul style="list-style-type: none"> . Fabrication . Utilisation 	/	<p>L'élimination s'effectue dans les mêmes conditions que celle des peintures</p>
<p>3°) Encre</p>	<ul style="list-style-type: none"> . Fabrication . Utilisation 		<p>Incinération en centre collectif</p>

TABLEAU N° 6 / Approche analytique du comportement des déchets d'encre en incineration (d'après J.M blanchard, A Navarros, J. Veron, LCPAE - INSA, 1980).

TYPE DE BOUES	FOURCHETTE DE VALEUR DES PARAMETRES	REMARQUES
<p>Déchets de peinture et déchets d'encres grasses.</p>	<p>re. résidu sec à 110°C : 50 à 70%</p> <p>Cendres (850°C) : 20 à 40%.</p> <p>P.C.I sur résidu à 110°C 4500 cal/g</p> <p>Toxiques = sur l'échantillon brut.</p> <p>Pb : de 0,1 à 1,6%</p> <p>Molybdène : 20 à 30 ppm.</p>	<p>-Prévention à prendre au niveau :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Des cendres - Du réfractaire - des fumées.

CHAPITRE VII

LES SOLVANTS ORGANIQUES ET
LEUR ACTION

VII - LES SOLVANTS ORGANIQUES ET LEUR ACTION :

1 - Généralités :

Un solvant est un composé chimique destiné à mettre en relation et en réaction divers solutés, il est destiné à être éliminé après la réaction.

L'imprimerie de la banque centrale utilise le trichloro-éthylène (CHCl_3) comme solvant dans l'application de ses encres.

2 - Le trichloro-éthylène :

Le trichloro-éthylène est un excellent solvant pour les raisons suivantes :

- Excellent pouvoir solvant
- Sécurité le trichloro-éthylène est ininflammable
- Facilement distillable.
- Il est non miscible à l'eau.

Ses caractéristiques physico-chimiques sont représentées dans le tableau N° 7.

PARAMETRE	VALEUR
Densité à 20°C	1,47 Kg/L
Point d'ébullition	87°C
Point de congélation	-86°C
Viscosité à 20°C	0,58 Cps
Indice de refraction à 20°C	1,4767

Du point de vue toxique, le trichloro-éthylène est un irritant cutané local, une exposition chronique peut perturber le métabolisme des protéines et des lipides. Le seuil de perception olfactive est de l'ordre de 275 mg/m³ [25] ; [26] ; [27]

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE VIII

METHODOLOGIE D'ANALYSE

1 - Prélevement et échantillonnage :

Vue que l'accès aux ateliers de l'imprimerie de la banque centrale était difficile, voire même impossible, nous n'avons pas pu faire les prélèvements d'échantillons nous même, pour cela, les prélèvements ont été réalisés par un personnel de l'imprimerie.

Un premier échantillon de résidus d'encre issu de la distillation utilisée pour la récupération et le recyclage du solvant utilisé (le trichloro-éthylène) a été prélevé du bac de stockage des déchets d'encre et mis dans un fût métallique.

Cet échantillon est destiné à être analysé.

Un deuxième échantillon a été prélevé du mélange encre-solvant avant qu'il ne passe en distillation dans le but de faire nous même la distillation à l'échelle laboratoire et calculer son rendement.

2 - Préparation des échantillons pour les analyses de laboratoire :

La plus part des analyses de laboratoire sont effectuées sur les déchets ou les résidus séchés et broyés, le broyage est effectué en plusieurs étapes, par exemple un premier broyage à 20 mm, puis un second broyage à moins de 0,5 mm.

Les échantillons séchés et broyés à moins de 0,5 mm sont appelés échantillons pour analyses [28.]

3 - Paramètres analysés :

Pour l'analyse des résidus d'encre (boues d'encre), nous avons suivi le programme d'analyse des boues résiduaires donné par "lassée" dans sa publication "analyse physico-chimique des boues" qui tient compte du :

- . PH
- . Température, odeur, couleur
- . Résidu sec à 110°C
- . Résidu calciné à 550°C

- . Matières volatiles sèches
- . Humidité
- . Demande chimique en oxygène
- . Carbone organique total
- . L'azote total KJELDAHL
- . Les chlorures
- . Les huiles et graisses.

Nous avons également analysé :

- . Le phosphore
- . Les métaux lourds

Dans le cas du dosage du phosphore et des métaux lourds, une minéralisation s'impose, le procédé de minéralisation ou de mise en solution est expliqué ci-dessous.

- Procédé de mise en solution :

Parmi les divers procédés de minéralisation qui existent dans la bibliographie, nous avons choisi la méthode la plus adaptée à nos moyens celle dite "attaque par HCl-HNO₃" sur boue calcinée avec NH₄ NO₃.

- 2 g de boue sont placés dans une capsule en silice, après rajout de 4 ml de nitrate d'ammonium à 10% et homogénéisation, nous les faisons sécher à 110°C.
- Ensuite, la capsule est placée dans un four la température est élevée progressivement pour atteindre 450°C en une heure environ.
- Nous reprenons le résidu de calcination par quelques ml d'eau et le transférons dans un becher, et procédons au rinçage de la capsule avec 2 fois 5 ml de HCl chaud, puis 2 fois 5 ml d'eau bouillante et nous transvasons dans le bêcher.
- Après rajout de 5 ml de HNO₃, le bêcher est couvert avec un verre de montre et est porté à douce ébullition pendant 10 mn, puis nous évaporons à sec.

- Nous reprenons le résidu par 20 ml de Hcl (2N) ; et chauffons jusqu'à ébullition, après filtration, nous recueillons le filtrat dans un ballon jaugé de 200 ml et lavons le bêcher et le filtre avec 10 ml de Hcl (2N) et 3 fois avec de l'eau bouillante.
- Nous laissons refroidir ; on amène au trait de jauge avec de l'eau distillée. [24.]

-Dosage du phosphore :

Il se trouve sous forme soluble dans les particules inorganiques ou dans les micro-organismes.

L'analyse nécessite une minéralisation, le phosphore est de cette façon sous forme d'orthophosphates. [29]

-Dosage des métaux lourds :

La détermination du pb , As, Zn, Cd est effectuée par spectroscopie ^{absorption} organique. Celle du Mn, Fe, Cu et Al est effectuée par spectroscopie d'émission à plasma.

4 - Test de lixiviation : test INSA :

4 . 1 - Objet :

Le présent protocole a pour objectif l'extraction des substances solubles contenues dans un déchet liquide ou pâteux.

L'extraction est réalisée par lixiviation et l'analyse des concentrations en substances toxiques solubles contenues dans le lixiviat permet de situer ces concentrations par rapport aux seuils fixés éventuellement par les arrêtés préfectoraux d'autorisation de décharges. [21]

4 . 2 - Principe :

Dissolution d'un ou de plusieurs constituants du matériau solide dans une solution (solution d'attaque), généralement à la suite d'une réaction chimique. [30] [31]

4 . 3 - Préparation du solvant d'extraction (solution d'attaque)

Le solvant est constitué par de l'eau distillée et saturée :

- En gaz carbonique provenant d'une bouteille de gaz comprimé, la saturation de l'eau est effectuée par barbotage du CO₂ dans l'eau durant 15 minutes, au moyen d'un tube diffuseur de façon à ce que toute la masse d'eau soit agitée.
- Puis en air dépoussiéré, et deshuilé selon la même méthode indiquée précédemment.
(longévité = 4 heures).

4.4 - Mode opératoire :

- 1ère extraction : peser exactement dans le pot d'extraction préalablement taré, environ 100 g de déchet brut à analyser dont la granulométrie est inférieure à 4 mm introduire un litre d'eau distillée saturée en CO₂ puis en air (solvant d'extraction), fermer le pot et s'assurer de son étanchéité, le placer sur l'appareil à agiter (agitation à rouleau ou à mouvement alternatif) et régler la vitesse d'agitation afin que le solide et le liquide soient en mouvement lent l'un par rapport à l'autre. Cette opération est menée dans un local dont la température restera comprise entre 18 et 25°C.

L'agitation est arrêtée après un temps égal ou supérieur à 15 heures. Après 30 mn de repos, procéder aux analyses du lixiviat (après filtration, on centrifugation de la phase liquide).

- 2e extraction : entrainer le résidu restant dans l'entonnoir filtrant à l'aide du solvant renouvelé (eau saturée en gaz carbonique et en air). Pratiquer une extraction analogue à la précédente.

- 3^e extraction : même mode opératoire que pour la 2^e extraction.

Au cours de ce test, nous avons recueilli 3 lixiviats (filtrats) correspondant aux trois extractions successives sur lesquels nous avons étudié les paramètres analytiques suivants :

- La température
- La conductivité
- Le pH
- La couleur et l'odeur
- La DCO
- La DBO₅
- La quantité lexiviée
- Les métaux lourds.

5 - Test de biodégradabilité :

5.1 - Objet :

Il s'agit d'appliquer une méthodes 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), dioxyde de carbone, d'eau et de produits minéraux. [32]

5.2 - Principe :

- Biodégradation des produits organiques par des micro-organismes aérobie.
- Mesure de la DCO
- Evaluation de la biodégradabilité.

5.3 - Mode opératoire :

Préparation du milieu d'épreuve :

Dissoudre dans l'eau distillée :

- | | |
|--|---------|
| - Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0,600 g |
| - Nitrate d'ammonium NH ₄ NO ₃ | 0,300 g |
| - Dihydrogenophosphate de potassium
KH ₂ PO ₄ | 0,600 g |
| - Hydrogenophosphate de sodium Na ₂ HPO ₄ , 12H ₂ O | 4,000 g |
| - Sulfate de magnésium MgSO ₄ , 7H ₂ O | 0,100 g |
| - Chlorure de calcium CaCl ₂ , 2H ₂ O | 0,100 g |
| - Extrait de levure | 0,01 g |

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

- Sulfate de fer (II) $\text{Fe SO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$	0,100 g
- Sulfate de manganèse $\text{Mn SO}_4, \text{H}_2\text{O}$	0,100 g
- Tetraborate de sodium $\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$	0,025 g
- Nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	0,025 g
- Chlorure de cuivre (II) $\text{Cu Cl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	0,025 g
- Chlorure de Zin Zn cl_2	0,025 g
- Metovanadate d'ammonium NH_4VO_3	0,010 g
- Eau distillée	100 ml

Compléter le tout au volume de 2 litres.

. Préparation de l'inoculum :

Nous avons prélevé des boues du bassin d'aération de la station d'épuration des eaux usées de Baraki. Ce prélèvement est utilisé dans un délai de 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.

. Préparation de l'échantillon :

La boue d'encre étant insoluble dans l'eau, pour faciliter l'attaque, si elle a lieu, nous avons été obligés de la solubiliser dans un solvant organique de faible DCO (chloroforme) dans les proportions suivantes :

40 g de boues d'encre + 200 ml de chloroforme.

Nous avons ensuite réparti notre échantillon dans des erlens contenant respectivement :

Erlen 1 : 40g de boues d'encres + 200 ml de chloroforme + 100 ml d'inoculum.

Erlen 2 : 40g de boues d'encres + 200 ml de chloroforme + 100 ml d'inoculum.

Erlen 3 : 695 ml du milieu d'épreuve + 100 ml d'inoculum.

Nous avons placé les erlens 1,2 et3 en aération durant toute la durée de l'essai.

Nous avons prélevé 1 ml de chaque erlen, et nous avons effectué la mesure de la DCO aux temps $t = 2^h$,

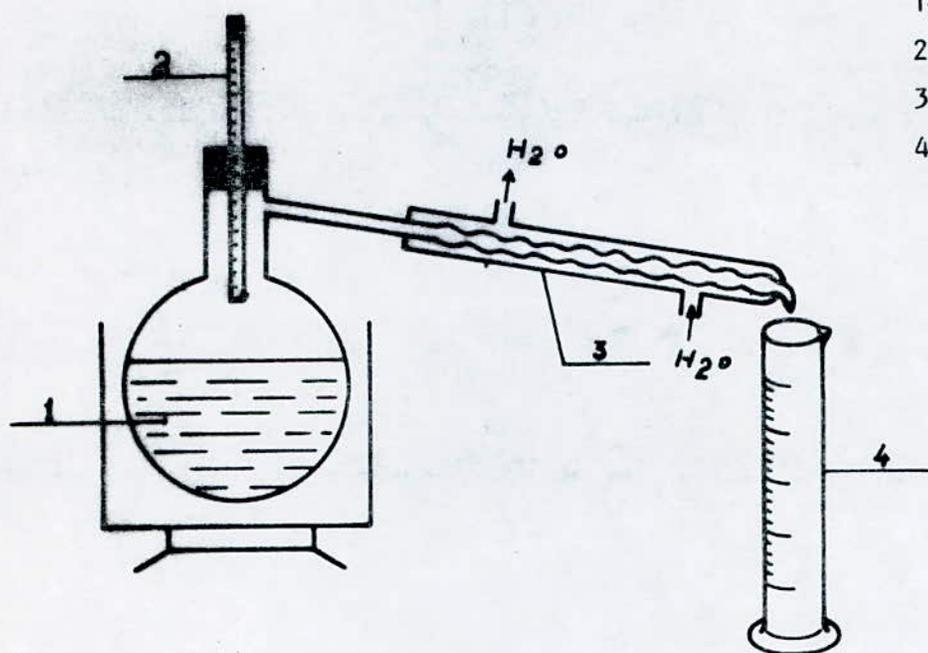
$t = 4^h$, $t = 6^h$, $t = 25^h$, $t = 28^h$, $t = 46^h$.

Nous avons arrêté l'essai au temps $t = 46^h$ (3e jour).

6 - Distillation simple :

A partir d'un échantillon liquide (encre + trichloroéthylène), nous avons effectué une distillation simple dans le but de récupérer le trichloroéthylène et par suite le rendement de cette récupération.

6.1 - Appareillage :



- 1- Encre + solvant
- 2- Thermomètre
- 3- Réfrigérant
- 4- Eprouvette graduée

6.2 - Calcul du rendement :

Nous faisons le calcul du rendement par la méthode (directe) des rapports de poids, le rendement est donc déterminé comme suit [32] :

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

6.3 - Paramètre d'identification :

Afin de déterminer les caractéristiques du solvant récupéré par distillation simple, nous avons effectué :

- La mesure de la densité
- La mesure de l'indice de réfraction.

CHAPITRE IX

RESULTATS D'ANALYSES ET INTERPRETATIONS

1 - Analyse physico-chimique :

1.1 - Résultats expérimentaux :

Les résultats d'analyse physico-chimique figurent dans les tableaux IX - 1 et IX - 2.

TABLEAU IX-1 / Résultats de l'analyse physico-chimique du résidu d'encres.

PARAMETRE	1e ESSAI	2é ESSAI	3e ESSAI	MOYENNE
TEMPERATURE (°C)	14	14		14
PH	7,4	7,3		7,35
ODEUR	de peinture à l'huile			
COULEUR	Verte			
RESIDU SEC A 110°C (%)	40,21	42,80	41,02	41,34
RESIDU CALCINE à 550°C (%)	97,97	97,30	96,77	97,35
HUMIDITE (%)	59,79	57,20	58,98	58,65
MATIERES VOLATILES (%)	2,03	2,70	3,23	2,66
N.T.K (mg N/kg M.S)	5507,67	6376,51	5758,52	5880,90
M.O/N	0,009	0,01	0,013	0,01
DCO (soluble) (mg O ₂ / kg)	940,00	1317,00	-	1128,50
Pou (mgP/kg M.S)	266,10	314,46	-	290,30
Cl ⁻ (mg ct/kg M.S)	386,43	289,82	-	338,12
C.O.T (mg de C)	17,84	15,52	16,48	16,61
HUILES ET GRAISSES (% M.S)	35,37	41,26	-	38,31

- Après avoir effectué une mise en solution de la boue d'encre (voir le procédé dans le chapitre VIII, paragraphe 3-2). Le dosage des métaux a donné les résultats indiqués dans le tableau IX - 2 .

TABLEAU IX - 2 / Résultat de l'analyse physico-chimique dosage des métaux lourds.

ELEMENT	VALEUR
ZINC (mg/kg M.S)	401,60
ARSENIC (mg/kg M.S)	387,00
PLOMB (mg/kg M.S)	48,40
MANGANESE "	246,73
CADMIUM "	4,80
FER "	931,30
CUIVRE "	648,28
ALUMINIUM "	377,36
COBALT	< 11,61

1.2 - Interprétations des résultats :

Toutes les analyses effectuées donnent des renseignements sur la nature et l'importance de la pollution engendrée par l'imprimerie de la banque centrale.

La synthèse des données obtenues par le travail d'analyse permet d'avoir une première idée sur les techniques d'élimination ou de valorisation envisageables.

- Odeur :

Nous sentons l'odeur du trichloroéthylène, solvant utilisé au cours du procédé d'impression qui est la plus dominante.

- Couleur :

La couleur du résidu d'encre varie continuellement selon le type et le nombre de billets imprimés par jour.

L'échantillon sur lequel nous avons effectué nos analyses est de couleur verte, caractéristique du chrome.

- Température :

La température étant de l'ordre de 14°C, elle ne présente donc pas de caractère polluant.

- PH :

Du fait de la non solubilité du résidu d'encre dans l'eau, la valeur du PH trouvée ne peut pas donner d'informations exactes sur le caractère basique ou acide du résidu.

- Matière organique et matières volatiles :

La teneur en matières organiques volatiles des boues résiduaires trouvées se caractérisent par leur très faible valeur, de l'ordre de 3% de la masse de la boue, alors qu'en général, elle est de 40 à 80% des boues résiduaires urbaines, cette faible valeur s'explique par le caractère quasi-industriel des effluents et ceci confère aux boues un caractère minéral et exclu ainsi la possibilité d'épandage agricole.

- Humidité :

La valeur trouvée indique que les boues d'encres sont assez humides, puisque le taux d'humidité dépasse 50%.

- Demande chimique en oxygène :

La DCO trouvée n'est pas représentative, en effet elle ne représente qu'une partie de la DCO totale car la boue d'encre n'a pas été totalement oxydée (persistance des grains d'encres à la fin de l'oxydation expliquant la présence de matière non oxydables).

- L'azote total KJELDAHL :

La valeur trouvée indique que ces boues sont peu riches en azote, celui-ci provient des ^{produit} utilisés dans la fabrication des pigments et des liants.

- Le phosphore :

La quantité d'ortho-phosphates observée montrent que ces boues sont pauvres en phosphore.

- Les huiles et graisses :

Le résidu d'encre contient un % élevé des huiles et 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 biodégradables. 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. [32]

- Les chlorures :

Les chlorures se trouvent en faible quantité des boues d'encres rejetées.

- Les métaux lourds :

Les valeurs trouvées pour tous les métaux ne dépassent pas les normes, mais elles se rapprochent, mais leur non biodegradabilité et leur accumulation dans la nature peut provoquer une contamination du milieu récepteur et par la suite des nappes souterraines.

1.3 - Conclusion :

La pollution engendrée par l'imprimerie de la banque centrale est caractérisée par un volume assez important des boues d'encre résiduaire, contenant une grande proportion de matières non oxydables, en majorité des matières minérales, et certains métaux toxiques présentant un danger pour l'environnement.

2 - Test de lixiviation :

2.1 - Résultats expérimentaux :

Pour exprimer les résultats d'analyse du test de lixiviation il faut ramener le contenu des trois extractions du déchet à 1 Kg de déchet brut.

Par exemple, le dosage de la substance A a conduit, après les extractions 1, 2 et 3 respectivement aux mesures de concentration a_1 , a_2 et a_3 , exprimées en mg de substance A par litre de solvant.

La concentration en espèce soluble A dans le déchet brut est alors : $[A] = 10 (a_1 + a_2 + a_3)$ en mg/kg.

Le rapport 10 exprime la proportion entre la quantité de déchet brut et la quantité de solvant utilisée pour l'extraction (100g de déchet pour 1 litre d'eau saturée en CO_2 et en air).

Nous avons préparé 3 solvants d'extraction (eau distillée saturée en CO_2 et en air) correspondant aux 3 extractions. Et pour chaque solvant, nous mesurons la température, le pH et la conductivité.

Les caractéristiques de chaque solvant sont indiquées dans les tableaux IX 3-a), IX 4-a) et IX 5-a).

Après avoir suivi le mode opératoire du test de lixiviation (voir chapitre VIII, page 27) nous avons effectué quelques dosages sur le lixiviat obtenu les résultats de l'analyse physico-chimique des 3 extractions sont regroupés respectivement dans les tableaux IX 3-b), IX 4-b) et IX 5-b).

De même, nous avons fait le dosage de quelques métaux lourds sur les 3 lixiviats (filtrats) et les résultats de ce dosage sont regroupés dans le tableaux IX 6.

TABLEAU IX 3 - a /

Caractéristiques de la solution d'attaque préparée appelée solvant d'extraction (eau distillée saturée en CO_2 et en air).

PARAMETRE	VALEUR
TEMPERATURE ($^{\circ}\text{C}$)	17,60
PH	4,50
CONDUCTIVITE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	81,00

TABLEAU IX 3 - b/ Résultats de l'analyse physico-chimique du lixiviat d'encre de la 1ere extraction (filtrat).

PARAMETRE	1er ESSAI	2e ESSAI	MOYENNE
ODEUR	Légère		
COULEUR	Vert clair		
TEMPERATURE (°C)	17,00	17,00	17,00
PH	7,80	7,90	7,85
CONDUCTIVITE (µs/cm)	490	-	490
DBO ₅ (mg O ₂ /l)	0	0	0,00
DCO (mg O ₂ /l)	219,00	252,40	235,70
QUANTITE (g/l) lixiviée	26,70	-	26,70

TABLEAU IX 4 - a / Caractéristiques du solvant d'extraction renouvelé (eau saturée en CO₂ et en air préparée pour la 2è extraction).

PARAMETRE	VALEUR
TEMPERATURE (°C)	17,50
PH	4,70
CONDUCTIVITE (µs/cm)	66,00

TABLEAU IX 4 - b / Résultats de l'analyse physico-chimique du 2e lixiviat d'encre (correspondant à la 2e extraction).

PARAMETRE	1er ESSAI	2e ESSAI	MOYENNE
ODEUR	a disparu		-
COULEUR	Vert clair		
TEMPERATURE (°C)	17,50	-	17,50
PH	7,10	7,20	7,15
CONDUCTIVITE (µs/cm)	320	-	320
DBO ₅ (mg O ₂ /l)	0	0	0,00
DCO (mg O ₂ /l)	71,20	58,52	64,86
QUANTITE (g/l) LIXIVIEE	4,00	-	4,00

TABLEAU IX 5 - a /

Caractéristiques du solvant d'extraction renouvelé
(eau saturée en CO₂ et en air préparée pour la 3e
extraction).

PARAMETRE	VALEUR
TEMPERATURE (°C)	16,50
PH	4,00
CONDUCTIVITE (μs/cm)	44,00

TABLEAU IX 5 - b /

Résultats de l'analyse physico-chimique du
3e lixiviat d'encre (correspondant à la 3e
extraction).

PARAMETRE	1er ESSAI	2e ESSAI	MOYENNE
ODEUR	a disparu		
COULEUR	Vert clair		
TEMPERATURE (°C)	17,50	-	17,50
PH	7,30	7,30	7,30
CONDUCTIVITE (μs/cm)	230	-	230
DBO ₅ (mg O ₂ /l)	0,00	0,00	0,00
DCO (mg O ₂ /l)	358,50	295,40	326,95
QUANTITE (g/l) LIXIVIEE	0,74	-	0,74

TABLEAU IX 6/ Dosage des métaux lourds présents dans les 3 lixiviats.

ELEMENT	CONCENTRATION DU 1er LIXIVIAT (mg/l)	CONCENTRATION DU 2e LIXIVIAT (mg/l)	CONCENTRATIO. DU 2e LIXIVIAT (mg/l)	QUANTITE TOTALE EXTRAITE PAR KG DE DECHET BRUT (mg/kg)
PLOMB	0,00	0,00	0,00	0,00
ZINC	1,20	0,20	0,10	1,50
CADMIUM	0,11	0,90	0,10	1,11
MANGANESE	< 0,027	< 0,027	< 0,027	< 0,27
FER	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,5
CUIVRE	0,20	2,53	2,02	4,75
ALUMINIUM	1,02	0,59	1,36	2,97
MAGNESIUM	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,05
COBALT	< 0,048	< 0,048	< 0,048	< 0,48

2.2 - Interprétations :

Nous allons procéder à l'interprétation de chacun des paramètres vus précédemment :

- Odeur : De la 1ère extraction à la 3è extraction, il y a eu disparition de la légère **odeur**.
- Couleur :
La couleur du lixiviat persiste au cours des trois extractions, cette couleur verte provient de la coloration du résidu d'encre initial (due à la présence de colorants et pigment), la présence de cette couleur peut induire une pollution coloration des eaux souterraines.
- Température :
La valeur trouvée est conforme aux normes.
- PH. :
La valeur trouvée dans les 3 lixiviats est neutre ce qui est conforme aux normes.
- Conductivité :
Les valeurs trouvées pour les 3 lixiviats vont de 230 à 490 $\mu\text{S}/\text{cm}$ représentant ainsi une faible minéralisation.
Selon les normes françaises, une conductivité dépassant 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indique une minéralisation élevée.
- DBO₅ :
La valeur nulle de la DBO₅ indique l'absence totale de matières organiques biodégradables dans les 3 lixiviats.
- DCO :
Les valeurs trouvées représentent seulement les matières oxydables (organiques et minérales) non biodégradables.
- Quantité lixiviée :
La quantité globale lixiviée étant de 314,4 g/Kg. Ce qui représente une forte lixiviation.

- Métaux lourds :

Les résultats obtenus pour le Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Mn,etc indiquent qu'il y a eu entrainement de ces éléments en faible concentration.

2.3 - Conclusion :

D'après ces résultats, la mise en décharge des boues d'encres ne semble pas provoquer un entrainement de polluants préoccupants à court terme. Le problème se posera plutôt à long terme. En effet ces lixiviats peuvent entrainer une dégradation lente et insidieuse des nappes souterraines, d'autant plus que les tests de laboratoire ne peuvent prendre en compte que les phénomènes intervenant à court terme (négligence des phénomènes d'évolution biologique) et présentent une difficulté dans la simulation des conditions réelles d'une décharge (percolation en continu, évolution thermique...).

3 - Test de biodégradabilité :

3.1 - Mesure de la DCO :

Les résultats de la mesure de la DCO au cours de l'essai de biogradabilité dont le mode opératoire a été défini au chapitre VIII paragraphe 5 sont résumés dans le tableau IX.7.

TABLEAU IX 7 / Résultats de la mesure de DCO au cours du test de biodegradabilité.

<u>DCO(mg/l)</u> TEMPS/H	ERLEN 1	ERLEN 2	ERLEN 3
0	-		628,0
2	39831,0		540,0
4	54575,0	39525,0	509,0
6	-		-
25	-		462,0
28	82871,0		630,0
46	26887,0		-

Nous avons arrêté le test de biodégradabilité au temps $t = 3$ jours à cause du phénomène d'évaporation du solvant (chloroforme). En effet au 3e jour, l'échantillon est devenu lourd et nous n'arrivions plus à faire des prélèvements.

3. 1- Interprétations :

Dans l'erlen 3, nous remarquons une diminution de la DCO pendant les premières temps traduisant une consommation des oligo-éléments par les micro-organismes. (voir Figure IX 2)

Pour les erlens 1 et 2, nous avons relevé des valeurs de DCO élevées et non reproductibles, la courbe de la variation de la DCO pour l'erlen 1 est représentée sur la figure IX.1.

L'incohérence des résultats d'analyse de la DCO pour les erlens 1 et 2 a rendu l'interprétation pratiquement difficile, néanmoins nous assimilerons les écarts observés :

- . Conditions de manipulation.
- . La méconnaissance de l'action du chloro-forme sur les micro-organismes.
- . La faible charge organique de l'échantillon (3% en matières organiques).
- . La complexité du mélange (solvant + encre) à dégrader, contenant des chaînes aromatiques difficilement biodégradables, des pigments et colorants considérés comme étant des agents bactericides, et des huiles minérales toxiques et non biodégradables.

Suite à cette idée, le traitement biologique des boues d'encres est à éliminer du fait de la non solubilité des boues d'encres, en effet au contact de l'eau, ces boues se compactent (forment une seule masse), et peuvent de ce fait perturber le bon déroulement du procédé biologique.

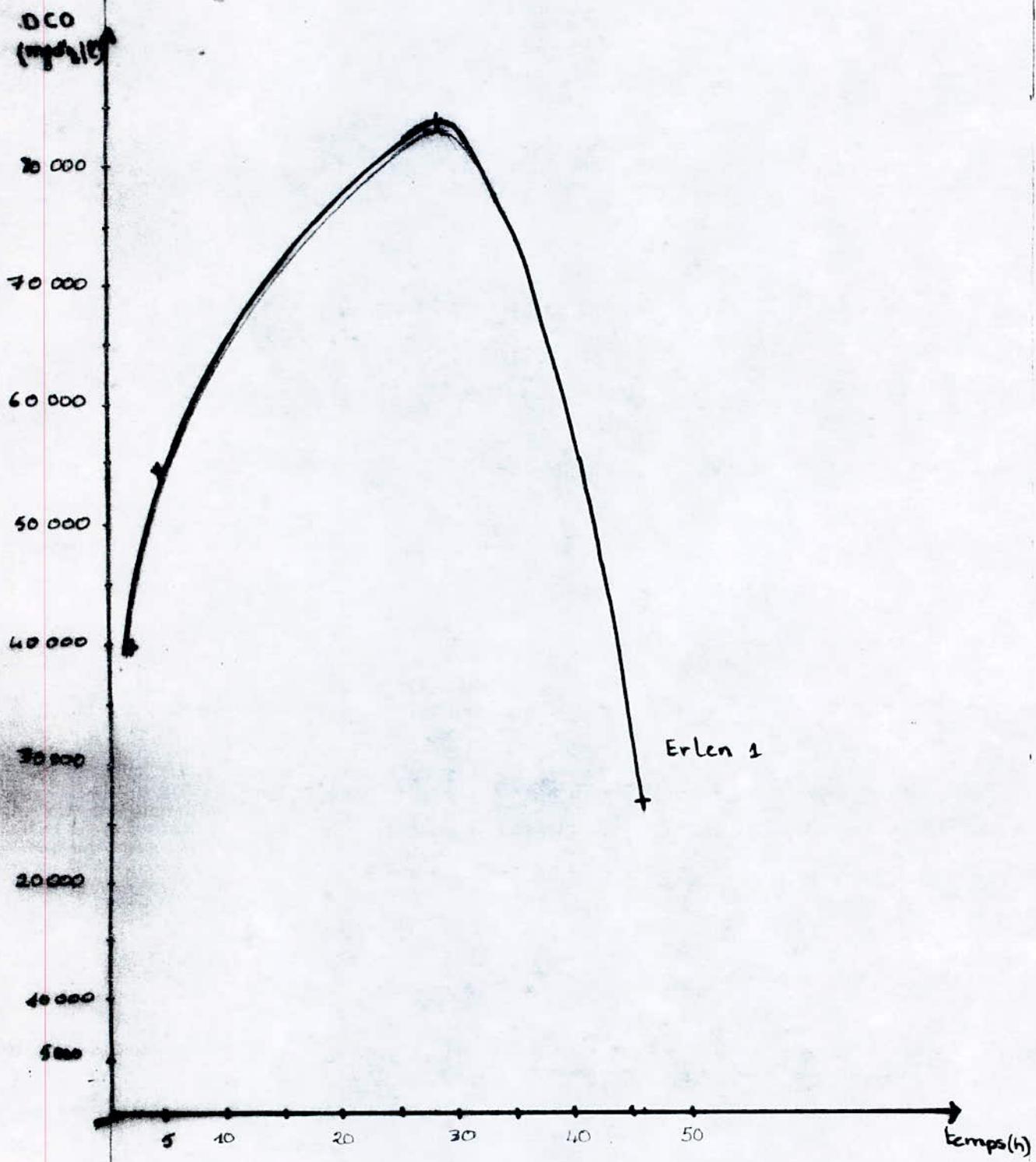


Figure 1: variation de la DCO au cours du test de biodégradabilité. (échantillon)

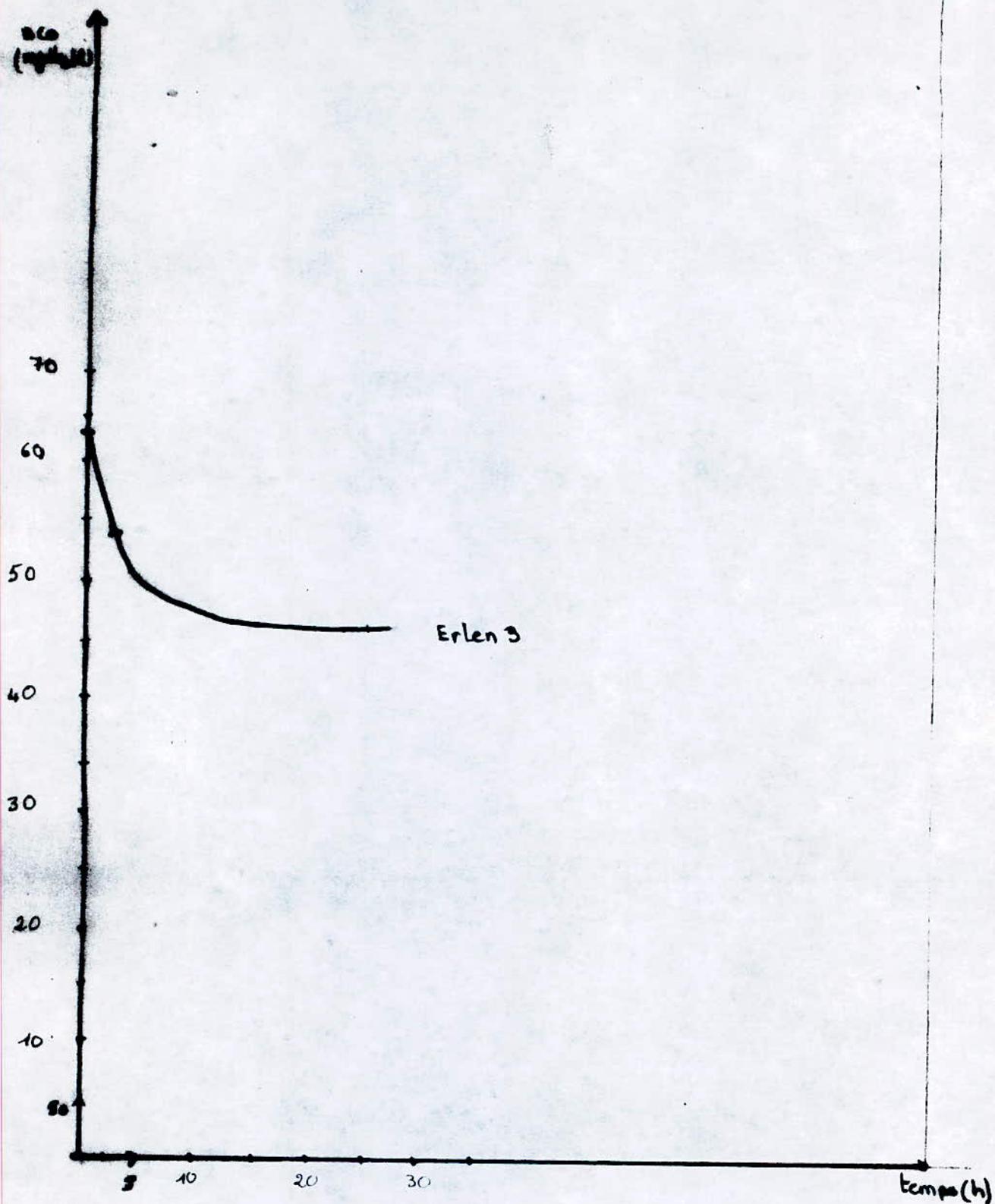


Figure IX.2 : Evolution de la DO au cours du test de biodégradabilité (Témoin).

Mais pour mieux mettre au évidence le phénomène de biodégradation ou non des boues d'encre, nous proposerons un autre essai que nous n'avons pas pu réaliser faute de temps, cet essai consiste à : prendre un tube percé, rempli de boues d'encre, on l'immèrge dans un bassin contenant des boues biologiques, l'évaluation de la biodégradabilité se fait par pesé du tube au cours du temps.

4 - Distillation :

4. 1 - Résultats :

Les résultats de la distillation figurent dans le tableau IX . 7.

TABLEAU IX.7 /: Résultats expérimentaux de la distillation.

PARAMETRE	VALEUR
PJ (°C)	85°C
PF (°C)	87°C
RENDEMENT (%)	72
PERTES (%)	12
INDICE DE REFECTION	1,4778
DENSITE A 20°C	1,4812

4 - DISTILLATION

4-1 Résultats :

La distillation effectuée à l'échelle laboratoire a donné les résultats figurant dans le tableau

Tableau : Résultats de la distillation

Paramètre	Valeur
PI (°C)	85
PF (°C)	87
rendement (%)	72
pertes (%)	12
indice de réfraction à 20 °C	1.4778
densité à 20 °C	1.4812

4-2 Interprétation :

Les résultats obtenus pour chacun des paramètres d'identification montrent que le solvant récupéré (le trichloroéthylène) peut être recyclé et réutilisé dans le même procédé d'impression .

REMARQUE :

Pour compléter notre analyse , nous avons effectué une extraction de la matière organique par des solvants organiques (hexane , chloroforme , trichloroéthylène , tétrachlorure de carbone) en vue d'une analyse quantitative par chromatographie en phase gazeuse (CPG) , mais la méconnaissance des conditions opératoires (température , type de colonne , gaz vecteur ...) ne nous a pas facilité la tâche , ce qui nous a poussé à distiller les solutions extraites jusqu'à une température connue et faire passer par la suite les distillats en CPG . Cette analyse faite , nous n'avons pas obtenu de bons résultats (mauvais spectres traduisant une mauvaise séparation) .

X
CHAPITRE X /

CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS

CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS :

Conclusion générale :

Ce travail nous a permis d'étudier les rejets d'encre de l'imprimerie de la banque centrale d'Algérie selon le plan suivant :

- 1 - Dans une première partie, nous avons essayé de positionner le problème, de définir d'une manière générale les encres d'imprimerie (composition, caractéristiques, classification des encres, toxicité de leurs déchets....etc) et de préciser les possibilités d'élimination des résidus d'encre cités dans la littérature.
- 2 - Dans la deuxième partie, nous avons essayé d'étudier et d'analyser les résidus d'encre. Ceci a fait l'objet de plusieurs analyses de laboratoire :
 - a) - Des analyses physico-chimiques en vue de caractériser les déchets d'encre , à savoir :
 - . Odeur
 - . Couleur
 - . Température
 - . PH
 - . Résidu sec
 - . Résidu calciné
 - . DCO, COT
 - . NTK
 - . Les phosphates
 - . Les chlorures
 - . Les huiles et les graisses
 - . Les métaux lourds

Les résultats expérimentaux de ces analyses sont donnés dans des tableaux suivis d'une interprétation correspondante à chaque paramètre.

Les analyses effectuées sur les déchets d'encre montrent qu'ils ont un caractère minéral dominant avec une faible quantité de matières organiques et ne peuvent donc se fermenter, de ce fait leur utilisation en agriculture est à écarter, néanmoins leur incinération est une solution que l'unité

d'imprimerie doit prendre en considération étant donné que le pouvoir calorifique des boues d'encre est très élevé (4500 kcal/kg de déchet d'encre).

b) - Etude à l'échelle laboratoire des effets de la mise en décharge des résidus d'encre .

En effectuant un test de lixiviation (test rapide durée 72 H), nous avons procédé à l'analyse physico-chimique des lixiviats, les paramètres analysés sont :

- . Odeur
- . Couleur
- . Température
- . PH
- . Conductivité
- . DBO₅
- . DCO
- . Quantité lixiviée
- . Métaux lourds.

D'après ce test, il s'avère que la mise en décharge des boues d'encre s'accompagne des entraînements de polluants non préoccupants à court terme. Le problème se posera plutôt à long terme du fait de l'importance de la quantité lixiviée, et de l'accumulation des fractions métalliques.

Toute fois cette étude fait apparaître tout l'intérêt d'une expérimentation en vraie grandeur qui permet la mise en évidence de phénomènes très importants (effet thermique...etc) qui modifient radicalement le déchet au regard de son comportement à la lixiviation.

c) - Essai d'évaluation de la biodégradabilité des résidus d'encre :

L'insolubilité des résidus d'encre dans l'eau (meilleur solvant), la complexité du mélange, le temps limité, ce sont des facteurs qui nous ont rendu la tâche difficile, par conséquent nous n'avons pas pu évaluer la biodégradabilité dans nos conditions expérimentales, mais il est à noter que le traitement biologique est à écarter afin d'éviter de perturber le bon déroulement du procédé.

Recommandation :

Pour remédier aux quelques problèmes causés par ces résidus, nous avons trouvé nécessaire de donner et de proposer quelques recommandations :

- Récupérer chaque couleur d'encre à part, en vue d'une réutilisation dans le procédé d'impression après élimination des impuretés par recristallisation.
- Penser à une utilisation de ces résidus comme sous-produit dans l'industrie des peintures, vernis et cirages d'autant plus que le cirage est à base de déchets d'encres. Cette dernière proposition doit faire l'objet d'une étude approfondie dans le proche avenir.

A N N E X E S

RESIDU SEC - RESIDU CALCINE [24]

MATIERE SECHE MS ET HUMIDITE

- La matière sèche est la masse de substance obtenue après séchage à 105° C rapportée à la masse de la boue, ou au volume dans le cas d'une boue liquide.
- Le taux d'humidité d'une boue est la quantité d'eau qu'elle renferme exprimée en pourcent de son poids avant séchage à 105°C :

- On pèse un échantillon de boue dans une capsule tartrée qu'on porte à l'étuve à 105°C jusqu'à évaporation totale.
- On repèse la capsule jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Soient :

M₀ = poids de la capsule vide

M₁ = poids de la capsule contenant l'échantillon brut.

M₂ = poids de la capsule contenant l'échantillon sec.

- * Le taux de matières sèches MS en pourcentage est donné par

$$MS = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 100$$

- * Le taux d'humidité en % est donné par

$$H = 100 - MS$$

RESIDU CALCINE A 550°C ET MATIERES VOLATILES 24

Le résidu calciné rend compte de la teneur en matières volatiles gazeifiées à 550°C à partir du résidu de boue séchée à 105°C. Le résidu à 105°C est porté pendant 2 heures à 550°C, dans un four préalablement chauffé et thermométré.

Le taux de matières volatiles est exprimé par =

$$MV = \frac{\text{poids du résidu sec} - \text{poids du résidu calciné}}{\text{poids du résidu sec}}$$

Les matières non volatiles ou résidus de calcination.

$$M.N.V = 100 - MV.$$

DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE
POUR ANALYSE DE BOUES [24]

DEFINITION :

C'est la quantité d'oxygène (en mg/l ou mg/g) qui est consommée par les matières oxydables dans les conditions de l'essai.

PRINCIPE :

Oxydation par un excès de dichromate de potassium en milieu acide et à ébullition des matières oxydables, en présence de sulfate d'argent (rôle catalyseur) et de sulfate de mercure (complexant des chlorures).

REACTIFS UTILISES :

- Eau distillée
- Sulfate de mercure cristallisé
- Solution de sulfate d'argent (dissoudre 6,6 g de $Ag_2 SO_4$ dans 1000 ml d' H_2SO_4 concentré).
- Solution de dichromate de potassium (0,25 N).
- Solution de sulfate de fer et d'ammonium (0,25 N).
- Solution de ferroïne (dissoudre 1,485 g de phénanthroline et 0,695 g de sulfate de fer dans 100 ml d'eau distillée).

MODE OPERATOIRE :

- Sécher 30 à 50 g de boue bien homogénéisée à 105°C à l'étuve pendant la nuit.
- L'échantillon est amené à consistance uniforme par pulvérisation au mortier.
- Peser 10 à 20 mg du matériau pulvérisé (sur papier).
- Transférer dans un flacon à DCO (nettoyer le papier avec l'eau distillée).
- Répéter l'opération pour obtenir 20 ml d'eau distillée dans le flacon.
- Pour l'analyse, elle se fait de la même manière que celle relative à la DCO d'une eau (voir annexe n° 3).

La DCO de l'échantillon est exprimée en mg par g de matériau.

$$\text{DCO} = \frac{8 (V_0 - V) N}{C}$$

V_0 = Volume de sulfate de fer d'ammonium nécessaire à blanc (ml).

V = Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml).

N = Titre du sel de Moler.

C = Masse de l'échantillon analysé en g.

DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE
POUR ANALYSE D'EAU RESIDUAIRE[33]

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 et de sulfate de mercure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

REACTIFS :

Même réactifs utilisés pour analyse des boues.

MODE OPERATOIRE :

Introduire 50 ml d'eau à analyser dans un ballon de 500 ml, on éventuellement une même quantité d'eau de dilution.

Ajouter 1g de sulfate de mercure et 5 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent, chauffer si nécessaire, jusqu'à parfaite dissolution.

Ajouter 25 ml de solution de dichromate de potassium 0,25 N puis 70 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Porter à ébullition pendant 2 heures sous réfrigérant à reflux adapté au ballon. 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 au rouge violacé. Procéder aux mêmes sur 50 ml d'eau distillée.

La demande chimique en oxygène exprimée en mg d'O₂ par litre est donnée par la formule.

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

- 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 la solution de sulfate de fer et d'ammonium.

R E M A R Q U E :

Le titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium doit être vérifié chaque jour.

La vérification du titre se fait comme suit.

On prend 25 ml de dichromate de potassium 0,25 N on complète à 250 ml avec l'eau distillée.

On ajoute 75 ml d'acide sulfurique concentré.

On laisse refroidir. On ajoute quelques gouttes de ferroïne et on titre avec le sel de Molu jusqu'au virage rouge violacé.

Le titre du sel de Molu est calculé par :

$$T = \frac{\text{ml de } K_2 Cr_2 O_7 \times 0,25}{\text{ml de } Fe (NHu)_2 (SOu)_2}$$

DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL [35]

On a utilisé la méthode décrite dans la norme AFNOR U44 - 16 .
On fait une préparation de l'échantillon avant dosage.
Le résidu est mis à sécher dans l'étuve à 105°C jusqu'à évaporation complète de l'eau interstielle.
Une fois séchée, la boue est broyée en mortier. Et pour avoir une granulométrie homogène et éliminer les particules grossières et ceci dans le but de contribuer à limiter les écarts de résultat, on passe l'échantillon au tamis granulométrie 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 Mchr, mais il est possible de doser par colorimétrie le chrome trivalent formé par la réaction d'oxydo-réduction.

L'oxydation se fait à chaud au bain-marie.

MODE OPERATOIRE :

On prépare une solution oxydante $CrO_3 + H_2SO_4$ comme suit :
Dissoudre 15 g d'anhydride chromique cristallisé dans 34 ml d'eau distillée. Ajouter lentement en agitant 165 ml d'acide sulfurique pur (homogénéiser, garder à l'abri de l'humidité).

- 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.
- Retirer 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 TEMOIN :

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

COURBE D'ETALONNAGE :

La courbe d'étalonnage est donnée par 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 ($C_6H_{12}O_6$) soit 180 équivalent à 6 atomes de carbone (72g).

Donc 1 mg de glucose équivalent à 0,4 mg de carbone.

DOSAGE COLORIMETRIQUE :

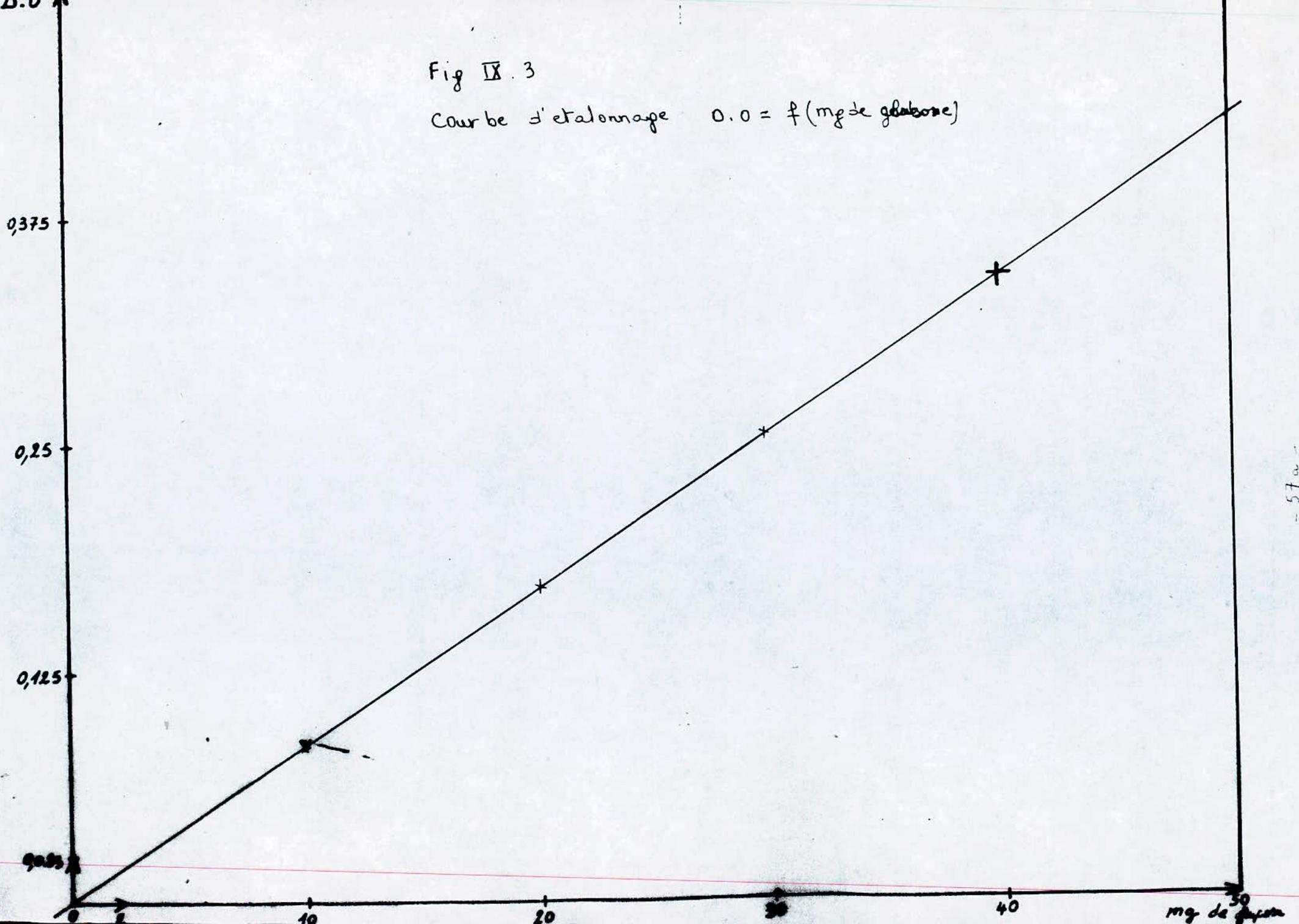
Les mesures sont effectuées au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 580 nm dans des cuves de 10 mm d'épaisseur.

Le zéro se fait par rapport au témoin (=10 ml de solution oxydante).

Le spectrophotomètre utilisé pour les dosages est du type spectrophotometer UV - 120 - 02.

Fig IX. 3

Courbe d'etalonnage 0.0 = f (mg de glucose)



- 57a -

DOSAGE DE L'AZOTE KJELDAHL [21]

PRINCIPE :

Cette méthode détermine la somme de l'azote organique et de l'azote ammoniacal, à l'exception de celui des nitrates (azote nitrique) et de celui des nitrites (acide nitreux) pour ce dosage, on a 2 étapes. :

- Etape de minéralisation
- Etape de distillation.

REACTIFS UTILISES :

- Sulfate de cuivre Cu SO_4 à 10%
- $\text{K}_2 \text{SO}_4$ saturé
- Sélénium en poudre
- Acide sulfurique $\text{H}_2 \text{SO}_4$
- Soude Na OH
- Indicateur TASHIRO.

MODE OPERATOIRE :

Etape de minéralisation.

La prise d'essai peut être variable en matière brute mais toujours équivalente à environ 1 g en matière sèche.

La quantité soigneusement notée est introduite dans un tube droit à minéraliser de 250 ml muni d'une cloche de condensation.

On ajoute 1 ml d'eau desionisée pour humecter le déchet. Ensuite, on ajoute successivement les quantités de réactifs suivantes :

- 5 ml de Cu SO_4 à 10%
- 10 ml de $\text{K}_2 \text{SO}_4$ saturé
- 1 pointe de spatule de sélénium
- 10 ml de $\text{H}_2 \text{SO}_4$ concentré.

On installe le tube fermé par la cloche de condensation sur le dispositif.

On chauffe fortement jusqu'à obtention d'un liquide vert clair.

Ensuite au démarrage de la minéralisation, le chauffage doit être modéré après cette phase on poursuit la minéralisation pendant 30 mn.

ETAPE DE DISTILLATION :

On refroidit la solution de minéralisation.

Ensuite on lui ajoute quelques ml d'eau désionisée et distiller en présence de soude concentrée à 40% en quantité suffisante pour neutraliser toute l'acidité et se trouve en milieu alcalin.

La distillation est faite par barbotage et entraînement à la vapeur.

La distillation est arrêtée automatiquement quand tout l'azote contenu dans l'échantillon passe dans le distillat.

On récupère ce dernier dans un volume d'acide sulfurique en excès à normalité et volume connus en présence de quelques gouttes d'indicateur de TASHIRO.

Enfin, on titre en retour l'excès d'acide sulfurique avec de la soude (normalité identique à celle de l'acide sulfurique). Le dosage est arrêté quand on a le virage de la solution du violet au vert.

EXPRESSION DU RESULTAT :

La concentration en azote Kjeldahl est donnée par le rapport suivant :

$$\frac{\text{Volume H}_2\text{SO}_4 \text{ consommé en ml} \times \text{normalité} \times 14 \times 1000}{\text{volume}^{\text{de la}} \text{ prise d'essai en g.}}$$

Le résultat est exprimé en mg N/Kg de matière brute.

REMARQUE :

Le volume H_2SO_4 consommé (ml) = volume H_2SO_4 total (ml) - volume de Na OH utilisé pour le titrage (ml).

DOSAGE COLORIMETRIQUE DES ORTHOPHOSPHATES [29]

PRINCIPE :

L'orthophosphate donne avec le molybdate en milieu acide, un acide molybdophosphorique qui, réduit par le chlorure stanneux, donne une coloration bleue avec un large maximum d'absorption entre 500 et 700 nm.

REACTIFS UTILISES :

- Molybdate d'ammonium 25 g de $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24}$ dans 75 ml d'eau 280 ml d' H_2SO_4 concentré dans 400 ml d'eau, refroidir, mélanger et porter à un litre.
- Chlorure stanneux : 2,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallisé dans 100 ml de glycérine.
- Solution mère étalon de phosphore (5 mg PO_4^{2-} / l).

COURBE D'ETALONNAGE :

Par dilution de la solution mère de phosphore, préparer 6 étalons contenant de 0 à 2,5 mg de $\text{PO}_4/1$.

A chaque 100 ml de ces étalons, ajouter 14 ml de solution acide de molybdate d'ammonium, et 7 à 8 gouttes de solution de chlorure stanneux, après 10 à 12 mn, mesurer l'absorbance à 660 nm. Corriger la valeur du blanc, construire la courbe d'étalonnage.

MODE OPERATOIRE :

Ajuster le pH de 100 ml d'eau à analyser à une valeur voisine de 7 et ceci en utilisant une solution de Na OH.

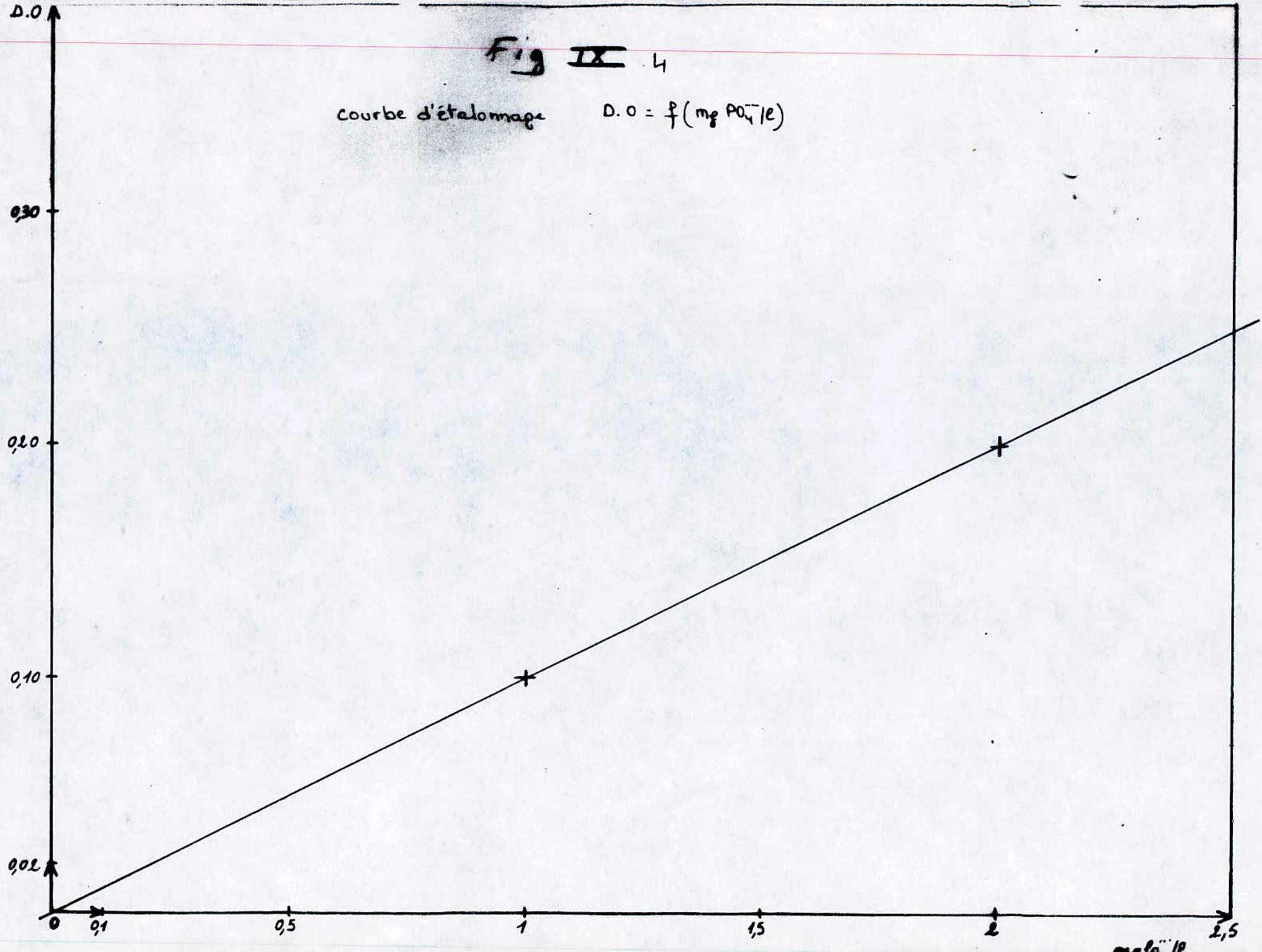
Ajouter 4 ml de solution acide de molybdate d'ammonium et 8 gouttes de Sn Cl_2 , laisser la coloration se développer pendant 10 mn, effectuer la lecture à 660 nm.

Pour la concentration en phosphore se reporter à la courbe d'étalonnage.

Fig IX 4

courbe d'étalonnage

$$D.O = f(mg PO_4^{3-})$$



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.

Réactifs utilisés :

- Acide nitrique pur
- Carbonate de calcium pur cristallisé
- Solution de chromate de potassium (10%)
- Solution de nitrate d'argent (0,1 N)

Mode opératoire :

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

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 (0,1 N) jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre, qui persistera quelques minutes.

Expression du résultat :

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

$$\text{mg cl/l} = \frac{V \cdot N \cdot M \cdot F}{V_{pe}} \cdot 1000$$

V : Volume du titrant en ml

N : Normalité du titrant

M : Masse molaire du chlore (M = 35,5g)

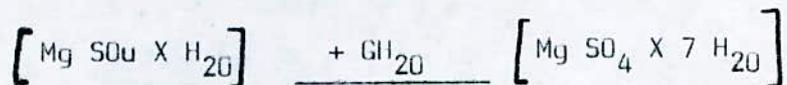
F : Facteur de correction (F = 0,9)

V_{pe} : Volume de la prise d'essai en ml.

DOSAGE DES HUILES ET DES GRAISSES [34]PRINCIPE :

Les graisses et les huiles sont extraites de l'échantillon acidifié à pH=5 par le freon (ou le trichloro-éthylène). Le dosage se fait par gravimétrie après évaporation du solvant.

Pour les boues, cette méthode s'applique encore mais après séchage des boues, on évite l'action de la chaleur en utilisant les propriétés des hydratantes du sulfate de magnésium monohydrate.

MODE OPERATOIRE :

On traite en général, environ 20g (M) de l'échantillon de boues par 25g de $\text{Mg SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La pâte ainsi obtenue se solidifie au bout de 15 à 30 mn, on la pulvérise alors au mortier et on la transfère quantitativement dans une cartouche à extraction. La détermination est ensuite faite selon la méthode habituelle. Si l'on obtient après distillation du solvant un résidu huileux (m), en g. Le résultat s'exprime directement en % par poids :

$$\left[\begin{array}{c} \text{H et G} \\ \% \end{array} \right] = m/M \times 100$$

Soit le plus souvent en % par rapport à la matière solide totale contenue dans la boue :

$$\% \left[\text{H et G} \right] = \frac{m \times 100}{M \times A}$$

Où A est le résidu sec total exprimé en %.

DOSAGE DES METAUX PAR SPECTROMETRIE

D'ABSORPTION ATOMIQUE [36]

Principe :

Lorsque les atomes d'une élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de photons de fréquence bien définie et propre à cet élément.

L'utilisation de ce phénomène constitue le principe de base de la spectrométrie d'émission.

cad que l'échantillon à doser est amené à température élevée provoquant la rupture des liaisons entre les molécules et la formation d'atomes libres.

Ces atomes ont la propriété d'absorber des radiations lumineuses visibles et ultra-violettes à des longueurs d'onde qui leur sont propres.

L'absorption est fonction de la quantité d'atomes traversés par la radiation donnant ainsi accès à la concentration de l'élément considéré selon la loi de Beer-Lambert.

Il existe 3 types de flamme dans laquelle l'élément est dispersé : air/C₂H₂, Ar/H₂ et N₂O/C₂H₂.

Le tableau suivant donne les longueurs d'onde d'absorption ainsi que la flamme utilisée de quelques métaux lourds

ELEMENT	LONGUEUR D'ONDE (nm)	FLAMME UTILISEE
ARSENIC (As)	193,7	Air/H ₂ on N ₂ O/C ₂ H ₂
CADMIUM (cd)	228,8	Air/C ₂ H ₂
PLOMB (pb)	217,0	Air/C ₂ H ₂
ZINC (Zn)	213,9	Air/C ₂ H ₂
COBALT (Co)	240,7	" "

Appareil utilise : Pu 9100 atomic absorption spectrophotométer (Philips).

DOSAGE DES METAUX SPECTROMETRIE D'EMISSION [36]

PLASMA INDUCTIF (CP))

Principe :

De l'argent est ionisé à l'intérieur d'une torche (tube en quartz) entourée d'un inducteur relié à un générateur haute fréquence fonctionnant à fréquence constante.

En injecte dans ce plasma un aerosol de l'échantillon à analyser à l'aide d'un nebuliseur pneumatique.

Le rayonnement émis par les atomes de l'échantillon est décomposé en raies spectrales par un réseau de diffraction.

L'intensité lumineuse de ces raie est convertie en concentration des éléments chimiques qui sont à l'origine de leur émission.

La spectrométrie d'émission plasma à conplage inductif permet de doser l'ensemble des métaux lourds.

Appareil utilise : Appareil BAIRD

Plasma / AF STM

Atomic Fluorescence spectrometer.

TABLEAU IX 9 / Normes de rejet

PARAMETRE	VALEUR LIMITE
TEMPERATURE (°c)	30
PH	6,5 - 8,5
DCO (mg/l)	90
PHOSPHATES (mg/l)	2;0
CONDUCTIVITE (ms/cm)	1,0
HUILES et GRAISSES (mg/l)	20

TABLEAU IX 10 / Caractéristiques des boues destinées à une utilisation agricole.

CARACTERISTIQUES	TENEUR EN % DES M.S
MATIERE ORGANIQUE	40 - 80
CARBONE (C)	25 - 35
AZOTE TOTAL (N)	2 - 6
PHOSPHORE (P ₂ O ₅)	1 - 4
POTASSE (K)	0,2 - 1

TABLEAU IX Teneurs des boues en métaux lourds

ELEMENT	TENEURS MAXIMALES OBSERVEES DANS UN SOL BOUES EN (mg/ kg DE SOL SEC)	TENEURS MAXIMALES AUTORISEES DANS UN SOL POUR EPAUDAGE DES BOUES (EN mg/ kg)
ARGENT	10	-
ARSENIC	40	-
BORE	40	-
CADMIUM	0,7	2
CHROME	150	150
COBALT	30	-
CUIVRE	100	100
ETAIN	10	-
MANGANESE	2000	
MERCURE	0,3	1
MOLYBDENE	4,0	-
NICKEL	80	50
PLOMB	100	100
SELENIUM	10	10
ZINC	300	300
VENADIUM	200	-

TABLEAU IX 12/ Teneur limite des métaux dans les boues :
Norme AFNOR Pr U44.041 docG 7981.

ELEMENT	VALEUR
CADMIUM (mg/kg M.S)	20
CHROME (mg/kg M.S)	1000
CUIVRE (mg/kg M.S)	1000
MERCURE (mg/kg M.S)	10
NICKEL (mg/kg M.S)	200
PLOMB (mg/kg M.S)	300
SELENIUM (mg/kg M.S)	100
ZINC (mg/kg M.S)	3000
CODALT (mg/kg M.S)	20
MANGANESE (mg/kg M.S)	500

- - - B I B L I O G R A P H I E - - -

- 1 / M. BARBIER, Introduction à l'écologie chimique, édition Masson (1976).
- 2 / FRANCOIS RAMADE, Ecotoxicologie, édition Masson (2e) (1979).
- 3 / EL-MOUDJAHID du 11, 12 et 13 Avril 1988.
- 4 / JEAN-CLAUDE SIROST, L'encre d'imprimerie, revue caractère N°225 (1987).
- 5 / F.DE LABORDERIE et J. BOISSEAU, Toute l'imprimerie, édition Dunod (1973).
- 6 / N. BARKER, La chose imprimée, édition Dunod (1977).
- 7 / Société BAADBURY WILKINSON AND COMPANY LIMITED, Brevet formulation d'encre.
- 8 / JEAN-CLAUDE SIROST, l'encre sa composition, l'événement technique (1988).
- 9 / JEAN-CLAUDE SIROST, L'encre, les pigments, l'événement technique (1989).
- 10 / JOHN-DAWSON, Graver et imprimer, édition Bordas (1983).
- 11 / K. WINNACKER, Chimie organique, volume 8, édition Eyrolles (1969).
- 12 / G. BAUDRY et R.MARANGE, Comment on imprime, édition-Dunod (1971).
- 13 / JEAN-CLAUDE SIROST, L'encre et l'imprimé, l'événement technique (1989).
- 14 / ALAIN-BARGILLAT, L'imprimerie au XXeme, presse universitaire de France (1967).
- 15 / G. BAUDRY, Comment on imprime, édition Dunod (1956).
- 16 / JEAN-CLAUDE SIROST, Les encres "HEAT-SET", l'événement technique (1990).
- 17 / MICHEL-T-NUWAK, High solids water based and coatings (1984).
- 18 / J.R-VAILLANT, Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires, édition Eyrolles (1974).
- 19 / LUC-EMERIAU et M.DE GEEST, Les encres végétales, l'événement technique (1990).
- 20 / ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE, Quelques dérivés du pétrole (1984).
- 21 / MICHEL-MAES, Déchets industriels, technique et documentation Lavoisier (1986).
- 22 / MICHEL-MAES, Les résidus industriels, volume 2, technique et documentation, Lavoisier (1977).

- 23 / W.SCHNEIDER et W.FRESENIUS , Technologie des eaux résiduaires ,
springer - Verlag, Paris 1'
 - 24 / LASSEE , Analyse des boues, volume 2 (1985)
 - 25 / ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE , Evaluation toxicologique de
certains solvants et autres substances dangereuses (1972)
 - 26 / C. REICHARDT , Effets de solvants en chimie organique, édition
Flammarion sciences (1969).
 - 27 / M. POSTEL et F.DURIEUX , technique de l'ingénieur (1990)
 - 28 / Formation d'ingénieur sanitaires, séminaires sur les déchets solides
Alger (8 - 10 Décembre 1979).
 - 29 / H.LOUNICI et A. MAZIGHI , Quantification de la pollution engendrée
par le complexe COTITEX de DRAA-BEN-KHEDDA, ENP, Projet de
fin d'études, Alger (1988).
 - 30 / MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT DE FRANCE , Etude bibliographique sur
les lixiviats produits par la mise en décharge des déchets
industriels (1986)
 - 31 / S. JANKOVIC , Manuel de chimie de l'environnement, OMS (1974).
 - 32 / L. BOUYOUCEF et D. HABOUCHE , Contribution a l'analyse et aux
traitements des effluents de la tannerie - mégisserie de
ROUIBA - REGHAIA, ENP, Projet de fin d'études, Alger (1990)
 - 33 / J. RODIER , L'analyse de l'eau : eaux naturelles - eaux résiduaires
eaux de mer, édition Dunod 7ème, Paris (1984).
 - 34 / M. TARDAT, Chimie des eaux, 1ere édition (1984).
 - 35 / AFNOR , Association Française de Normalisation, dosage du COT
par oxydation u44 . 161.
 - 36 / M.LORTHIOIS , Guide d'analyse des eaux de rejets de traitements de
surface. Centr technique des industries mécaniques (1990).
-

