

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université M'Hamed Bougara

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention de diplôme Master

Spécialité : Génie de l'environnement appliqué aux hydrocarbures MAGE11

Elaboré par : YAHY Lina  
YACIA Nour El Houda

**THEME :**

*Etude comparative entre le déshuilage et le traitement par photocatalyse hétérogène des eaux de rejet de la région centre de Hassi Rmel*

Encadré par : Dr SAIB

*Année Universitaire : 2015 – 2016*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Partie Théorique</b>	<b>4</b>
<b>I Présentation de l'organisme d'accueil</b>	<b>5</b>
I.1 Présentation de la Division . . . . .	6
I.2 Organigramme de la division technologies et développement . . . . .	7
I.3 Directions opérationnelles . . . . .	8
<b>II Pollution</b>	<b>10</b>
II.1 Définition . . . . .	11
II.2 Causes de la pollution . . . . .	11
II.3 Différents types de pollution . . . . .	12
II.3.1 Pollution de l'eau . . . . .	13
II.3.2 Pollution de l'air . . . . .	15
II.3.3 Pollution des sols . . . . .	16
<b>III Les eaux usées</b>	<b>17</b>
III.1 Définition . . . . .	18
III.2 Types des eaux usées . . . . .	18
III.2.1 Les eaux usées domestiques . . . . .	18
III.2.2 Les eaux de ruissellement . . . . .	19
III.2.3 Les eaux usées agricoles . . . . .	19
III.2.4 Les eaux usées industrielles . . . . .	19
III.3 Paramètres physicochimiques et biologiques des eaux usées . . . . .	22
III.3.1 Paramètres organoleptiques . . . . .	22
III.3.2 Paramètres physiques . . . . .	22
III.3.3 Paramètres chimiques . . . . .	23
III.3.4 Paramètres biologiques . . . . .	24
III.3.5 Autres paramètres . . . . .	25

<b>IV Échantillonnage</b>	<b>27</b>
IV.1 Planification d'une campagne d'échantillonnage . . . . .	28
IV.1.1 Approches d'échantillonnage et taille d'échantillon . . . . .	28
IV.1.2 Types d'échantillons . . . . .	29
IV.2 Manipulation des objets servant à l'échantillonnage . . . . .	30
IV.2.1 Rinçage . . . . .	30
IV.2.2 Lavage des équipements d'échantillonnage . . . . .	30
IV.2.3 Enregistrement des échantillons . . . . .	31
IV.2.4 Conservation des échantillons . . . . .	31
IV.3 Protection individuelle . . . . .	32
<b>V Méthodes d'analyse</b>	<b>33</b>
V.1 Méthodes et moyens d'analyse . . . . .	34
V.1.1 Analyses sur site . . . . .	34
V.1.2 Analyses au laboratoire . . . . .	35
<b>VI Traitement des eaux</b>	<b>40</b>
VI.1 Eaux usées brutes . . . . .	41
VI.2 Traitement des eaux . . . . .	41
VI.2.1 Prétraitement . . . . .	41
VI.2.2 Traitement primaire (physico-chimique) . . . . .	42
VI.2.3 Traitement secondaire (biologique) . . . . .	49
VI.2.4 Traitement tertiaire . . . . .	50
VI.3 Traitement des boues . . . . .	50
<b>II Partie expérimentale</b>	<b>51</b>
<b>I Échantillonnage</b>	<b>52</b>
I.1 Mode d'échantillonnage . . . . .	54
I.2 Conservation de l'échantillon . . . . .	54
I.3 Les échantillons . . . . .	54
<b>II Unité de déshuilage</b>	<b>55</b>
II.1 Présentation de la station de déshuilage de la région centre de Hassi R'mel . . .	56
II.2 Filière eau . . . . .	56
II.2.1 Premier étage : Traitement physique . . . . .	56
II.2.2 Deuxième étage : Traitement chimique . . . . .	56
II.2.3 Troisième étage : Filtration et ultrafiltration . . . . .	57
II.3 Filière boues . . . . .	57

<b>III traitement par photocatalyse hétérogène</b>	<b>58</b>
III.1 Présentation de l'UDES . . . . .	59
III.2 Principe de la photocatalyse . . . . .	60
<b>IV Analyses physico-chimiques</b>	<b>62</b>
IV.1 Paramètres physiques . . . . .	63
IV.2 Paramètres chimiques . . . . .	66
<b>V Résultats et discussion</b>	<b>78</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>84</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>86</b>
<b>Annexe</b>	<b>88</b>



# Abréviations

CE	Conductivité Electrique
CTH	Centre de Traitement d'Huile
COT	Carbone Organique Total
CRD	Centre de Recherche et Développement
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
ECD	Détecteur à Capture d'Electrons
ERI	Eau Résiduaire Industrielle
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme
HCT	Hydrocarbure Totaux
GC	Chromatographie en Phase Gazeuse
IR	Infrarouge
MES	Matières En Suspension
MO	Matière Organique
pH	Potentiel d'Hydrogène
PID	Détecteur à Photo-Ionisation
POA	Procédé d'Oxydation Avancé
POP	Polluant Organique Persistant
SAA	Spectrométrie d'Absorption Atomique
SM	Spectrométrie de Masse
UDES	Unité de Développement des Equipements Solaires
UV	Ultraviolet

# Liste des figures

I.1	Présentation du CRD. . . . .	6
I.2	Organigramme de la division technologies et développement. . . . .	7
V.1	Les trois étapes d'études de qualité des eaux. . . . .	34
V.2	Spectrophotomètre d'absorption atomique. . . . .	36
V.3	Principe de la mesure du COT. . . . .	37
V.4	Principe de l'utilisation de spectrométrie de masse. . . . .	38
V.5	Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse. . . . .	39
VI.1	Schéma du processus de la photocatalyse sur le $TiO_2$ . . . . .	48
VI.2	Schéma de principe de la mise en œuvre des micro-organismes en aérobiose. . . . .	50
I.1	Bassin séparateur CPI. . . . .	53
I.2	Echantillon avant et après traitement par photocatalyse. . . . .	54
III.1	Unité de Développement des Equipements Solaire. . . . .	59
III.2	$TiO_2$ en poudre. . . . .	60
III.3	L'échantillon lors du traitement par photocatalyse. . . . .	61
IV.1	pH mètre inolab pH7310 . . . . .	63
IV.2	multimètre HACH HQ 40d . . . . .	64
IV.3	Spectrophotomètre DR2010 . . . . .	65
IV.4	Thermoréacteur HT 200s . . . . .	66
IV.5	Spectrophotomètre DR1900 . . . . .	66
IV.6	Dispositif d'agitation OxiTop box . . . . .	68
IV.7	OxiTop Controller OC100 . . . . .	68
IV.8	TOC Analyzer Formacs HT . . . . .	69
IV.9	séparation des deux Phases (eau-solvant d'extraction) . . . . .	71
IV.10	Dispositif de purification. . . . .	72
IV.11	Système d'évaporation sous flux d'azote. . . . .	72
IV.12	Chromatographe en phase gaz clarus 580. . . . .	73
IV.13	Spectromètre d'absorption atomique ZEENIT 700. . . . .	77

A.1	Chromatogramme correspondant à l'échantillon avant traitement. . . . .	90
A.2	Chromatogramme correspondant à l'échantillon après traitement par photocatalyse. . . . .	91
A.3	représentation graphique des résultats d'analyse des HCT. . . . .	92
A.4	représentation graphique des résultats d'analyse du COT. . . . .	92
A.5	représentation graphique des résultats d'analyse des MES. . . . .	93
A.6	représentation graphique des résultats d'analyse de la DCO. . . . .	93
A.7	représentation graphique des résultats d'analyse de la $DBO_5$ . . . . .	94
A.8	représentation graphique des résultats d'analyse des métaux lourds. . . . .	94

# Liste des tableaux

VI.1	Les principaux coagulants utilisés. . . . .	44
IV.1	La prise d'essai pour la détermination de la DBO5 en fonction de la valeur de DCO. . . . .	68
V.1	Résultats des analyses des hydrocarbures totaux. . . . .	79
V.2	Résultats des analyses du carbone organique total. . . . .	80
V.3	Résultats des analyses des matières en suspension. . . . .	80
V.4	Résultats des analyses de la demande chimique en oxygène. . . . .	81
V.5	Résultats des analyses de la demande biochimique en oxygène. . . . .	81
V.6	Résultats des analyses des métaux lourds. . . . .	81
V.7	Résultats des analyses des autres paramètres. . . . .	82
V.8	Résultats des analyses physico-chimiques. . . . .	83
A.1	Les normes de rejets des effluents liquides selon le JORAD. . . . .	89

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

L'importance de l'eau pour la vie et comme composant de l'écosystème mondial n'est plus à démontrer. Cette ressource qui répond aux besoins fondamentaux de l'homme est un élément-clé du développement, en particulier pour générer et entretenir la prospérité par le biais de la production d'énergie, de l'industrie, des transports... Mais elle semble avoir été le premier milieu à montrer des signes visibles de pollution. Ainsi, le problème de la pollution des eaux est devenu un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel et pourrait constituer à long terme un réel danger pour l'avenir de l'humanité.

Dans l'industrie pétrolière et gazière, l'eau est utilisée à des fins diverses : l'exploration et la production de pétrole et de gaz en amont, le raffinage et la pétrochimie en aval. Chacun possède des besoins spécifiques et importants en termes d'eau de process, de traitement des eaux usées et de recyclage. En amont, l'eau de process est utilisée comme eau d'injection dans les puits pour aider à la récupération du pétrole brut et du gaz. Pour 1 baril de pétrole produit, on récupère en moyenne entre 3 à 10 barils d'eau produite déjà présente dans les puits. En aval, au niveau du raffinage et de la pétrochimie, l'eau de process est utilisée en majorité pour l'approvisionnement des chaudières, des circuits de refroidissement et de certains process pétroliers.

Une fois qu'elles deviennent usées, ces eaux contiennent des polluants et nécessitent d'être traitées pour être recyclée et réinjectée ou simplement afin d'être conforme aux normes de rejets toujours plus strictes pour limiter les impacts environnementaux de l'activité industrielle. L'objectif de notre travail est de faire un traitement d'une eau de rejet industriel de la région centre de Hassi Rmel par photocatalyse hétérogène et le comparer avec le traitement fait par l'unité de déshuilage de Hassi Rmel.

Pour atteindre cet objectif, Le présent mémoire comprend deux parties à savoir :

La partie théorique comprend six chapitres :

- Le premier, présente l'unité d'accueil ;
- Le deuxième, expose le phénomène de la pollution ;
- Le troisième, comporte des notions théoriques sur les eaux usées ;
- Le quatrième, décrit l'étape de l'échantillonnage qui est une étape très importante pour obtenir de bons résultats analytiques ;

- Le cinquième, concerne les méthodes et les moyens d'analyse ;
- Le sixième, aborde les différentes étapes de traitement des eaux usées.

La partie pratique comporte le traitement par photocatalyse, les différentes méthodes d'analyses physico-chimiques et les résultats obtenus.

On termine ce travail par une conclusion qui résume les résultats obtenus, ainsi que les perspectives de notre travail.

# **Première partie**

## **Partie Théorique**



# **CHAPITRE I**

## **PRÉSENTATION DE L'ORGANISME D'ACCUEIL**

## I.1 Présentation de la Division

La recherche a toujours été le pivot central de l'industrie pétrolière, extraire le pétrole brut ou le gaz naturel présente de sérieuses difficultés technologiques et, une fois récupérée, cette ressource, à l'état brut, doit être traitée avec précautions.

Pour mieux asseoir sa position et se développer d'avantage, Sonatrach, à travers la Division Technologies et Développement (ex-CRD) « Centre de Recherche et Développement », s'est doté de ses propres Laboratoires d'analyses de pointe et de moyens humains de haut niveau. Un atout de taille pour la pérennité et le développement du Groupe. Rattachée à l'Activité Exploration-Production (ex-Amont), la Division Technologies et Développement créé en 1973, son siège est sis à l'avenue du 1er novembre 35000 BOUMERDES, cette structure s'est, depuis consacrée aux travaux de prestations d'études, d'essais et d'expertise dans le domaine de l'Amont pétrolier.



*Figure I.1* — Présentation du CRD.

Elle représente également l'outil scientifique et technique nécessaires à la prospection, l'exploitation et le développement des hydrocarbures. Aussi, en se concentrant sur les travaux de laboratoire et d'études, la Division pourra ainsi déployer, de manière plus cohérente, sa vision et sa démarche stratégique qui consiste à maintenir et à renforcer sa position dans son domaine d'intervention.

## I.2 Organigramme de la division technologies et développement

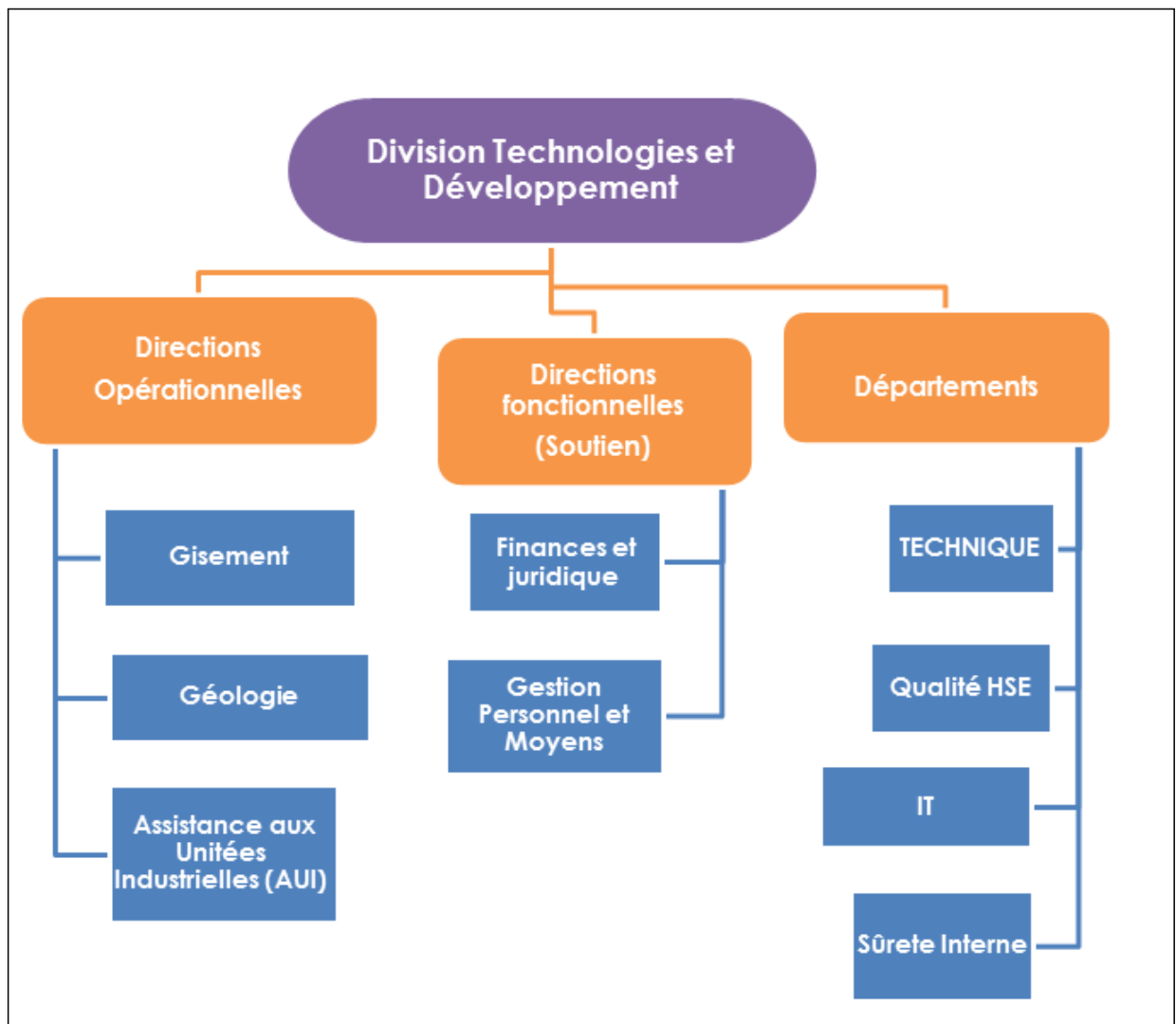


Figure I.2 — Organigramme de la division technologies et développement.

### I.3 Directions opérationnelles

- **Direction gisement :**

La Direction Gisement a pour mission de réaliser des études de caractérisation des roches réservoirs et des fluides de gisement ou de forage et de fournir toutes les données analytiques.

La Direction Gisement réalise des analyses et des études de laboratoires sur des échantillons de roches, de fluides pétroliers, de condensât, de gaz et de dépôts.

- **Direction géologie :**

La géologie est l'ensemble des sciences de la Terre, elle étudie l'écorce terrestre, ses constituants, son histoire et sa genèse.

Considérant la Terre en tant que réalité minérale, elle utilise et comprend : la pétrographie, la minéralogie, la géochimie, etc., et, à l'échelle des continents et de la planète entière, la tectonique, la géodynamique, la géophysique, etc

- **Direction assistance aux unités industrielles AUI :**

La Direction Assistance aux Unités Industrielles contribue à la maîtrise technologique de l'exploitation et de la maintenance des unités industrielles par son intervention aux divers stades d'études de réalisation et de fonctionnement des unités de l'entreprise.

Cette Direction assiste les structures de l'entreprise en matière d'études et d'analyses dans les domaines suivants :

- Analyse et traitement des dépôts ;
- Analyse et traitement des eaux ;
- Corrosion et protection anticorrosion ;
- Etude des matériaux ;
- Produits et procédés.

Ces activités sont réalisées dans les différents laboratoires appartenant aux différents départements de cette Direction.

En résumé la Direction Assistance aux Unités Industrielles a pour missions principales :

- Contribuer à la maîtrise technologique de l'exploitation et de la maintenance du potentiel industriel par son intervention aux divers stades d'études, de réalisation et de fonctionnement des unités de l'Entreprise ;
- Développer des méthodes et des techniques pour une meilleure prise en charge des problèmes de récupération maximale de brut et d'amélioration de la productivité des puits de pétrole ;
- Développer les outils nécessaires à l'évaluation des paramètres de pollution, à la prévention et à la réduction des risques de pollution induite par les activités de l'Entreprise ;
- L'assistance aux structures de la Société en matière d'études et d'analyses dans les domaines de l'analyse et traitement des eaux, l'analyse et traitement des dépôts, traitement des hydrocarbures et des émulsions , la corrosion et protection anticorrosion , l'étude des matériaux, produits et procédés , et sondage et techniques connexes ;
- La réalisation des études d'impact sur l'environnement.

## **CHAPITRE II**

# **POLLUTION**

## Introduction

Les polluants environnementaux de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre, mettant en péril la vie humaine et les écosystèmes. De plus, ils sont souvent sources de conflit entre populations et industrie. En adoptant une approche écosystémique globale pour examiner les intérêts divergents et leurs conséquences, les approches écosanté s'efforcent de protéger la santé tout en assurant un équilibre entre les besoins des divers intervenants et la préservation de l'écosystème.

### II.1 Définition

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous produit de l'action humaine à travers des effets directs ou indirects altérant les modalités de répartitions des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivants. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement à travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques.

### II.2 Causes de la pollution

Divers facteurs de nature socioéconomique ont aggravé les problèmes de la pollution. En premier lieu :

- ✓ **L'urbanisme accéléré des pays industrialisés** : une concentration insistante des industries et de l'habitat, ces derniers multiplient les sources de contamination de l'environnement et les causes de nuisance ;
- ✓ **La technologie moderne** : elle permet l'extension considérable de la production industrielle, elle engendre des masses énormes de déchets (une variété de substances minérales ou organiques non biodégradables et parfois très toxiques, en encore indestructibles « matière plastique, certains pesticides, résidu de fabrication, des métaux inoxydables et des radionucléides ») ;

- ✓ **La production et l'utilisation de l'énergie** : elle se classe dans le premier rang des causes de la pollution de la biosphère, cette consommation a rejeté des milliards de tonnes d'équivalent carbone sous forme de  $CO_2$  dans l'atmosphère qui contribue significativement à l'augmentation de l'effet de serre, l'extraction et la combustion des produits pétroliers s'accompagne des nombrables types de pollution ;
- ✓ **Le développement de l'énergie nucléaire** : elle est venue s'ajouter la crainte d'une pollution insidieuse provoquée par les rejets d'effluents dilués radioactifs dans l'air et les eaux, ces derniers proviennent des réacteurs nucléaires mais surtout des usines de retraitement des combustibles irradiés indispensables au développement de l'énergie atomique ;
- ✓ **Les marées noires** : provenant des fuites des puits ou d'un accident de transport qui contaminent l'océan mondial, le raffinage qui pollue les eaux continentales de même que les vidanges et autres usages dispersifs des hydrocarbures, ces derniers libèrent dans l'atmosphère diverse polluante gazeuse ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_x$ ,  $NO_x$ , les hydrocarbures imbrulés, dérivés de Plomb qui est utilisé comme additif dans l'essence).

### II.3 Différents types de pollution

La pollution est un phénomène ou élément perturbateur d'un équilibre établi et plus particulièrement si cet élément est nuisible à la vie. Nous trouvons les pollutions dans les trois états de la matière :

- Pollution de l'eau (liquide) ;
- Pollution de l'air (gaz) ;
- Pollution des sols (solide).



### II.3.1 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel. La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques, mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour nous fournir les aliments et biens dont nous avons besoin.

#### II.3.1.1 Les différentes pollutions

Il existe 4 types différents de pollution de l'eau, la plupart étant liés aux activités humaines :

✓ **La pollution naturelle :**

Les eaux souterraines peuvent contenir certains polluants naturels (appelé géogéniques) comme par exemple du sélénium, du bore et de l'arsenic.

✓ **La pollution industrielle :**

Les industries rejettent différents types d'eaux usées en fonction de leur secteur d'activité. On peut y retrouver des matières organiques, des graisses, des hydrocarbures, des métaux, des produits chimiques, des eaux chaudes et des matières radioactives. Tout ces éléments si ils ne sont pas traités correctement peuvent engendrés des pollutions des eaux souterraines et des milieux dans lesquelles ils sont rejetés.

✓ **La pollution agricole :**

Les engrais et les pesticides utilisés en trop grande quantité ne pourront plus être absorbé par les plantes et le sol. Les nitrates qu'ils contiennent, s'infiltreront alors jusque dans les eaux souterraines.

✓ **La pollution domestique :**

Constitué des eaux vannes (noires) et des eaux grises la pollution domestique comprend également les eaux usées rejetées par les hôpitaux, les écoles, les hôtels restaurants etc. (5 Extrait du livre de bord des classes d'eau de l'agence de l'Eau Seine-Normandie). [1]

### II.3.1.2 Les différents types de polluants

On distingue usuellement les types suivants de polluants des eaux :

- les matières organiques ;
- les matières en suspension ;
- la pollution par les matières azotées et le phosphore ;
- la pollution minérale par des sels (chlorures et sulfates) ;
- la pollution par les métaux ;
- les (micro-) polluants organiques (plus ou moins) toxiques, au regard de l'alimentation en eau potable ou de la vie aquatique : produits organo-chlorés, benzène-toluène-xylène et leurs dérivés, hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides... ;
- les radio-éléments ;
- la pollution physico-chimique : pollution thermique (rejets d'eau chaude), modification du pH des eaux, de leur couleur.

Cas particulier :

- **Les hydrocarbures :**

Les hydrocarbures sont une source importante de pollution des eaux. Ils peuvent provenir des pollutions des sols (par transports terrestres, fuites de cuves... ) qui atteignent ensuite les rivières, ou pollutions marines (déballastages de bateaux pétroliers, plate-forme pétrolières... ). Les rejets par les bateaux pétroliers (déballastages sauvages), qui sont des pratiques courantes, larguent dans les mers et océans une quantité bien supérieure d'hydrocarbures.

Les effets des hydrocarbures peuvent être multiples :

- Contamination de l'ensemble de la chaîne alimentaire (notamment par bioaccumulation d'hydrocarbures) ;
- Effets sur la santé humaine :
  - effets dépressifs sur le système nerveux, neurasthénie, anxiété ;
  - exposition aiguë : irritation des muqueuses et de la peau ;
  - exposition chronique : dégénérescences cérébrales ;
  - le benzène a des effets sur le système nerveux, les globules et les plaquettes du sang.

### II.3.2 Pollution de l'air

Il y a pollution de l'air quand l'introduction d'une substance étrangère ou une variation importante de la proportion de ses composants sont susceptibles de provoquer un effet nocif, de créer une nuisance ou une gêne. En réalité, l'air est pollué par des activités naturelles et par la quasi-totalité des activités humaines.

#### II.3.2.1 Les principaux polluants de l'air

- Le dioxyde de soufre : se dégage de la combustion du charbon, du fuel ou du gazole qui contiennent du soufre ;
- L'hydrogène sulfureux : est lié aux activités industrielles ou le raffinage du pétrole ;
- Les poussières proviennent : de l'activité de certaines industries (sidérurgie, cimenteries, carrières, agriculture...), des chaufferies et des véhicules diesel. Les fumées noires sont générées par des phénomènes de combustion industrielle et d'origine automobile (diesel) ;
- Le plomb : résulte de la métallurgie du plomb ;
- L'ozone : se crée sous l'action du soleil à partir de l'oxygène, d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures ;
- Les oxydes d'azote : sont principalement émis par les automobiles, les installations de combustion et les ateliers utilisant l'acide nitrique ;
- L'ammoniac : provient de l'incinération des ordures ménagères ;
- Le monoxyde de carbone : issu de la combustion incomplète de produits carbonés ;
- Le dioxyde de carbone : provient principalement de la combustion des énergies fossiles et de la déforestation ;
- Les hydrocarbures : sont produits par la combustion incomplète de carburants, le stockage du pétrole, l'utilisation et la fabrication de solvants (peinture, imprimerie... ) ;
- L'acide chlorhydrique : est le résultat de la combustion des déchets ménagers (PVC), de la combustion des plastiques et des activités de l'industrie chimique.

### **II.3.3 Pollution des sols**

La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain, etc.).

Un sol pollué devient à son tour une source possible de diffusion directe ou indirecte de polluants dans l'environnement, via l'eau, les envols de poussières, émanations gazeuses ou un transfert de polluants par des organismes vivants (bactéries, champignons, plantes à leur tour mangés par des animaux).

#### **II.3.3.1 Sources de pollution des sols**

La pollution des sols peut provenir de plusieurs sources, y compris lorsque les agriculteurs utilisent une quantité excessive d'engrais et autres produits chimiques sur leurs terres. Souvent, la pollution des sols provient du déversement ou de fuites de déchets dans le sol, comme un déversement de d'hydrocarbures ou de suintement d'une décharge ou encore d'une contamination suite à des stockages de métaux lourds (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb, zinc, mercure...).

Les fuites dues à un réservoir souterrain qui stocke des produits toxiques peuvent aussi être la source du problème.

Les sols pollués peuvent être une grave menace pour les individus, animaux et végétation qui entrent en contact avec le sol directement ou par des cultures diverses.

## **CHAPITRE III**

# **LES EAUX USÉES**

## **Introduction**

De toutes les composantes de notre environnement, l'eau est sans doute l'élément fondamental de la vie quotidienne. L'eau s'apprête aujourd'hui aux usages les plus divers : domestiques, industriels, agricoles, énergétiques ou encore à certains moyens de transport.

Mais elle semble avoir été le premier milieu à montrer des signes visibles de pollution. Ainsi, le problème de la pollution des eaux est devenu un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel et pourrait constituer à long terme un réel danger pour l'avenir de l'humanité.

### **III.1 Définition**

Les eaux usées sont des liquides de composition hétérogène, chargés de matières minérales ou organiques, pouvant être en suspension ou en solution, et dont certains peuvent avoir un caractère toxique.

L'eau usée est l'eau qui a été utilisée et qui doit être traitée avant d'être réintroduite vers d'autres sources d'eau pour qu'ils ne causent pas de pollution de ces autres sources.

Les eaux usées, qui sont un mélange de plusieurs types d'eaux et pour éviter la pollution, sont acheminées par un réseau d'assainissement vers une station d'épuration pour y être traitées et si possible réutilisées. [2]

### **III.2 Types des eaux usées**

Les eaux usées sont réparties en 4 catégories :

#### **III.2.1 Les eaux usées domestiques**

Elles sont énumérées comme étant notamment celles issues des installations sanitaires, des cuisines, du nettoyage des bâtiments, des lessives à domicile, de certains petits établissements et qui sont destinées à être déversées dans une station d'épuration.

### **III.2.2 Les eaux de ruissellement**

Artificiel d'origine pluviale sont aussi considérées comme étant des eaux usées, si ce n'est qu'elles font, dans certains cas, l'objet d'un traitement séparé dans le cadre de leur évacuation.

### **III.2.3 Les eaux usées agricoles**

Elles sont des eaux usées provenant d'établissements où sont gardés ou élevés des animaux entraînant une charge polluante globale inférieure à un chiffre maximal fixe par le Gouvernement et qui ne sont ni des jardins zoologiques ni des ménageries permanentes. [3]

### **III.2.4 Les eaux usées industrielles**

#### **III.2.4.1 Volume et composition**

Les caractéristiques des eaux usées industrielles sont variables pour chaque branche industrielle. La composition des eaux résiduelles industrielles s'apprécie au travers de paramètres physico-chimiques ou biologiques.

#### **III.2.4.2 Classification des eaux usées industrielles**

On peut répartir les effluents industriels en trois grandes classes :

##### **a) Les eaux usées à caractère minéral dominant**

Les principales eaux usées représentantes de ce groupe sont :

- Les eaux de lavage de gravières et des activités d'extraction des minéraux ;
- Les eaux des industries sidérurgiques ;
- Les eaux de l'industrie chimique minérale ;
- Les eaux de traitement de surface des métaux.
- Ces eaux sont caractérisées par :
  - Une charge importante en matières en suspension et/ou en sels dissous ;
  - Une demande chimique en oxygène d'origine minérale variable en fonction de la nature des composés minéraux en solution ;
  - La présence possible de toxiques ou d'inhibiteurs de la croissance bactérienne ;

- Une très faible valeur de la  $DBO_5$ .
- Les traitements les mieux appropriés à ce type d'effluents sont :
- Les traitements physiques de clarification : floculation, décantation et filtration ;
- Les traitements chimiques d'élimination des toxiques et/ou de neutralisation du pH.

#### **b) Les eaux usées à caractère organique dominant**

Ce sont surtout les effluents des industries agro-alimentaires comme :

- Les abattoirs ;
- Les conserveries ;
- Les laiteries et fromageries.

Leur composition, bien que très variable, comprend presque toujours :

- Les matières minérales et des débris végétaux en suspension ;
- Des graisses ;
- Des protéines.

Elles sont caractérisées par une biodégradabilité importante.

#### **c)-Les eaux usées à caractère mixte**

Ce sont des effluents qui ne sont pas directement biodégradables à cause de l'absence d'éléments de croissance ou de la présence d'inhibiteurs de croissance.

Dans ce groupe, nous trouverons par exemple les effluents :

- Des industries textiles ;
- Des papeteries et des industries du bois ;
- Des industries pétrolières : grande consommatrice d'eau, l'industrie pétrolière génère aussi beaucoup de rejets. Pour répondre à ses besoins spécifiques. Il existe deux segments autonomes au sein du secteur pétrolier : la production de pétrole en amont, le raffinage et la pétrochimie en aval. Chacun possède des besoins en eau de processus spécifiques et importants. En production, l'eau de processus est utilisée en injection dans les puits pour aider à la récupération du pétrole brut. Au niveau du raffinage et de la pétrochimie, l'eau de processus est utilisée pour l'approvisionnement des chaudières, des circuits de refroidissement et de certains processus pétroliers. Que ce soit en amont ou en aval de



la production de pétrole, les industriels doivent traiter leurs eaux usées et respecter les normes environnementales en vigueur.

- Des industries pharmaceutiques.

Dans ces effluents, on peut trouver :

- Des matières en suspension diverses (sables, fibres de cellulose, etc.) ;
- Des hydrocarbures dissous, émulsionnés ou en film superficiel ;
- Des tensioactifs, des colorants, des phénols, etc. [4]

### III.2.4.3 Les différents types d'eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles se différencient, en diverses catégories selon l'utilisation de l'eau :

- ✓ **Eaux générales de fabrication ou de procédé** : La plupart des procédés conduisent à des rejets polluants de diverses natures.
- ✓ **Eaux des circuits de refroidissement** : Ce sont des eaux abondantes et généralement non pollués, car elles n'ont pas de contact avec les produits fabriqués. Elles peuvent être recyclées.
- ✓ **Eaux de lavage des sols et machines** : Le degré de pollution et le débit des eaux de lavage sont très variables et particulièrement importants en fin de journée, au cours des nettoyages de week-ends, et des périodes de congés. [5]

### III.2.4.4 Caractérisation générale des effluents liquides

Pour une caractérisation adéquate des effluents, il est nécessaire de pouvoir disposer des éléments suivants :

- Fabrication type, matières premières consommées ;
- Possibilité de séparation des rejets, et/ou de recyclage ;
- Volumes journaliers d'effluents par catégories.

Il est souvent utile d'être informé d'une pollution secondaire, même occasionnelle (colles, goudrons, fibres, huiles, sable. . .). [6]

### III.3 Paramètres physicochimiques et biologiques des eaux usées

#### III.3.1 Paramètres organoleptiques

✓ **Couleur**

La couleur des eaux usées industrielles est en général grise, signe de présence de matières organiques dissoutes, de MES, du fer ferrique précipité à l'état d'hydroxyde colloïdale, du fer ferreux lié à des complexes organiques et de divers colloïdes.

✓ **Odeur**

Les eaux usées industrielles se caractérisent par une odeur de moisi. Toute odeur est signe de pollution qui est due à la présence de matières organiques en décomposition.

#### III.3.2 Paramètres physiques

✓ **Température**

Elle joue un rôle important dans la solubilité des sels et surtout des gaz (en particulier O<sub>2</sub>) dans l'eau ainsi que, la détermination du pH et la vitesse des réactions chimiques. La température agit aussi comme facteur physiologique sur le métabolisme de croissance des micro-organismes vivants dans l'eau. [7]

✓ **Potentiel d'hydrogène pH**

Sa valeur caractérise un grand nombre d'équilibre physicochimique. La valeur du pH altère la croissance des micro-organismes existant dans l'eau (leur gamme de croissance est comprise entre 5 et 9). [7]

✓ **Turbidité**

Elle est inversement proportionnelle à la transparence de l'eau, elle est de loin le paramètre de pollution indiquant la présence de la matière organique ou minérale sous forme colloïdale en suspension dans les eaux usées. Elle varie suivant les MES présentes dans l'eau.

✓ **Matières en suspension MES**

Elles représentent la fraction constituée par l'ensemble des particules organiques (MVS) ou minérales (MMS) non dissoutes de la pollution. Elles constituent un paramètre important qui marque bien de degré de pollution d'un effluent urbain ou même industriel.

✓ **La conductivité électrique CE**

La conductivité est la propriété que possède une eau à favoriser le passage d'un courant électrique. Elle fournit une indication précise sur la teneur en sels dissous (salinité de l'eau). La mesure de la conductivité permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau.

### III.3.3 Paramètres chimiques

✓ **Demande chimique en oxygène (DCO)**

C'est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire qui correspond à la quantité des matières oxydables par oxygène renfermé dans un effluent. Elles représentent la plus part des composés organiques (détergents, matières fécales). [8]

✓ **Demande biologique en oxygène ( $DBO_5$ )**

Exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction ou à la dégradation des matières organiques par les micro-organismes du milieu. Mesurée par la consommation d'oxygène à 20°C à l'obscurité pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablementensemencé, temps qui assure l'oxydation biologique des matières organiques carbonées. Le rapport  $DCO/DBO_5$  est l'indice de la biodégradabilité d'une eau. Pour qu'une pollution soit dégradable le rapport est inférieur à 2,5. La moyenne pondérée de la DCO et la DBO suivant la formule :  $(DCO + 2 DBO_5) / 3$  correspond aux matières organique MO. [8]

✓ **Carbone total organique COT**

Détermine des propriétés variables du carbone organique dissous et particulaire, du carbone organique provenant de substances volatils et du carbone minéral dissous. Sa mesure est réalisée par un analyseur de  $CO_2$  à infrarouge après combustion catalytique à haute température de l'échantillon. [7]

**✓ Matières Azotées**

Cet élément peut être présent sous différentes formes : nitrates ( $NO_3^-$ ), nitrite ( $NO_2^-$ ) et ammoniac et azote organique. Outre sa toxicité intrinsèque l'azote ammoniacal se transforme en nitrites puis en nitrates en consommant de l'oxygène. Leur présence dans l'eau est un indice de pollution d'origine agricole (engrais), urbaine ou industrielle.

**✓ Phosphore total PT**

Le phosphore se trouve dans les ERI sous formes :

- D'orthophosphate, soluble  $PO_4H^{2-}$  ;
- De polyphosphate qui a tendance à s'hydrolyser en orthophosphate ;
- De phosphore non dissous.

La somme de ces diverses formes constitue le phosphore total, dont chaque forme peut être mesurée indépendamment des autres par spectrométrie.

**✓ Chlorures**

Ils ne sont pas nocifs, mais constituent un important indicateur d'arrivée de pollution. Ils ne sont pas éliminés par les stations d'épuration. Dans la nature ils sont souvent indicateurs d'arrivée d'effluents urbains. A titre indicatif, dans l'eau du robinet le maximum admis est de 250 mg/l. de chlorures.

**III.3.4 Paramètres biologiques****✓ La biodégradabilité**

Elle traduit l'aptitude d'un effluent à être décomposé ou oxydé par les micro-organismes qui interviennent dans le processus d'épuration biologique des eaux.

La biodégradabilité est exprimée par un coefficient K, tel que  $K=DCO/DBO_5$

- Si  $K < 1.5$  : cela signifie que les matières oxydables sont constituées en grande partie de matières fortement biodégradables.
- Si  $1.5 < K < 2.5$  : cela signifie que les matières oxydables sont moyennement biodégradables.
- Si  $2.5 < K < 3$  : les matières oxydables sont peu biodégradables.

- Si  $K > 3$  : les matières oxydables sont non biodégradables.

Un coefficient  $K$  très élevé traduit la présence des éléments inhibiteurs de la croissance bactérienne dans l'eau, tels que les sels métalliques, les détergents, les phénols, les hydrocarbures...

La valeur du coefficient  $K$  détermine le choix de la filière de traitement à adopter, si l'effluent est biodégradable on applique un traitement biologique, si non on applique un traitement physico-chimique.

### III.3.5 Autres paramètres

#### ✓ Hydrocarbures

La mesure des hydrocarbures dans les eaux usées industrielles constitue une opération souvent délicate. En effet, l'échantillonnage est fréquemment hasardeux, particulièrement lorsque les eaux usées industrielles ne sont pas prélevées dans un réseau sous pression ou quand elles sont très chargées d'huiles. Par ailleurs, les valeurs obtenues lors du dosage réalisé sur un même échantillon est selon la méthode utilisée, car celle-ci se rapporte alors à la détection partielle ou totale de composés différents.

#### ✓ Micropolluants

Le terme micropolluant désigne un ensemble de substance qui, en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur bioaccumulation sont de nature à engendrer des nuisances même lorsqu'elles sont rejetées en très faibles quantités. Les principaux micropolluants sont :

- Composés phénoliques, organohalogéniques, organophosphorés, huiles minérales, Hydrocarbures aromatiques polycycliques ;
- Certains dérivés nitrés.

#### ✓ Métaux lourds

Les éléments métalliques et leurs dérivés organiques sont pour certains très dangereux car ils sont potentiellement toxiques, non-biodégradables et bioaccumulables dans les chaînes alimentaires. Ils sont principalement d'origine industrielle (Rejets atmosphériques des

incinérateurs de déchets, ...)

Ces métaux lourds sont :

- **L'Arsenic (As)** : fortement toxique. Peut être présent dans le sol et l'eau souterraine. Origine naturelle ou sol pollué antérieurement.
- **Le Cadmium (Cd)** : il provient des rejets industriels, des incinérations de déchets, de l'utilisation d'engrais... Extrêmement toxique. S'accumule dans les chaînes alimentaires et menace les prédateurs secondaires.
- **Le Chrome (Cr)** : métal très dur utilisé en traitement de surface des métaux pour améliorer leur résistance. Le Chrome sous forme chromate ( $\text{CrO}_4$ ) est extrêmement toxique et cancérigène.
- **Le Cuivre (Cu)** : au niveau de traces il n'est pas toxique. Sa présence dans les eaux provient de l'érosion des conduites ou de l'activité industrielle.
- **Le Fer** provient du sous-sol ou de l'industrie mais n'est pas nocif. Le sulfate de fer peut provenir des stations de traitement des eaux où il est utilisé comme flocculant.
- **Le Mercure (Hg)** : extrêmement toxique. Origines dans les eaux : Activités sanitaires (thermomètres, désinfectants,...), Agriculture (fongicides, bactéricides), Industries (élimination des déchets, production de chlore et de soude, centrales au charbon), Orpaillage sauvage (en Guyane), Lampes fluorescentes d'éclairage (à ne jamais mélanger aux ordures ménagères).
- **Le Nickel (Ni)** : a un effet cancérigène démontré sur les animaux.
- **Le Plomb (Pb)** : qui entraîne le saturnisme (érosion des canalisations d'eau potable en plomb). Le plomb est/était utilisé dans l'industrie : batteries, alliages, traitements de surface, munitions, etc. . .

**CHAPITRE IV**

**ÉCHANTILLONNAGE**

## **Introduction**

La qualité des résultats analytiques obtenus est influencée directement par l'étape d'échantillonnage. Des précautions élémentaires doivent être prises pour obtenir un échantillon représentatif afin de minimiser les risques associés à la contamination de l'échantillon par le préleveur et de permettre le maintien de l'intégrité des échantillons. Les échantillons peuvent être contaminés par un manque de soins dans l'application des techniques d'échantillonnage. Ainsi, il incombe au préleveur ou au responsable d'un bassin de s'assurer de la qualité du prélèvement, de la conservation et du transport adéquat des échantillons avant qu'ils ne soient soumis à un laboratoire accrédité par le ministère du Développement durable, de l'environnement.

### **IV.1 Planification d'une campagne d'échantillonnage**

L'objectif de l'échantillonnage à des fins d'analyse est d'obtenir des renseignements sur un milieu donné à l'aide d'échantillons représentatifs. Une bonne planification de la campagne d'échantillonnage est nécessaire pour éviter les pertes de temps et les erreurs. Elle doit tenir compte du contexte et des objectifs du projet dans lequel l'échantillonnage doit avoir lieu.

#### **IV.1.1 Approches d'échantillonnage et taille d'échantillon**

L'expression «taille d'échantillon» fait référence au nombre d'échantillons prélevés qui sont utilisés à des fins de caractérisation ou de calcul. Essentiellement, la détermination de la taille de l'échantillon relève du contexte de l'échantillonnage et des objectifs de précision ou de certitude à atteindre. La taille d'échantillon est influencée par les approches d'échantillonnage utilisées. Le choix de l'une ou l'autre des deux approches décrites ci-dessous doit se faire au moment de la planification de la campagne. Une bonne planification nécessite la compréhension et l'intégration des approches d'échantillonnage et de la notion de population. Le terme «population» se définit comme «une collection d'éléments possédant au moins une caractéristique commune et exclusive permettant de l'identifier et de la distinguer sans ambiguïté de toute autre». Cette notion fondamentale doit être intégrée dans toutes les approches d'échantillonnage envisagées.[9]



### A. Échantillonnage ciblé

L'échantillonnage ciblé consiste généralement à prélever des échantillons à des endroits où l'on soupçonne la présence de contaminants.

### B. Échantillonnage aléatoire

L'échantillonnage aléatoire consiste à prélever des échantillons à des endroits choisis au hasard, de telle sorte que chaque point d'échantillonnage a la même probabilité d'être sélectionné.

#### ✓ Échantillonnage aléatoire simple :

L'échantillonnage aléatoire simple consiste à prélever des échantillons à des endroits choisis au hasard sur le terrain, lorsqu'il s'agit d'un milieu statique (sol, résidus solides, etc.), ou à des périodes de temps choisies au hasard, lorsqu'il s'agit d'un milieu dynamique (rejets liquides, cours d'eau, convoyeur, etc.). Ce type d'échantillonnage permet d'évaluer la contamination moyenne d'un milieu ou d'un résidu.

#### ✓ Échantillonnage systématique :

L'échantillonnage systématique consiste à sélectionner un premier point au hasard et à y ajouter une unité de longueur ou de temps choisie à l'avance. Cette unité ne peut être modifiée par la suite afin de préserver le caractère aléatoire de l'échantillonnage.

### IV.1.2 Types d'échantillons

Une fois l'approche d'échantillonnage choisie, il est nécessaire de déterminer le type d'échantillons à prélever :

#### ✓ Échantillon instantané :

Prélèvement d'un échantillon représentatif dans un intervalle généralement inférieur à 15 minutes.

Exemple : Pomper une certaine quantité de liquide en moins de 10 minutes.

#### ✓ Échantillon ponctuel :

Prélèvement d'un échantillon représentatif d'un emplacement particulier.

Exemple : Prélever une quantité de sol à un endroit bien déterminé.

✓ **Échantillon composé :**

Prélèvement, dans un même contenant, de plusieurs échantillons à des intervalles de temps ou à des distances variables en respectant l'égalité des proportions.

Ex : Prélèvement d'effluent aux 5 minutes entre 8 h et 17 h (milieux dynamiques).

Prélèvement d'échantillons de sol provenant d'endroits différents (milieux statiques).

## **IV.2 Manipulation des objets servant à l'échantillonnage**

Les résultats d'une campagne d'échantillonnage peuvent être entachés de plusieurs erreurs reliées aux manipulations effectuées lors de l'échantillonnage. Une série de techniques relativement simples permettant de réduire au minimum le nombre de ces erreurs sont décrites ci-dessous. [10]

### **IV.2.1 Rinçage**

Généralement, un rinçage adéquat consiste à mettre en contact les différents liquides sélectionnés avec toutes les surfaces de l'équipement susceptibles d'être en contact avec l'échantillon. Le lavage comprend des opérations de rinçage à l'eau du robinet et à l'eau purifiée, de même qu'aux acides ou aux solvants organiques.

### **IV.2.2 Lavage des équipements d'échantillonnage**

Les différents équipements d'échantillonnage (pelles, truelles, carottiers, tarières, tubes, échantillonneurs automatiques, surfaces des pompes, contenants intermédiaires, etc.) doivent être nettoyés entre chaque prélèvement. Pour éviter cet exercice fastidieux, il s'agit d'utiliser, lorsque possible, des équipements d'échantillonnage destinés à chacun des échantillons.

Les détergents et les solvants organiques ou inorganiques utilisés pour nettoyer le matériel doivent enlever toutes les traces de produits qui présentent un intérêt pour l'analyse, sans laisser de traces de nouveaux produits d'intérêt. De plus, la décontamination ne doit pas laisser de produits inhibiteurs sur les surfaces en contact avec les échantillons soumis aux analyses microbiologiques et aux biotests.

### IV.2.3 Enregistrement des échantillons

Il est primordial d'enregistrer adéquatement les échantillons prélevés au cours d'une campagne d'échantillonnage afin de pouvoir les retracer. Les contenants d'échantillons peuvent être identifiés à l'aide d'un crayon feutre, d'une étiquette autocollante, d'un burin, etc., pourvu que l'inscription soit indélébile. L'identification du contenant doit obligatoirement correspondre à une seule demande d'analyse formellement remplie et à l'emplacement exact du point de prélèvement. S'il y a plusieurs contenants avec le même numéro, les paramètres à analyser doivent être indiqués sur chaque contenant.

Les formulaires de prélèvement doivent contenir les renseignements suivants :

- Lieu de prélèvement ;
- Date du prélèvement ;
- Identification de l'échantillon ;
- Identification des points de prélèvement (numéro d'identification sur le terrain, numéro de contenant, lieu de prélèvement par rapport à un élément physique observable) ;
- Type de l'échantillon (instantané, composé, fréquence des prises, heures, etc.) ;
- Nature de l'échantillon (eau potable, sédiment, résidu solide, etc.) ;
- paramètres analytiques demandés ;
- Nom et coordonnées du préleveur ;
- Tout autre renseignement pertinent (échantillon filtré ou non, agent de conservation, pH, nom du projet, responsable du projet, heure du prélèvement, etc)

### IV.2.4 Conservation des échantillons

En règle générale, les échantillons doivent être réfrigérés à environ 4 °C et même congelés dans certains cas. L'utilisation de bouteilles en plastique est parfois suggérée en raison de la résistance aux chocs. Les agents de conservation doivent être fournis par le laboratoire qui effectuera les analyses. De cette façon, les laboratoires peuvent contrôler la qualité des agents de conservation les plus appropriés à la situation.

### IV.3 Protection individuelle

Le choix des équipements et des vêtements individuels de protection contre les risques d'origine chimique, biologique et physique décelés sur un site d'échantillonnage doit être fait avec le plus grand soin. Des conseils pour la sélection, l'utilisation et la décontamination des équipements et vêtements individuels de protection :[11]

- ✓ **Casque de sécurité** : La tête doit être protégée par un casque de sécurité lorsqu'une pelle mécanique ou tout autre véhicule de ce type est utilisé à proximité du poste d'échantillonnage, ou lorsqu'il y a danger d'un éboulement de terrain, etc.
- ✓ **Lunettes de protection et écran facial** : Le port de lunettes de protection ou d'un écran facial est nécessaire lorsque les yeux ou le visage sont exposés à des particules en mouvement, des fumées, des gaz ou des éclaboussures de matières dangereuses.
- ✓ **Appareil respiratoire** : La protection du système respiratoire est indispensable lorsque les concentrations de fumées, de gaz, de poussières ou de vapeurs dépassent les normes d'exposition.
- ✓ **Gants de sécurité** : Il est nécessaire de se protéger les mains lors de la manutention d'objets présentant des arêtes vives, des risques de chocs électriques, une surface abrasive ou rugueuse, lors de l'échantillonnage ou lors de la manipulation de substances corrosives ou toxiques.
- ✓ **Bottes de sécurité** : Les pieds doivent être protégés en tout temps lors de l'échantillonnage. Les bottes ou les souliers de sécurité avec un embout et une semelle d'acier doivent être portés pour ce genre de travail.
- ✓ **Vêtements protecteurs** : Le corps doit être vêtu convenablement (bas, pantalon long et chemise à manches longues) en tout temps sur un terrain d'échantillonnage. Il doit être protégé s'il y a des risques de contact avec des produits chimiques, des matières infectieuses, le froid ou le feu.
- ✓ **Protecteurs auditifs** : Des bouchons d'oreilles ou des coquilles doivent être utilisés si le niveau de bruit au point d'échantillonnage est supérieur à 90 décibels (dB).

## **CHAPITRE V**

# **MÉTHODES D'ANALYSE**

## Introduction

La détection d'une espèce chimique ou biochimique ainsi que l'évaluation de sa quantité ou de sa concentration peuvent être faites soit à l'aide d'instruments d'analyse tels que les chromatographes ou les divers spectromètres, soit à l'aide de capteurs. La conception de ces instruments d'analyse permet d'obtenir une analyse complète du milieu.

Dans ce chapitre, nous présenterons les principales techniques d'analyse des eaux pour la détection des différents polluants. [12]

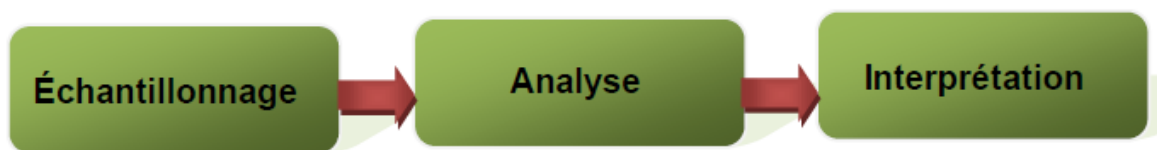


Figure V.1 — Les trois étapes d'études de qualité des eaux.

## V.1 Méthodes et moyens d'analyse

### V.1.1 Analyses sur site

Certains paramètres peuvent évoluer pendant le transport des échantillons au laboratoire et il est toujours préférable de faire ces déterminations sur le terrain pH, température,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ , potentiel d'oxydoréduction, oxydants résiduels... La mesure de ces paramètres repose souvent sur des méthodes de précision inférieure à celle des méthodes de laboratoire mais l'intérêt de la mesure immédiate peut être prépondérant compte tenu des variations susceptibles d'intervenir durant le transport et la conservation en laboratoire. Par ailleurs, ces analyses sont aussi nécessaires lors de l'étude prolongée d'une eau brute ou d'un effluent en vue de l'établissement d'un projet ou de l'optimisation d'une installation de traitement.

#### V.1.1.1 Méthodes potentiométriques

Ces méthodes mettent en œuvre le plus souvent des électrodes spécifiques qui sont utilisées par immersion dans l'eau ; elles permettent de mesurer : pH, potentiel d'oxydoréduction, oxygène,

turbidité, résistivité, fluorures,... Le couplage de ces sondes à une unité centrale de saisie de données permet de suivre sur le site l'évolution de la qualité de l'eau dans le temps.

### V.1.1.2 Méthodes colorimétriques

Ces méthodes mettent en jeu des "réactions colorées" dont l'intensité de la couleur obtenue est évaluée au moyen de comparateurs possédant des disques, plaquettes ou bandes colorées servant d'étalons.

### V.1.1.3 Méthodes volumétriques

De nombreux paramètres sont déterminés par volumétrie (alcalinité, dureté totale, dureté calcique, chlorures...). Des malles contenant de la verrerie classique de laboratoire permettent ces déterminations (burettes, erlenmeyer, éprouvettes graduées, fioles...). [13]

## V.1.2 Analyses au laboratoire

### V.1.2.1 Méthodes spectrales

#### ✓ La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Cette méthode d'analyse dite élémentaire permet de doser des éléments chimiques à l'état de traces (en très faible quantité : quelques ppm) contenus dans une solution. Une source de rayonnement discrète émet des radiations dont la longueur d'onde correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité des atomes de l'échantillon à analyser. Par ailleurs, l'échantillon est atomisé soit par une flamme ou un four en graphite. Le rayonnement passe ainsi au travers de l'atomiseur et est en partie absorbé. Le rayonnement émergent (non absorbé) passe alors par un monochromateur jusqu'à un photodétecteur et un système de réduction des données. L'absorption est ensuite mesurée et celle-ci est une fonction linéaire de la concentration de l'analyte. La fréquence  $\nu$  du photon dépend de l'énergie  $\Delta E$  acquise par l'atome par la relation :

$$\Delta E = h\nu$$

Où  $h$  est la constante de Planck.

S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

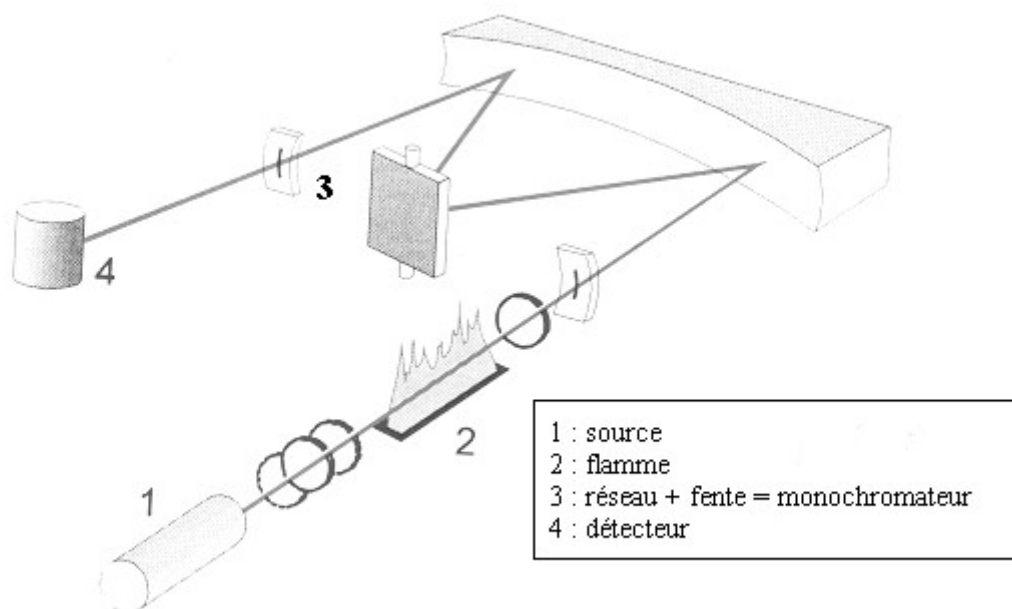


Figure V.2 — Spectrophotomètre d'absorption atomique.

**Avantages :** haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

**Inconvénients :** nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc...), nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.

#### ✓ Spectrophotométrie d'absorption UV et IR

Dans le domaine de l'eau, ces techniques sont surtout utilisées pour quantifier des familles de matière organique (MO). La mesure de l'absorption UV à 254 nm est un indice caractéristique des substances possédant une ou plusieurs doubles liaisons. La même mesure à d'autres longueurs d'onde complète l'examen. La mesure du COT (Carbone organique total) fait intervenir une minéralisation du carbone organique par oxydation chimique et UV ou par combustion et une détection du  $CO_2$  par IR. La limite de détection



de la méthode est de 0,2 mg/l et la précision est de 10%. [13]

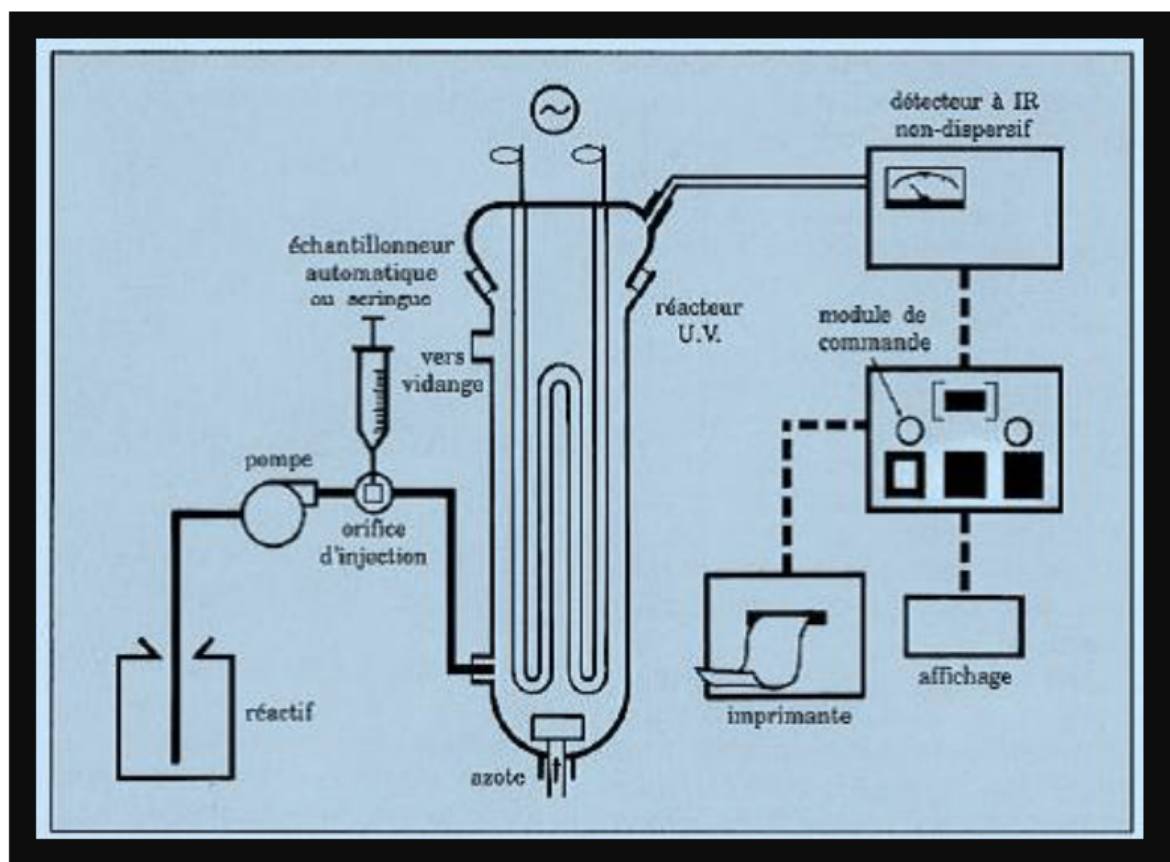


Figure V.3 — Principe de la mesure du COT.

**Avantages :** La spectroscopie UV/Vis est une méthode rapide, simple d'usage et multi-élémentaire, dans un temps d'analyse court ce qui la rend utile pour la surveillance de l'eau en ligne et en temps réel. Elle est utilisable avec de petits appareils transportables, de faible coût d'entretien, par du personnel à formation réduite.

**Inconvénients :** sont généralement cités la sensibilité à la turbidité, la fréquence d'étalonnage, la saturation du signal induisant parfois la nécessité de dilution de l'échantillon, la durée de vie des réactifs.

#### ✓ Spectrométrie de masse (SM)

L'utilisation d'un couplage CG-SM permet le dosage des différentes familles de composés chromatographiables en phase gazeuse en utilisant un seul solvant d'extraction (ex. : le dichlorométhane) et une seule séparation chromatographique. Les composés sortant du

chromatographe sont fragmentés par un bombardement d'électrons. L'ensemble des ions détectés (masse/charge) constitue le spectre caractéristique de la molécule. L'ordinateur vient au secours du technicien pour l'exploitation des spectres. Ce détecteur est le plus performant car il permet une identification des molécules même en cas de mauvaise séparation sur la colonne, d'où l'intérêt de la spectrométrie de masse par rapport aux détecteurs spécifiques (figure V.4).

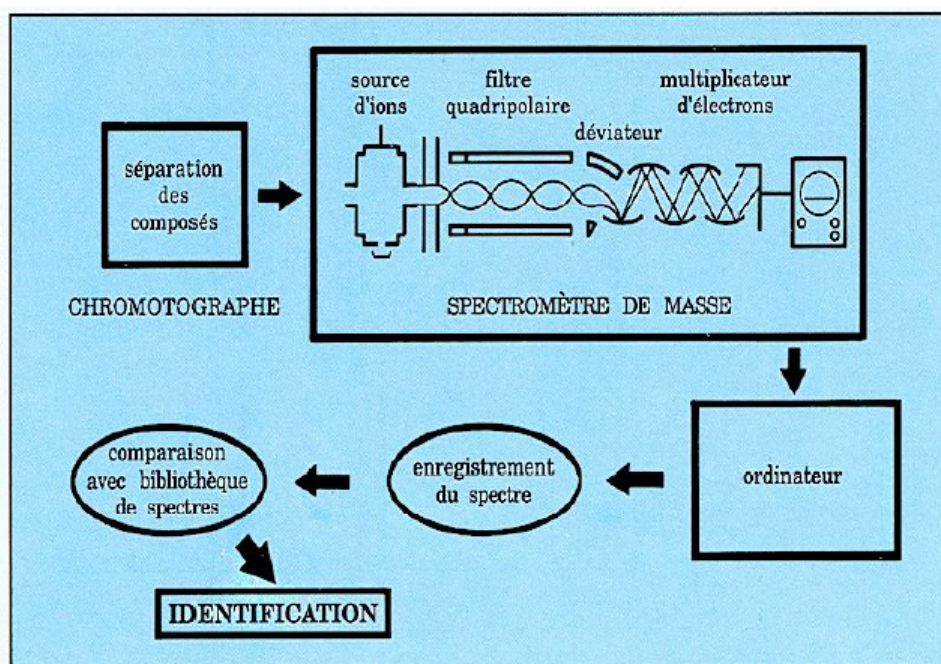


Figure V.4 — Principe de l'utilisation de spectrométrie de masse.

### V.1.2.2 Méthodes chromatographiques

#### ✓ La chromatographie en phase gazeuse

En chromatographie en phase gazeuse (CG), la technique en colonne capillaire est utilisée en raison de son pouvoir de résolution inégalé, de la disponibilité de détecteurs universels et de son couplage aisé à la spectrométrie de masse (SM). Un chromatographe en phase gazeuse ou liquide comporte trois parties : un injecteur, une colonne de séparation et un détecteur.

Après avoir introduit l'échantillon au moyen d'une micro-seringue par l'injecteur, la séparation des molécules s'effectue dans la colonne en fonction d'un gradient de température.

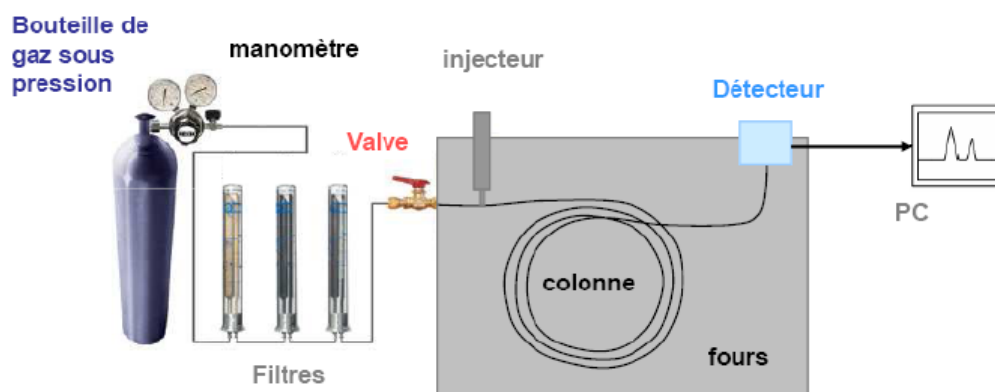


Figure V.5 — Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

A leur sortie de la colonne chromatographique, les composés séparés passent individuellement dans un détecteur dont la fonction est de donner un signal (sous forme de pic) dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de composé injecté, ce qui permet d'assurer, par le biais d'un étalonnage, une analyse quantitative. Les détecteurs universels présentent une sensibilité moyenne pour la plupart des composés organiques, alors que les détecteurs "spécifiques" donnent une réponse beaucoup plus intense pour certaines familles chimiques. Le détecteur universel par excellence est celui à ionisation de flamme (FID). Des détecteurs spécifiques sont : le détecteur à capture d'électrons (ECD) sensible aux composés halogénés, le détecteur thermo-ionique pour des composés azotés et phosphorés, le détecteur à photoionisation (PID) pour des composés aromatiques.

## **CHAPITRE VI**

# **TRAITEMENT DES EAUX**

## **Introduction**

Dans l'industrie, l'eau est utilisée à des fins diverses : alimenter les chaufferies et les systèmes de refroidissement, constituer des produits, servir de support aux réactions, nettoyer les installations, rincer les produits, assurer la protection contre les incendies, etc. Une fois qu'elles deviennent usées, ces eaux contiennent des polluants et nécessitent d'être traitées.

Le traitement des eaux usées permet aux industries de s'assurer que leurs processus de production respectent l'environnement. En outre, comme le traitement des effluents industriels représente un coût, l'optimisation des processus de production pour les différents flux d'eau nécessaires est essentielle pour la performance économique de l'industrie.

### **VI.1 Eaux usées brutes**

Les eaux usées brutes sont des eaux qui n'ont pas été traitées. Par le passé, et même à l'époque où les égouts se sont répandus, les eaux usées étaient souvent rejetées sans avoir été traitées. Les plans d'eau ont la capacité de se débarrasser par eux-mêmes de polluants, mais seulement jusqu'à un certain point. Les collectivités comprennent maintenant à quel point il est important d'avoir une eau de bonne qualité, à la fois pour la santé des êtres humains et celle de l'environnement. Rejeter des eaux usées non traitées dans l'environnement est donc devenu inacceptable.

### **VI.2 Traitement des eaux**

#### **VI.2.1 Prétraitement**

En ce qui concerne le traitement des eaux usées, la première étape consiste à retirer les débris de l'eau dès qu'elle entre dans l'usine, c'est-à-dire du bois, des vêtements, du plastique, du verre, du métal, du sable ou du gravier. Il s'agit du traitement préliminaire. Les eaux usées sont alors retenues dans un grand bassin de décantation pendant plusieurs heures pour que les matières solides puissent se déposer dans le fond ; l'accumulation de ces matières entraîne la formation d'une couche de boue. Les matières solides plus légères, comme les matières grasses,

les huiles et les graisses, restent à la surface pour former un chapeau de boue. La boue du fond et celle qui se trouve à la surface sont retirées pour être traitées. Les eaux d'égout décantées passent ensuite à la prochaine étape du traitement.

✓ **Le dégrillage :**

Il s'agit de séparer des eaux brutes. Les matières les plus volumineuses, en faisant passer l'effluent d'entrée à travers des barreaux dont l'espacement est déterminé en fonction de la nature de l'effluent. [14]

✓ **Le dessablage :**

Le dessablage a pour but d'extraire des effluents bruts les graviers, sables et particules minérales, de façon à éviter les dépôts dans les canaux et conduites, à protéger les pompes et autres appareils contre l'abrasion, à éviter de surcharger les stades de traitement suivants.[15]

✓ **Dégraissage :**

Le dégraissage a pour but d'extraire des graisses figées de façon à éviter leurs entraînements dans les autres ouvrages de traitement. C'est généralement le principe de la flottation qui est utilisé pour l'élimination des huiles. Son principe est basé sur l'injection de fines bulles d'air dans le bassin de déshuilage, permettant de faire remonter rapidement les graisses en surface. Leur élimination se fait ensuite par raclage de la surface.

✓ **Dégazage :**

Le dégazage est une opération qui consiste à mettre en contact intime l'eau et l'air. Il a pour but : D'éliminer les gaz dissous y compris les traces éventuelles d'hydrocarbures légers, de façon à localiser le risque d'inflammation.

## VI.2.2 Traitement primaire (physico-chimique)

Le but d'un traitement physico-chimique est de permettre la séparation de phases :

- solide/liquide : élimination de matières en suspension.
- liquide/liquide : élimination d'hydrocarbures et d'huiles/grais.

### VI.2.2.1 Traitement physique

#### ✓ **Décantation primaire :**

C'est un procédé d'enlèvement des matières solides décantables en suspension dans l'eau. Cette méthode fondée sur le phénomène de sédimentation vise la séparation des particules en suspension dans un liquide, par dépôt sous l'action de leurs poids (décantation gravimétrique) ou de la force centrifuge (décantation centrifuge). Le phénomène de sédimentation peut se manifester différemment selon la concentration de la suspension, les caractéristiques propres des particules et les interactions possibles entre elles. [16]

Si le traitement primaire est le seul niveau de traitement, les eaux décantées sont alors désinfectées puis rejetées dans le milieu récepteur.

#### ✓ **Filtration :**

C'est un procédé pour séparer les impuretés suspendues ou colloïdales dans l'eau en faisant passer celle-ci dans un médium poreux, ex : sable. [16]

### VI.2.2.2 Traitement chimique

Le but du traitement chimique est d'enlever toutes particules fines suspendues n'ayant pas sédimenter de façon à obtenir une eau transparente. [16]

#### ✓ **Coagulation –Floculation :**

Le mot coagulation vient du latin coagulare qui signifie « agglomérer », La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. Le temps nécessaire pour parcourir 1 m en chute libre peut être de plusieurs années. [17]

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration. [18]

- **Les particules colloïdales** : Les particules colloïdales sont caractérisées par deux points essentiels : d'une part, elles ont un diamètre très faible (de 1  $\mu\text{m}$  à 1 nm) - d'autre part, elles ont la particularité d'être chargées électro négativement, engendrant des forces de répulsions inter-colloïdales. Ces deux points confèrent aux colloïdes une vitesse de sédimentation extrêmement faible (que l'on peut même considérer comme nulle dans le cadre du traitement de l'eau).
- **Coagulant** : C'est un produit utilisé afin de favoriser la coagulation des colloïdes contenus dans l'eau à traiter. Et le coagulant c'est :
  - cation trivalent.
  - Non toxique.
  - Insoluble dans un pH relativement neutre. [16]

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et pour produire un floc sont :

Sels d'aluminium	formule chimique	Sels de Fer	formule chimique
Sulfate d'aluminium	$Al_2(SO_4)_3$	Chlorure ferrique	$FeCl_3$
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3$	Sulfate ferrique	$Fe_2(SO_4)_3$
Alunate de sodium	$NaAlO_2$	sulfate ferreux	$FeSO_4$

*Tableau VI.1* — Les principaux coagulants utilisés.

- **But de la coagulation** : La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra facilement éliminer par décantation.  
Donc, L'opération de coagulation a pour but la croissance des particules (qui sont essentiellement colloïdales) par déstabilisation des particules en suspension puis formation de floes par absorption et agrégation. Les floes ainsi formés seront décantés et filtrés par la suite.
- **Facteurs influençant la coagulation** : Les principaux facteurs influençant le processus de coagulation sont :
  - **Le pH** : ce paramètre influe considérablement sur le processus de coagulation, en effet pour chaque eau, il existe une gamme de pH pour laquelle la coagulation



à lieu rapidement. Cette gamme dépend de la nature du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. [17]

- **Les sels dissous** : les sels contenus dans une eau influent sur la coagulation car ils provoquent une modification de la gamme de pH optimal, une modification de la quantité de coagulant et une modification du temps requis pour la floculation. [17]
- **Influence de la turbidité** : La turbidité des eaux de surface en grande partie due à la présence de particules de glaise dont le diamètre varié de 0,2 à 0,5 $\mu$ m. Il s'agit donc des grosses particules colloïdales qui peuvent se déposer naturellement. La coagulation de ces particules est assez facile à réaliser lorsqu'on maintien le pH dans sa plage optimale. On peut faire par ailleurs les constatons générales suivantes :
  - Il faut ajouter une concentration minimale de coagulant pour obtenir une certaine quantité de floc.
  - Lorsque la turbidité augmente, il faut augmenter la concentration de coagulant. L'augmentation de la quantité de coagulant ne varie toutefois pas de façon linéaire en fonction de l'augmentation de la turbidité.
  - Lorsque la turbidité est très élevée, la quantité de coagulant nécessaire est relativement faible, car la probabilité de collision entre les particules est très élevée .Par contre, lorsque la turbidité est faible, la coagulation est difficile. [19]

#### ✓ **Flottation** :

Contrairement à la décantation, la flottation consiste à former des amas de particules qui ont une densité inférieure à celle de l'eau et qui vont donc se retrouver en surface.

La flottation peut être «naturelle », pour les graisses par exemple, «assistée » si de particules qui flotteraient naturellement ont besoin d'une intervention, ou alors «provoquée » s'il est nécessaire d'ajouter de l'air (sous forme de micro-bulles) qui va se fixer sur des particules.

La flottation est utilisée pour éliminer les graisses par exemple (dégraissage), des floccs, pour séparer et récupérer des fibres en papeterie, épaissir des boues de station d'épuration (diminuer leur teneur en eau)...

✓ **La Photocatalyse :**

Les Procédés d'Oxydation Avancées (POA) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dont la production des radicaux hydroxyles -OH et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées.[20]

✂ **La photocatalyse hétérogène :**

✓ **Principe et généralités :**

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques et inorganiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés comme  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $Fe_2O_3$  et CdS ont l'avantage d'absorber par rapport au  $TiO_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ils sont instables durant l'action photocatalytique. Le  $TiO_2$ , au contraire, est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de sa stabilité, son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser les polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence du  $TiO_2$  en plus il ne nécessite pas d'additifs. La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ), à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV.[21]

✓ **Facteurs influençant la photocatalyse :**

L'efficacité de la réaction de photocatalyse est influencée par différents paramètres qui peuvent être optimisés :

- **Concentration en catalyseur :** Les vitesses de réactions initiales sont directement proportionnelles à la masse (m) de catalyseur.

- **Concentration initiale en polluant** : Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant.
  - **Surface spécifique du catalyseur** : La faible taille des cristaux et la surface spécifique du catalyseur pour une meilleure adsorption des polluants.
  - **Influence du pH initial** : Le pH de la solution joue un rôle important en photocatalyse, car il définit l'état électrique de la surface du  $TiO_2$  qui présente un caractère amphotère.
  - **Accepteurs d'électrons** : La concentration en oxygène dans un réacteur photocatalytique affecte directement la vitesse de réaction.
  - **Influence du flux lumineux** : la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux.
- ✓ **Mode d'action photocatalytique de  $TiO_2$**  :

Le mécanisme photocatalytique peut être divisé en cinq étapes indépendantes :

1. Migration des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur, y compris dans la porosité du photocatalyseur ;
2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du catalyseur ;
3. Réaction en phase adsorbé (étape où se déroule la réaction photocatalytique) ;
4. Désorption des produits ;
5. Migration des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide.

Par l'action de la lumière du soleil sur le semi-conducteur ( $TiO_2$ ) se forment des paires électron-trou. Ces électrons-trous peuvent ou bien se recombiner, ou bien rester séparés par l'adsorption d'autres matières à la surface (polluants). Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ensuite se produire entre les électrons capturés et les polluants adsorbés.

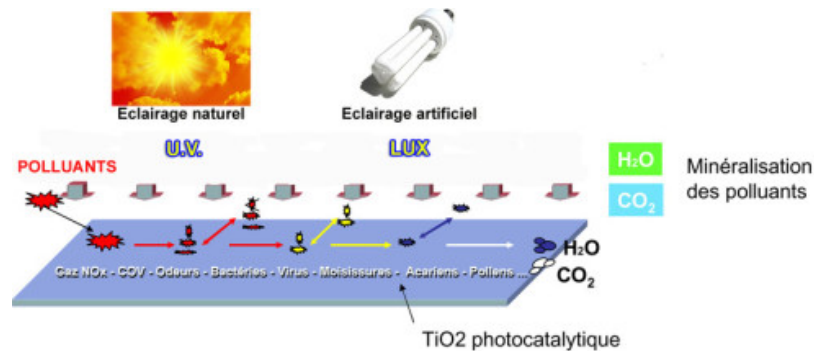


Figure VI.1 — Schéma du processus de la photocatalyse sur le  $TiO_2$ .

#### ✓ **$TiO_2$ en suspension ou supporté (lit fixe) :**

La photocatalyse peut s'appliquer en solution ou en phase gazeuse en utilisant le catalyseur sous forme des particules en suspension ou supporté. Des configurations de réacteur contenant des particules en suspension ont été proposées comme les plus efficaces par rapport aux catalyseurs immobilisés sur des supports solides. Cependant, l'emploi de poudres dispersées en solution présente un inconvénient majeur : une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit en être éliminé par filtration. Cette opération augmente la durée globale du traitement et le coût de l'installation. Pour éviter la filtration, la recherche s'est orientée vers des systèmes à catalyseur supporté sous forme de films minces. L'immobilisation du photocatalyseur sur un support inerte présente de nombreux avantages. Elle rend flexible le transport et la recharge du photocatalyseur, permet un flux continu des polluants, ne nécessite pas de système de filtration, et peut être utilisé pour des applications à petite et moyenne échelle, comme les purificateurs d'air en milieu domestique, en voiture, en bus ou dans le train.

#### ✓ **Domaines d'application de la photocatalyse :**

La photocatalyse est appliquée en :

- Traitement de l'eau ;
- Purification de l'air ;
- Destruction des micro-organismes ;
- Désodorisation.

✓ **Avantages et inconvénients de la photocatalyse :**

**Avantages :**

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Minéralisation totale possible : formation de  $H_2O$  et  $CO_2$  et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

**Inconvénients :**

- L'utilisation du  $TiO_2$  en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du photocatalyseur de l'eau traitée et le recyclage du  $TiO_2$ . La taille des particules de  $TiO_2$  étant de l'ordre de 50 nm, le prix requis pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle.
- Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié mais cela pose un problème car la fixation du catalyseur sur une plaque en verre n'est pas aussi facile.

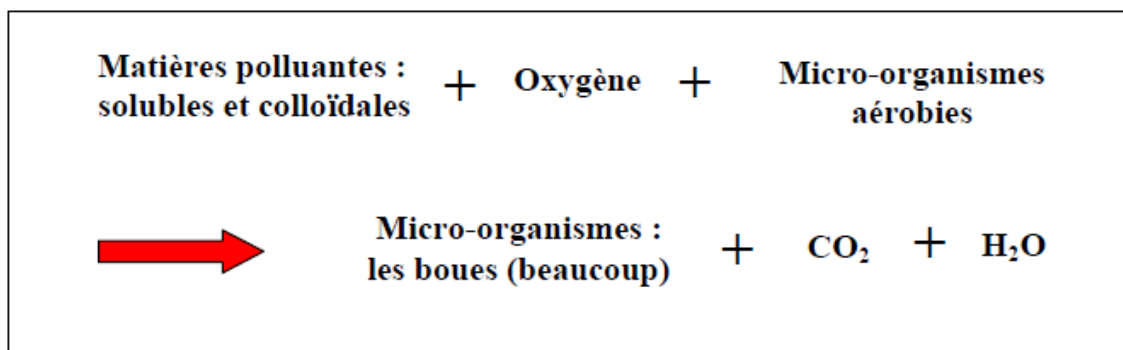
### VI.2.3 Traitement secondaire (biologique)

Il y a deux stratégies principales pour la mise en œuvre des micro-organismes dans le traitement des eaux usées : la stratégie aérobie et la stratégie anaérobie.

**- Stratégie de mise en œuvre des micro-organismes en aérobie :**

Dans cette stratégie on cherche à transformer la pollution en biomasse microbienne, c'est à dire en matière insoluble facile à récupérer par décantation.

L'oxygène qui est apporté dans l'eau à traiter, va être consommé avec les matières polluantes pour la croissance microbienne. Cette réaction d'oxydation biologique conduit à la production de chaleur et de quantité de boues (dites «boues biologiques»). Cette quantité varie de 0,2 à 0,5 kg de biomasse microbienne (exprimée en matière sèche) par kg de DCO éliminée.



*Figure VI.2* — Schéma de principe de la mise en œuvre des micro-organismes en aérobose.

#### VI.2.4 Traitement tertiaire

L'objectif des traitements tertiaires est d'éliminer les éléments indésirables pour améliorer la qualité de l'eau épurée en vue de leur rejet dans le milieu naturel ou de leur réutilisation.

#### VI.3 Traitement des boues

Les traitements biologiques ou physico-chimiques utilisés pour l'épuration des eaux résiduaires génèrent une production importante de boues diluées (> 99% d'eau) et contenant de la matière organique fermentescible. Les deux principaux objectifs de la filière de traitement des boues seront donc :

- De stabiliser les matières organiques pour éviter toute fermentation incontrôlée qui entraînerait des nuisances olfactives.
- D'éliminer un maximum d'eau afin de diminuer les volumes de boues à évacuer.

Un traitement chimique des odeurs est souvent associé à ce traitement.

## **Deuxième partie**

### **Partie expérimentale**

# CHAPITRE I

## ÉCHANTILLONNAGE



Nous avons effectué les analyses physico-chimiques des eaux de rejets industriels de la zone centre de Hassi R'mel. Les eaux huileuses à traiter proviennent de :

- Module 0 du traitement de gaz : débit de 250m<sup>3</sup>/j ;
- Module 1 du traitement de gaz : débit de 350m<sup>3</sup>/j ;
- Module 4 du traitement de gaz : débit de 250m<sup>3</sup>/j ;
- Centre de stockage et de transfert des fluides CSTF : débit de 100m<sup>3</sup>/j ;
- Centre de traitement d'huile CTH1 : débit de 450m<sup>3</sup>/j ;
- Centre de traitement d'huile CTH3 : débit de 100m<sup>3</sup>/j.

Le prélèvement a été fait :

- Le 15 Mars 2016 à 8h pour l'échantillon avant l'entrée à l'unité déshuilage ;
- Le 15 Mars 2016 à 15h30 pour l'échantillon après la sortie de l'unité déshuilage.

Le choix du point de prélèvement :

- Avant l'entrée à l'unité de déshuilage au niveau de la cuve CPI S-102 (Corrugated Plate Interceptor), qui est un bassin séparateur équipé d'un ensemble de plaques parallèles inclinées pour faciliter la décantation des particules solides non décantées ;
- Après la sortie de l'unité de déshuilage au niveau de la sortie des filtres de charbon F-102 B.



*Figure I.1* — Bassin séparateur CPI.

### I.1 Mode d'échantillonnage

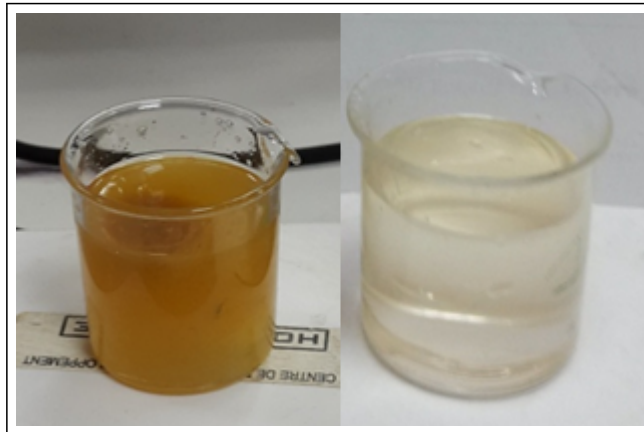
L'échantillonnage a été réalisé comme suit :

- L'échantillon a été prélevé manuellement ;
- Les flacons en verre conçus pour les prélèvements d'eau sont préalablement lavés, rincés soigneusement pour éliminer toute trace d'un éventuel détergent ;
- Au moment du prélèvement, le flacon est rincé avec de l'eau à analyser ;
- Les flacons remplis complètement sont fermés hermétiquement puis recouverts avec du papier aluminium pour assurer une double protection contre toute contamination probable.

### I.2 Conservation de l'échantillon

Les échantillons sont transportés de Hassi R'mel au Centre de Recherche et Développement dans des glacières, ensuite ils sont conservés dans un réfrigérateur dont la température est de 4°C.

### I.3 Les échantillons



*Figure I.2* — Echantillon avant et après traitement par photocatalyse.

## **CHAPITRE II**

# **UNITÉ DE DÉSHUILAGE**

## II.1 Présentation de la station de déshuilage de la région centre de Hassi R'mel

Les rejets des centres de traitement d'huile et des modules de traitement de gaz sont représentés essentiellement par des eaux de gisement salées saturées contenant : des hydrocarbures, des métaux lourds en très faible quantités, des inhibiteurs de corrosion, des détergents, du gaz, de l'huile, des huiles de vidange, de la poussière métallique et des produits chimiques des laboratoires tels que les acides chlorhydrique et sulfurique, la soude caustique. . .

Les effluents huileux sont envoyés vers la station de déshuilage pour subir les étapes de traitements décrits dans les sections suivantes.

## II.2 Filière eau

### II.2.1 Premier étage : Traitement physique

On distingue en premier lieu le traitement physique (décantation) par le bac tampon qui a pour but l'homogénéisation des eaux, la récupération préliminaire de l'huile surnageante, et la favorisation de la précipitation des MES qui seront raclées au fond du bac.

### II.2.2 Deuxième étage : Traitement chimique

La deuxième étape est appelée le traitement chimique. Il consiste à l'élimination des particules fines qui se comporte comme une suspension colloïdale, par l'addition d'un coagulant et d'un floculant puis par flottation pour la séparation des flocons.

- **le coagulant utilisé** : Le poly-électrolyte c'est un polymère soluble dans l'eau. Ce coagulant neutralise les répulsions entre les particules, ce qui permet leur regroupement en flocons.
- **Le floculant ajouté** : généralement un polymère, il joue le rôle de colle entre les colloïdes, dans notre cas c'est la silice activée.

### **II.2.3 Troisième étage : Filtration et ultrafiltration**

Cette étape assure une granulométrie des matériaux inférieure ou égale à 5 microns.

La filtration de l'eau déshuilée est effectuée en utilisant des filtres à double couche filtrante en sable de quartz et hydro-anthracite, l'ultrafiltration est prévue par deux filtres à cartouches pour l'élimination des particules plus petites et des traces d'hydrocarbures.

### **II.3 Filière boues**

Les boues récupérées des différents étages de la station de traitement suivent un parcours qui les transformera de l'état de boues fraîches en boues sèches et stockées dans une décharge contrôlée. Les composants de la filière seront les suivantes :

- Epaisseur des boues ;
- Centrifugeuse ;
- Décharge couverte.

## **CHAPITRE III**

# **TRAITEMENT PAR PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE**

Le traitement a été fait à l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES) de Bousmail au niveau du laboratoire Epuraton et valorisation des eaux de rejets.



*Figure III.1* — Unité de Développement des Equipements Solaire.

### III.1 Présentation de l'UDES

L'Unité de Développement des Equipements Solaires a été créée par arrêté N° 008 du 9 Janvier 1988 de la Présidence de la République, ces principales missions sont de :

- Réaliser des travaux de conception, de dimensionnement et d'optimisation des équipements en énergies renouvelables pour la production de la chaleur, l'électricité, le froid et le traitement des eaux ;
- Mettre en œuvre toutes études et recherches de développement de procédés technologiques de fabrication de prototypes, équipements et des préséries ;
- Etablir des études technico-économiques, d'engineering pour mettre en place des installations pilotes en vue d'assurer le transfert et la maîtrise de nouvelles technologies ;
- Mettre en place les techniques de caractérisation, de tests, de contrôles qualité et de conformité, en vue d'assurer la qualification, l'homologation et la certification des équipements développés.

### III.2 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur la décomposition et la dégradation de la matière organique sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées.

Elle a pour but la minéralisation totale des polluants en  $CO_2$ ,  $H_2O$  et composés inorganiques.

– **Réactif utilisé :**

Le dioxyde de Titane  $TiO_2$  commercial de marque Biochem



*Figure III.2 —  $TiO_2$  en poudre.*

– **Appareillage :**

- un micro-filtre de seringue avec un seuil de rétention égale à  $0.45 \mu m$  ;
- Bécher ;
- Agitateur.

– **Mode opératoire :**

- Pesez 1g de  $TiO_2$  ;
- Mettez 1L de l'échantillon dans un bécher + 1g de  $TiO_2$  ;
- Agitez pendant 4 à 9h sous la lumière solaire ;
- Filtrez l'échantillon par un micro-filtre pour éliminer le  $TiO_2$  en suspension.





*Figure III.3* — L'échantillon lors du traitement par photocatalyse.

## **CHAPITRE IV**

# **ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES**

#### IV.1 Paramètres physiques

##### ✓ Détermination de la température :

La température est une grandeur physique mesurée soit à l'aide d'un thermomètre, un pH mètre ou bien un multimètre.

##### ✓ Détermination du pH :

Le potentiel d'hydrogène sert à connaître la nature du milieu (eaux usées) acide, basique ou neutre. Le pH est déterminé à l'aide d'un pH mètre (inolab pH7310) suivant ces étapes :

- On rince l'adaptateur avec l'eau distillé ;
- On immerge l'adaptateur dans 100ml de l'échantillon sous l'agitation ;
- Le résultat est lu directement après la stabilisation de la valeur du ph.



Figure IV.1 — pH mètre inolab pH7310

##### ✓ Détermination de Conductivité Electrique (CE) :

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à faciliter le déplacement des charges électriques et donc permettre le passage d'un courant électrique.

La mesure de la CE se fait en utilisant un multimètre (HACH HQ 40d) suivant ce mode opératoire :

- On rince l'électrode par l'eau distillé ;
- On immerge l'électrode dans la solution à analyser ;
- On lit la valeur de la conductivité affiché sur l'écran par ms/cm.



Figure IV.2 — multimètre HACH HQ 40d

✓ **Détermination des Matières en suspension (MES) :**

La notion de matière en suspension (MES) désigne l'ensemble des matières solides insolubles visibles à l'œil nu présentes dans un liquide. Plus une eau en contient, plus elle est dite turbide.

• **Appareillage :**

- Pompe de filtration sous vide (voir annexe) ;
- Papier filtre dont le diamètre égal à  $45\mu\text{m}$ .

• **Mode opératoire :**

Pour déterminer la quantité des matières en suspension on suit les étapes suivantes :

- On pèse le papier filtre ( $m_1$ ) ;
- On prend 100ml de l'échantillon ;
- On filtre l'échantillon sous vide par un papier filtre  $45\mu\text{m}$  ;
- On sèche dans une étuve à  $105^\circ\text{C}$  pendant 30minutes ;
- On pèse le papier filtre plus la matière en suspension ( $m_2$ ).
- On calcule La teneur en MES dans l'échantillon par l'équation suivante :

$$[MES]mg/l = (m_2 - m_1) * 10^3 / PE \quad PE : \text{Prise d'Essai.}$$

Remarque : si l'eau est huileuse on rince le papier filtre avec le chloroforme.

✓ **Détermination de la turbidité :**

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules suspendues qui la troublent. La détermination de la turbidité mesure une propriété optique de l'échantillon d'eau qui

résulte de la dispersion et de l'absorption de la lumière par les particules de matières en suspension présentes dans l'échantillon. La quantité de turbidité mesurée dépend de variables telles que la taille, la forme et les propriétés de réfraction des particules. Il n'existe pas de relation directe entre la turbidité d'une eau et sa teneur en matières en suspension.

- **Appareillage :**

- Cellules en verre de 25ml ;
- Spectrophotomètre de type DR2010.



*Figure IV.3* — Spectrophotomètre DR2010

- **Mode opératoire :**

- On allume le spectrophotomètre DR2010 en appuyant sur la touche POWER ;
- On introduit le numéro de programme mémorisé pour la mesure de la turbidité ;
- On remplit une cellule avec 25ml d'eau distillée et une autre avec l'échantillon à analyser ;
- On place le blanc (eau distillée) dans le puits de mesure et on ferme le capot ;
- On presse ZERO, l'affichage indique ATTENDRE puis 0, NTU TURBIDITE
- On place la deuxième cellule (celle qui contient l'échantillon à analyser) dans le puits et on ferme le capot.
- On presse READ/ENTER ; l'affichage indique ATTENDRE puis le résultat en Unité de Turbidité Néphélométrique (NTU) s'affiche sur l'écran.

## IV.2 Paramètres chimiques

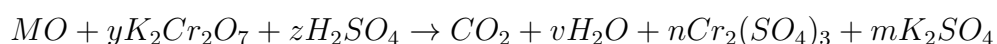
### ✓ Détermination de la Demande Chimique en Oxygène DCO :

La valeur de la DCO indique la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique d'une eau en mg/L ou à l'aide d'un oxydant : le bichromate de potassium.

#### • Principe :

Les substances oxydables réagissent avec le bichromate de potassium sulfurique, en présence de sulfate d'argent. Le chlorure est masqué avec du sulfate de mercure. La coloration verte du  $Cr^{3+}$  sera déterminée photométriquement.

#### • Réaction :



#### • Réactifs :

Cuve LCK514 contient : 65% d'acide sulfurique, sulfate de mercure, bichromate de potassium. (voir annexe)

#### • Appareillage :

- Thermoréacteur HT 200S LANGE HACH ;
- Spectrophotomètre DR 1900 LANGE HACH ;
- Micropipette de 0-1 ml.



Figure IV.4 — Thermoréacteur HT 200s



Figure IV.5 — Spectrophotomètre DR1900

- **Mode opératoire :**

- Homogénéiser l'eau à analyser en agitant pendant deux minutes ;
- Allumer le réacteur à DCO (HT200s) et préchauffer à 148°C ;
- Prélever 0.5ml d'eau à analyser et les introduire dans la cuve d'analyse LCK014 ;
- Fermer hermétiquement le bouchon du tube ;
- Mélanger le contenu du tube en le retournant plusieurs fois ;
- Placer le tube dans le thermoréacteur et chauffer pendant 15 minutes ;
- Eteindre le réacteur, mélanger le contenu du tube, puis laisser refroidir ;
- La lecture de la DCO se fait par le spectrophotomètre DR1900 à une longueur d'onde égale à 860nm.

- ✓ **Détermination de la Demande Biochimique en Oxygène  $DBO_5$  :**

La demande biochimique en oxygène ( $DBO_5$ ) est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques (biodégradables) par voie biologique (oxydation des matières organiques biodégradables par des bactéries).

- **Principe :**

En fonction de la valeur de la DCO mesurée et de la valeur de  $DBO_5$  suspecté, il est introduit une quantité connue de l'échantillon dans un flacon de mesure qui est relié au système manométrique, L'oxygène qui est absorbé par les micro-organismes pour dégrader la matière organique, est remplacé par l'air au dessus de l'échantillon dans le flacon. Le  $CO_2$  produit est absorbé par la soude. La différence de pression est directement affichée à l'échelle manométrique en mg/l de  $DBO_5$ .

- **Réactifs :**

Pastilles de soude caustique ;

- **Appareillage :**

- Flacons d'échantillons bruns en verre de 500ml de capacité ;
- Barreau magnétique d'agitation ;
- Flacon avec pastille de soude ;
- Dispositif d'agitation (OxiTop Box) ;



- OxiTop Controller OC100 pour la mesure manométrique de la  $DBO_5$ .



Figure IV.6 — Dispositif d'agitation OxiTop box



Figure IV.7 — OxiTop Controller OC100

- **Mode opératoire :**

- La valeur de la prise d'essai est déterminée en fonction des résultats attendus et en fonction de la valeur de DCO en utilisant le tableau suivant :

Marge de DCO	Volume d'échantillon en ml	Coefficient de conversion
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43.5	50
0-4000	22.7	100

Tableau IV.1 — La prise d'essai pour la détermination de la  $DBO_5$  en fonction de la valeur de DCO.

- Mesurer la prise d'essai et l'introduire dans le flacon brun ;
- Introduire un barreau aimanté dans le flacon ;
- Placer dans le col de la bouteille le support en caoutchouc qui contiendra une à deux pastilles de NaOH ;
- Fermer le bouchon du flacon ;
- Noter la date et l'heure de la mise en marche.

Après le cinquième jour, lire le résultat sur l'échelle, le multiplier par le coefficient de conversion. Le résultat correspond à la consommation d'oxygène en mg/l.



**✓ Détermination du Carbone Organique Totale (COT) :**

Le critère COT (Carbone organique Total) est un des critères du contrôle qualité d'une eau permettant de mesurer les impuretés biologiques (matières organiques) présentes dans l'eau.

**• Principe :**

L'oxydation du carbone restant en dioxyde carbone dans un four à 680°C en présence d'un catalyseur platine sous courant d'oxygène (pour améliorer l'oxydation) . L'oxygène, le catalyseur platine et la température à 680°C permettent à la fraction carbonée d'être complètement convertie en dioxyde de carbone ;

Le dioxyde de carbone produit est ensuite détecté par spectrométrie infrarouge NDIR (Non Dispersive Infrared Spectroscopy).

**• Mode opératoire :**

- Filtrer l'échantillon ;
- On prend 10ml du filtrat, on le met dans un tube à essai ;
- On met l'échantillon dans l'analyseur du COT ;
- On lit la valeur directement sur l'écran.

**• Appareillage :**

*Figure IV.8* — TOC Analyzer Formacs HT

**✓ Détermination des hydrocarbures totaux HCT :**

Les hydrocarbures totaux sont des composés organiques provenant de la distillation du pétrole et faisant partie de la famille des polluants organique persistant (POP). Il est indispensable de connaître leur concentration dans l'eau pour déterminer l'exposition des organismes vivants et procéder à une évaluation des risques environnementaux et sanitaires. Pour quantifier les hydrocarbures totaux dans l'eau, un protocole analytique a été mis en œuvre selon la norme eau (extraction par solvant, purification sur cartouche de florisil, concentration et enfin analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme).

**✓ Dosage par chromatographie en phase gazeuse :****• Principe :**

Le principe est d'extraire les hydrocarbures totaux contenus dans l'échantillon d'eau à l'aide d'un agent d'extraction, élimination des substances polaires par purification et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID).

C'est selon cette méthode que l'indice hydrocarbure a été calculé. On entend par indice hydrocarbure, la somme des concentrations des composés extractibles par un solvant hydrocarboné, dont le point d'ébullition est compris entre 36°C et 69°C, non adsorbés lors de la purification et dont les temps de rétention, en chromatographie, sont compris entre ceux du n-décane (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) et du n-tétracontane (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>).

**• Extraction :**

- Homogénéiser et acidifier l'échantillon à pH = 2. Verser 1L d'échantillon dans une éprouvette en verre d'1L et noter la valeur dans le cahier des pesées. Transvaser dans une ampoule à décanter. Ajouter 50 ml de solvant d'extraction.

Préparation du solvant d'extraction : Composition de la solution étalon mère :

- Peser 40 (+/-1) mg de n-tétracontane dans un erlenmeyer ;
- Dissoudre dans quelques millilitres de n-hexane ;

- Transvaser dans une fiole jaugée de 2 L. Rincer le bécher avec de l'hexane ;
- Ajouter 40  $\mu\text{L}$  de n-décane. Compléter avec du n-hexane jusqu'au trait de jauge ;
- Homogénéiser en agitant pendant 30min ;
- Préparer la solution fille avant chaque utilisation en diluant 10 fois la solution mère.
- Agiter l'échantillon de façon mécanique pendant 30 minutes pour faciliter le contact entre le solvant d'extraction et les HCT. Laisser décanter quelques minutes puis retirer l'eau qui est la phase du dessous à cause de sa masse volumique plus grande que le solvant d'extraction.



Figure IV.9 — séparation des deux Phases (eau-solvant d'extraction)

- **La purification :**

Le principe de cette méthode est basé sur la séparation des composés entre une phase stationnaire solide (le florisil) et une phase mobile (l'éluant). Le florisil a pour particularité d'être polaire, donc il va retenir fortement une partie de l'échantillon (la partie polaire). Les HCT sont des composés apolaires et n'auront donc pas d'affinité avec le florisil et seront élués facilement.

- On fait passer le mélange dans la cartouche de purification qui contient 2g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 2g de Florisil ;
- On rince ensuite avec 10 ml de n-hexane ;
- On Recueille la phase organique dans un erlenmeyer.

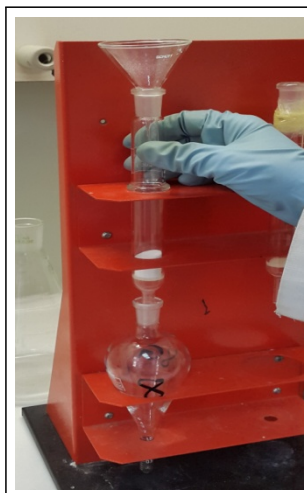


Figure IV.10 — Dispositif de purification.

- **Concentration :**

- On concentre l'extrait à un volume inférieur à 1 ml par un Système d'évaporation sous flux d'azote ;
- On recueille le volume restant dans une seringue est on complète avec du solvant d'extraction jusqu'à 1 ml. On transfère enfin l'extrait dans un vial.

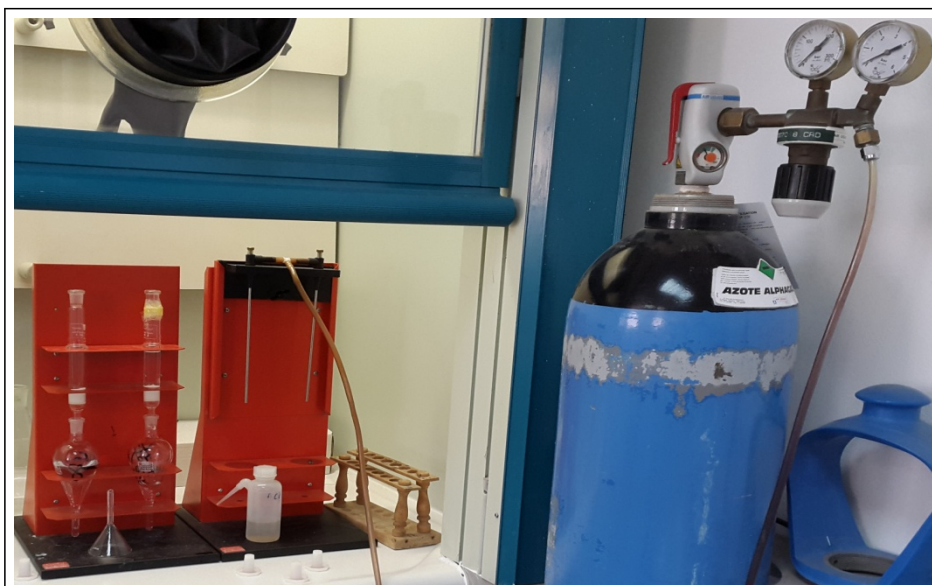


Figure IV.11 — Système d'évaporation sous flux d'azote.

- **Analyse par CPG/FID :**

On fait passer le vial dans le CPG, Après 55min on obtient la teneur en HCT en mg/l et un chromatogramme pour chaque élément analysé (voir annexe).

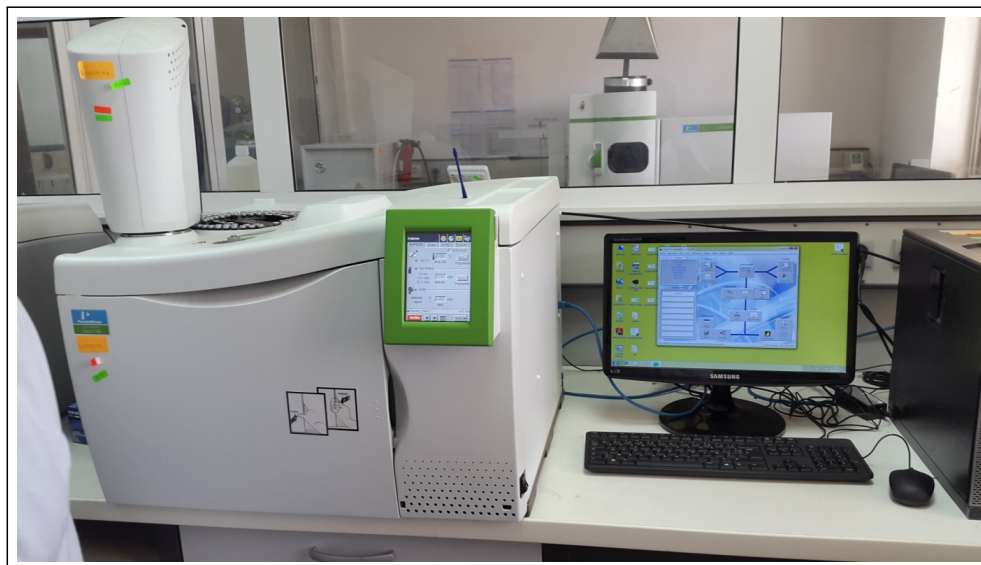


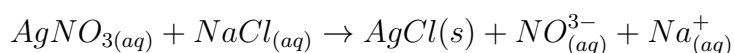
Figure IV.12 — Chromatographe en phase gaz clarus 580.

✓ **Détermination de la teneur en Chlorures :** Dans le domaine de la chimie le terme chlorure désigne un atome de chlore chargé d'un électron supplémentaire ( $Cl^-$ ) dit halogénure.

• **Principe :**

Le principe consiste à doser les ions chlore à l'état de chlorure d'argent ( $AgCl$ ) par le nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ) et en présence de chromate de potassium ( $K_2Cr_2O_4$ ).

Les anions chlorure ( $Cl^-$ ) réagit avec les nitrates d'argent ( $AgNO_3$ ) selon la réaction suivante :



• **Réactifs :**

- Nitrate d'argent à 0.1N ;
- Chromate de potassium.

• **Appareillage :** (voir annexe)

- Dosimètre ;
- Agitateur magnétique.

- **Mode opératoire :**

- On prélève une prise d'essai de 25ml de l'échantillon à analyser et on l'introduit dans un bécher ;
- On ajoute quelques gouttes de chromate de potassium (deux à trois gouttes) ;
- On titre à l'aide d'une solution de nitrate d'argent jusqu'à l'apparition d'une coloration rouge brique ; (voir annexe)
- On note le volume de nitrate d'argent affiché sur le dosimètre (V)
- On calcule la concentration par l'équation suivante :

$$C[Cl^-] \text{ en } mg/l = (V * N * 35.5 * 10^3) / PE$$

*PE* : Prise d'Essai.

- ✓ **Détermination des indicateurs de pollution :**

On détermine ces paramètres à l'aide d'un spectrophotomètre colorimètre « DR1900 » à une longueur d'onde égale à 860nm en utilisant des différents réactifs, on les appelle les LCK.

- **Appareillage :**

- Micropipette (voir annexe) ;
- Spectrophotomètre DR1900.

- **Phosphate :**

- **Principe :**

Les ions phosphate réagissent en solution acide avec les ions molybdate et antimoine pour donner un complexe de phosphore molybdate d'antimoine. Celui-ci est réduit par l'acide ascorbique en bleu de phosphore molybdène.

- **Réactifs :**(voir annexe)

- Le couvercle de la cuve contient : Sodium peroxodissulfate, Métaborate de sodium, Lithium Sulfate.
- Cuve d'analyse LCK 350 contient 16% d'acide Sulfurique.
- Réactif LCK 350 B.
- Réactif LCK 350 C contient le Métaborate de sodium.

- **Mode opératoire :**

- On enlève délicatement la feuille de protection du couvercle ;
- On dévisse le couvercle et on pipete 0.4 ml d'échantillon ;
- On verse le réactif contenu dans le couvercle et on secoue énergiquement ;
- On chauffe dans un thermoréacteur HT200s à 170°C pendant 15minutes ;
- On laisse refroidir à température ambiante et on secoue énergiquement ;
- On pipete dans la cuve une fois refroidie 0.5 ml de réactif B (LCK 350 B) ;
- On ferme immédiatement le réactif B après emploi ;
- On visse un couvercle C (LCK 350 C) gris sur la cuve ;
- On mélange le contenu de la cuve en la retournant plusieurs fois de suite ;
- On attend 10 min, on mélange de nouveau, on nettoie bien l'extérieur de la cuve et on mesure la teneur en phosphates par le Spectrophotomètre DR1900.

- **Nitrate :**

- **Principe :**

Dans une solution d'acide sulfurique et phosphorique, les ions nitrate réagissent avec le 2.6-diméthylphénol pour donner du 4-nitro-2.6-diméthylphénol.

- **Réactifs :**(voir annexe)

- Cuve d'analyse LCK 340 contient :
  - 60% d'acide sulfurique
  - 33% d'acide phosphorique contenu...
- Réactif LCK 340 A contient : 2-propanol .

- **Mode opératoire :**

- On pipete lentement 0.2 ml d'échantillon ;
- On pipete lentement 1.0 ml de la solution A ;
- On ferme la cuve et mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite jusqu'à ce que le mélange soit complet ;
- On attend 15 min, on nettoie bien l'extérieur de la cuve et on mesure.

**- Nitrite :****• Principe :**

Les nitrites réagissent en solution acide avec les amines primaires et aromatiques pour donner des sels diazonium. Ceux-ci forment avec des composés aromatiques, contenant un amino-groupe ou un hydroxyle, un colorant azoïque de couleur intense.

**• Réactifs :**(voir annexe)

- Cuve d'analyse LCK 341 contient : acide Sulfanique, sel de Soduim déshydraté ;
- Le couvercle de la cuve contient : acide aminonaphtalene, sulfonique sel de Sodium.

**• Mode opératoire :**

- On enlève délicatement la feuille de protection du couvercle ;
- On dévisse le couvercle et on introduit 0.2ml de l'échantillon dans la cuve ;
- On visse immédiatement le couvercle ; en le dirigeant vers le haut ;
- On secoue énergiquement jusqu'à dissolution du lyophilisat ;
- On attend 10 min, on mélange de nouveau, on nettoie bien l'extérieur de la cuve et on mesure.

**- Métaux lourds :**

La spectrométrie d'absorption atomique est une des méthodes de référence pour le dosage des métaux dans les eaux.

**• Principe :**

Le principe consiste à aspirer l'échantillon sous forme liquide dans un atomiseur électrothermique, le procédé d'atomisation se déroule en trois étapes :

1. Séchage de l'échantillon à 110°C pendant 20 à 30 sec afin d'évaporer les composants volatils.
2. La décomposition s'effectue souvent à T=500°C pour la volatilisation des composants réfractaires ainsi que la pyrolyse des composés organiques.
3. Dans l'atomisation, la puissance maximale est appliquée pour monter la température du four aussi rapidement que possible à la température d'atomisation sélectionnée.



Le résidu analytique se volatilise et se dissocie en atomes libres qui absorbent la lumière de la source SAA.

- **Appareillage :**

- Spectromètre à absorption atomique ZEENIT 700 ;
- Des lampes à cathodes creuses.



*Figure IV.13* — Spectromètre d'absorption atomique ZEENIT 700.

**Remarque :** La lampe à cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm d'Hg.

- **Mode opératoire :**

- On filtre l'échantillon, on analyse le filtrat ;
- On change la lampe pour chaque métal analysé (le choix de la lampe est lié à l'élément à analyser) ;
- On introduit l'échantillon dans l'atomiseur à travers le nébuliseur ;
- on lit la valeur sur l'écran.

**Remarque :** on dilue l'échantillon si l'absorbance est supérieure à 2 pour que la loi de Lambert-Beer soit valide.

## **CHAPITRE V**

# **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

Dans cette partie de notre travail, on présente les résultats obtenus suite aux analyses physico-chimiques réalisées sur l'échantillon avant traitement, après déshuilage et après photocatalyse ainsi que leurs interprétations.

✓ **Hydrocarbures totaux :**

	Unité	Avant traitement	Après déshuilage	Après photocatalyse
<b>Essai 1</b>	mg/l	480.30	135.65	0.21
<b>Essai 2</b>		485.14	144.00	0.16
<b>Essai 3</b>		452.81	167.71	0.25
<b>Moyenne</b>	mg/l	<b>472.75</b>	<b>149.12</b>	<b>0.21</b>
<b>Valeur limite</b>	10 mg/l			

*Tableau V.1* — Résultats des analyses des hydrocarbures totaux.

• **Interprétation des résultats :**

– **Analyse quantitative**

Après déshuilage la teneur en hydrocarbures a été réduite par 68.5% et ceci est dû à l'élimination des huiles par décantation, coagulation-floculation puis filtration. Le traitement par photocatalyse a éliminé presque tous les hydrocarbures avec un rendement égal à 99.95% grâce à la dégradation de la matière organique en présence de TiO<sub>2</sub> et la lumière solaire, la teneur est conforme à la norme (0.21 < 10 mg/l).

– **Analyse qualitative**

La distinction du chromatogramme obtenu lors de l'analyse spectral de l'échantillon avant traitement (voire annexe), confirme la saturation de l'échantillon par les hydrocarbures totaux, vu le grand nombre des pics ayant des amplitudes très importantes ce qui signifie que les éléments correspondants sont très abondants.

D'autre part, on constate une disparition presque complète des pics dans le chromatogramme correspondant à l'échantillon après traitement par photocatalyse. Cela explique le rendement important obtenu et montre l'efficacité de la photocatalyse.

✓ **Carbone organique total (COT) :**

	Unité	Avant traitement	Après déshuilage	Après photocatalyse
<b>Essai 1</b>	mg/l	147.00	130.50	95.25
<b>Essai 2</b>		142.00	122.67	89.13
<b>Essai 3</b>		145.10	128.73	89.10
<b>Moyenne</b>	mg/l	<b>144.7</b>	<b>127.30</b>	<b>91.16</b>
<b>Valeur limite</b>	20 mg/l			

Tableau V.2 — Résultats des analyses du carbone organique total.

• **Interprétation des résultats :**

D'après les résultats obtenus, on conclue que la photocatalyse est plus efficace que le déshuilage concernant l'élimination du carbone organique total suite à son rendement (37%) qui est trois fois plus grand que celui de déshuilage (12.02%).

Cependant la teneur en COT dans les trois échantillons analysés dépasse la valeur limite (20mg/l).

**Matières en suspension (MES) :**

	Unité	Avant traitement	Après déshuilage	Après photocatalyse
<b>Essai 1</b>	mg/l	255	242	73
<b>Essai 2</b>		264	237	65
<b>Essai 3</b>		231	241	72
<b>Moyenne</b>	mg/l	<b>250</b>	<b>240</b>	<b>70</b>
<b>Valeur limite</b>	35 mg/l			

Tableau V.3 — Résultats des analyses des matières en suspension.

• **Interprétation des résultats :**

La photocatalyse a éliminé 72% des matières en suspension alors que le déshuilage n'a éliminé que 4%, mais la concentration des MES dans les trois échantillons ne répond pas à la norme (35mg/l).

✓ **Demande chimique en oxygène (DCO) :**

	Unité	Avant traitement	Après déshuilage	Après photocatalyse
<b>Essai 1</b>	mg/l	1535	890	722
<b>Essai 2</b>		1580	895	728
<b>Essai 3</b>		1607	897	767
<b>Moyenne</b>	mg/l	<b>1574</b>	<b>894</b>	<b>739</b>
<b>Valeur limite</b>	120 mg/l			

*Tableau V.4* — Résultats des analyses de la demande chimique en oxygène.

• **Interprétation des résultats :**

L'échantillon a subi dans l'unité de déshuilage un traitement qui a entraîné une baisse de la valeur de la DCO de 43.20%, cependant la photocatalyse l'a réduit de moitié (53.05%). Les deux traitements n'ont pas été performants car les valeurs de la DCO sont très supérieures à la valeur limite (120ml/l).

✓ **Demande biochimique en oxygène ( $DBO_5$ ) :**

	Unité	Avant traitement	Après déshuilage	Après photocatalyse
<b>Essai 1</b>	mg/l	85.00	93.4	30.89
<b>Essai 2</b>		93.14	98.7	35.20
<b>Essai 3</b>		94.86	92.9	26.91
<b>Moyenne</b>	mg/l	<b>91</b>	<b>95</b>	<b>31</b>
<b>Valeur limite</b>	30 mg/l			

*Tableau V.5* — Résultats des analyses de la demande biochimique en oxygène.

• **Interprétation des résultats :**

La photocatalyse était plus efficace, nous constatons une diminution importante de la valeur de  $DBO_5$  avec un rendement de 65.93%, tandis que le déshuilage a engendré une augmentation de cette valeur avec un taux égal à 4.39%.

✓ **Métaux lourds :**

	Unité	Avant traitement	Après déshuilage	Après photocatalyse	Valeur limite
<b>Fe</b>	mg/l	19.70	9.89	3.85	3
<b>Cu</b>		0.001	/	/	3
<b>Cr</b>		0.00661	/	/	0.1

*Tableau V.6* — Résultats des analyses des métaux lourds.

- **Interprétation des résultats :**

La teneur en Cu et Cr est conforme aux normes, elle est à l'état de trace avant traitement (0.001-0.00661 successivement) et indétectables après traitement. Le fer est réduit à 49.80% par déshuilage et à 80.46% par photocatalyse.

- ✓ **Autres paramètres :**

	Unité	Avant traitement	Après déshuilage	Après photocatalyse	Valeur limite
<b>Odeur</b>	/	Forte	Faible	Très faible	Inodore
<b>Couleur</b>	/	Orange	Jaune orangé	Jaune très clair	Incolore
<b>pH</b>	/	5.70	5.75	5.76	6.5-8.5
<b>Température</b>	°C	21	20.5	20.9	30
<b>Conductivité</b>	ms/cm	2.52	2.20	3.43	2
<b>Turbidité</b>	NTU	50	29	7	10
<b>Chlorure</b>	mg/l	1038	562.3	745.93	500
<b>Nitrate</b>	mg/l	43.8	25.68	<22	50
<b>Nitrite</b>	mg/l	0.478	0.167	0.129	1
<b>Phosphate</b>	mg/l	<1.5	<1.5	<1.5	2

*Tableau V.7 — Résultats des analyses des autres paramètres.*

- **Interprétation des résultats :**

- **Couleur** : l'échantillon était orange avant traitement, jaune orangé après déshuilage et jaune très clair après traitement par photocatalyse.
- **pH** : la valeur du pH des trois échantillons est presque la même (variation faible), elle est comprise entre 5.70 et 5.80 (milieu acide), ce qui ne répond pas aux normes.
- **Température** : la valeur de la température des trois échantillons ne présente pas une non-conformité à la norme (30°C), c'est à dire elle ne présente aucune pollution thermique.
- **Conductivité** : d'après les résultats obtenus, la conductivité dépasse la valeur limite (2ms/cm) dans les trois échantillons à cause de la présence des ions.
- **Turbidité** : la valeur de la turbidité dépasse largement la norme avant traitement (50NTU), après déshuilage l'échantillon est devenu moins turbide (29NTU) mais il dépasse la norme toujours, par contre la photocatalyse a diminué la turbidité jusqu'à 7NTU.

- **Chlorures** : la teneur en chlorures dans les trois échantillons ne répond pas aux normes, cela est dû à la composition de l'échantillon représenté par les eaux de gisement salée contenant des produits chimiques tel que l'acide chlorhydrique.
- **Nitrates** : la teneur en nitrates de l'échantillon après traitement par photocatalyse n'a pas été détecté car elle est inférieure à la gamme du réactif (<22mg/l), en général la concentration des nitrates des trois échantillons ne dépasse pas la valeur limite (50mg/l).
- **Nitrites** : la teneur en nitrites conforme aux normes (1mg/l).
- **Phosphate** : dans les trois échantillons, la teneur en phosphate est indétectable (inférieure à la gamme «1.5mg/l»), cette valeur répond à la norme (2mg/l).

Les résultats des analyses physico-chimiques sont résumés dans le tableau récapitulatif suivant :

Paramètres physico-chimiques	Unité	Avant traitement	Après déshuilage	Après photocatalyse
Odeur	/	Forte	Faible	Très faible
Couleur	/	Orange	Jaune orangé	Jaune très clair
pH	/	5.70	5.75	5.76
Température	°C	21	20.5	20.9
Conductivité	ms/cm	2.52	2.20	3.43
Turbidité	NTU	50	29	7
Chlorure	mg/l	1038	562.3	745.93
Nitrate	mg/l	43.8	25.68	<22
Nitrite	mg/l	0.478	0.167	0.129
Phosphate	mg/l	<1.5	<1.5	<1.5
MES	mg/l	250	240	70
DCO	mg/l	1574	894	739
DBO <sub>5</sub>	mg/l	91	28.2	31
COT	mg/l	144.7	127.3	91.16
HCT	mg/l	472.75	149.12	0.21
Fer	mg/l	19.70	9.89	3.58
Cuivre	mg/l	0.001	/	/
Chrome	mg/l	0.00661	/	/

Tableau V.8 — Résultats des analyses physico-chimiques.

D'après ces résultats on peut conclure que le traitement par la photocatalyse hétérogène est plus efficace que le traitement fait à l'unité de déshuilage.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**



Dans cette étude, nous avons analysé objectivement la qualité des rejets liquides de la région centre de Hassi Rmel dans l'objectif de comparer le déshuilage effectué au sein de l'unité de déshuilage de cette région et le traitement par photocatalyse hétérogène réalisé à l'Unité de Développement des Equipements Solaires de Bousmail.

D'après les résultats obtenus on constate que :

- La plupart des paramètres mesurés avant que l'échantillon subi un traitement ne répondait pas aux valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels définies par le décret exécutif n°06-141 du 19 Avril 2006 du journal officiel de la République Algérienne. Ce qui prouve la nécessité d'un traitement.
- Le déshuilage a pu réduire certains paramètres ce qui a entraîné une légère amélioration de la qualité de l'eau, cette modification n'a pas été satisfaisante aux exigences réglementaires en matière de l'environnement.
- Le traitement par photocatalyse hétérogène a pu éliminer une grande partie de la matière organique présente dans l'échantillon, cela est confirmé par la diminution importante des HCT d'un taux égale à 99.95% et la disparition presque complète des pics dans le chromatogramme obtenu par l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID) de l'échantillon après traitement par photocatalyse hétérogène. L'eau est devenue moins polluée et la plupart de ses paramètres répondent aux normes.

En comparant les résultats des deux traitements, on peut conclure que la photocatalyse hétérogène en utilisant le dioxyde de titane est plus efficace que le déshuilage, reste à préciser que le traitement par photocatalyse a été réalisé dans un laboratoire alors que le déshuilage s'est déroulé à l'échelle industrielle.

Cette étude nous a permis de faire certaines recommandations :

- L'application de la photocatalyse au sud Algérien pour améliorer la qualité des eaux de rejets industriels.
- Le couplage de la photocatalyse avec un traitement biologique pour la valorisation des eaux.

# Bibliographie

- [1] RISQUES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES –RH2. [www.pompiers-risquestechno.fr](http://www.pompiers-risquestechno.fr).
- [2] Bachi : mémoire présenté en vue de L'obtention du diplôme de magister thème diagnostic sur la valorisation de quelques plantes du jardin d'épuration de station du vieux ksar Témacin. Ouargla, 105P O.E.K, 2010.
- [3] Husson. R, Gobert. J : Guide pratique à l'usage des communes et relatif à l'assainissement eaux usées. PP97 2012.
- [4] MARCEL DORE, «Chimie des oxydants & Traitement des eaux", Edition Lavoisier 10-1989 Auteur : DORE Marcel.
- [5] La gestion de l'eau pour l'industrie pétrolière Article publié le 06.03.12, 1989.
- [6] BOEGLIN.JC, «Analyse des eaux résiduaires, mesure de pollution", Edition technique de l'ingénieur, traiter de l'environnement. Article P 4200, 1988.
- [7] F. MECHATI. Etude des paramètres physico-chimique avant et après traitements des rejets liquides de la raffinerie de SKIKDA. Mémoire de magister. 2006.
- [8] F. BERNIE et J. CORDONNIER. Traitement des eaux. TCHNIP. France. Novembre 1991.
- [9] SCHERRER, Bruno. Biostatistique. Gaëtan Morin éditeur.1984, 850p.
- [10] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard specification for reagent water, designation D 1193-91. 1996, p.116.
- [11] ÉDITEUR OFFICIEL DU QUÉBEC. Règlement sur la qualité du milieu de travail, S-2.1, r.15, 1994, Annexe « A ».
- [12] Nicole JAffrezic-Renault, développements analytiques : microcapteurs électrochimiques pour le suivi in-situ des contaminants, Laboratoire IFOS, Ecole Centrale de Lyon, 69134

ECULLY Cédex (France) Reçu le, 06 Janvier 2003, Accepté le 16 Mai 2003.

[13] TEFIANI. VALETTE, L'eau, élément fondamental, p333-336.

[14] Dégrèements traitements des eaux : juillet 1980, Réf.333.0.370.00.

[15] Joseph PRONOST, Rakha PRONOST et all. Office internationale de l'eau. Décembre 2002.

[16] :E. fournier, MC Gill «Coagulation, Flocculation et Sédimentation, Filtration»,university and EPFL, Mars(2008).

[17] M.DESIRE DIHANG «Mécanisme de coagulation et de Flocculation de Suspension D'argiles Diluées Rencontrées En Traitement Des Eaux», Thèse de doctorat, université Paul Sabatier(2007).

[18] :C.CARDOT «Traitement de L'eau», édit. Ellipses, Technosup,France(1999).

[19] :F.MEKHLIF «Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement», Mémoire de magister, université Skikda, Algérie (2009).

[20] Malato S, Fernandez-Ibanez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W : decontamination and disinfection of water by photocatalysis : recent overview and trends. Catalysis today 2009, 147 :1-59.

[21] Herrmann J-M : Enviromental photocatalysis : perspective for china. Science China Chemistry 2010, 53(9) :1831-1843.

**ANNEXE**

### Les normes des eaux de rejets :

Une norme est un document qui définit des exigences, des spécifications, des lignes directrices ou des caractéristiques à utiliser systématiquement pour assurer l'aptitude à l'emploi des matériaux, produits, processus et services.

Paramètres	Unités	Valeurs limites
Température	°C	30
PH	/	6.5-8.5
DBO5	mg/l	30
DCO	mg/l	120
MES	mg/l	35
Hydrocarbures Totaux	mg/l	10
Turbidité	NTU	10
COT	mg c/l	20
Cuivre	(Cu)	mg/l 3
Fer	(Fe) mg/l	3
Plomb	(Pb) mg/l	0.5
Chrome	(Cr) mg/l	0.1
Nitrite	mg/l	1
Nitrate	mg/l	50
Phosphate	mg/l	2
Chlorure	mg/l	500

*Tableau A.1* — Les normes de rejets des effluents liquides selon le JORAD.

### Les chromatogrammes

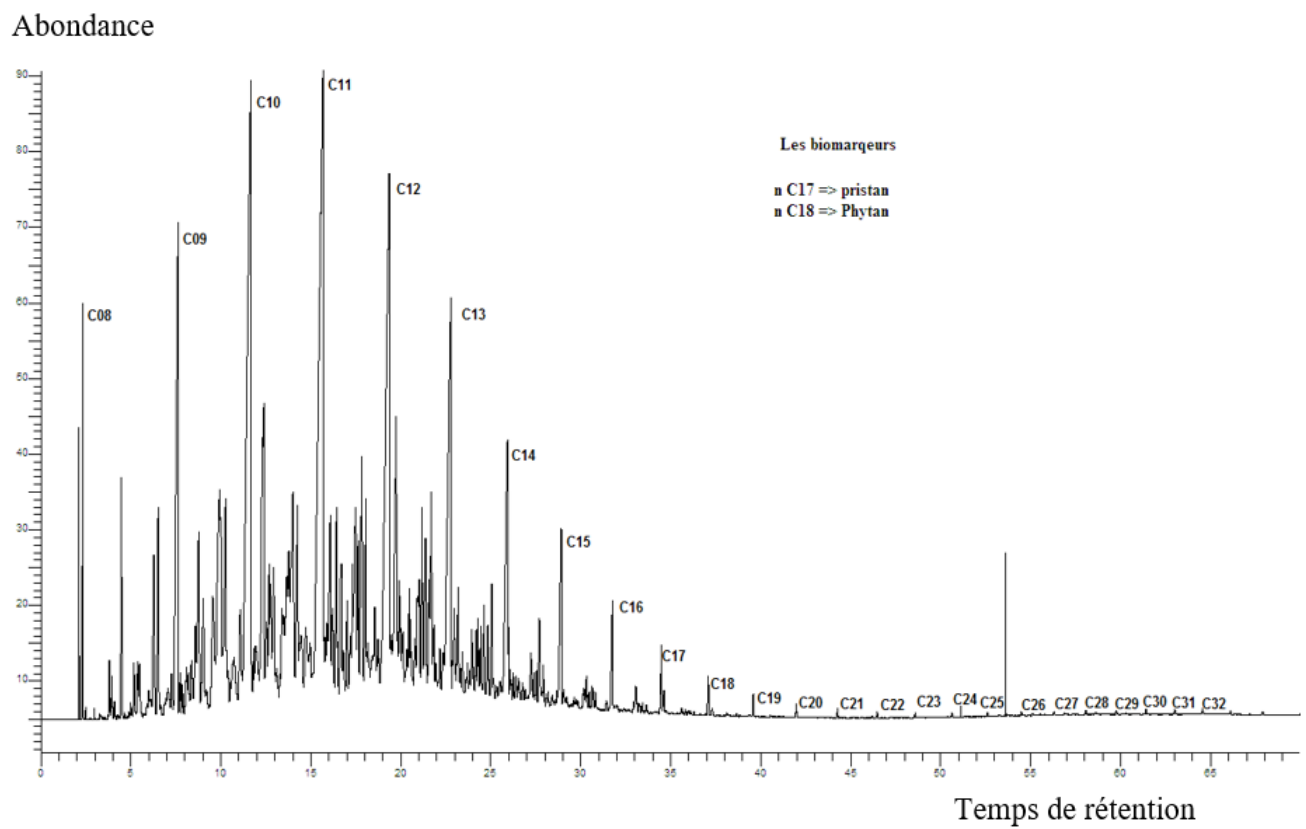
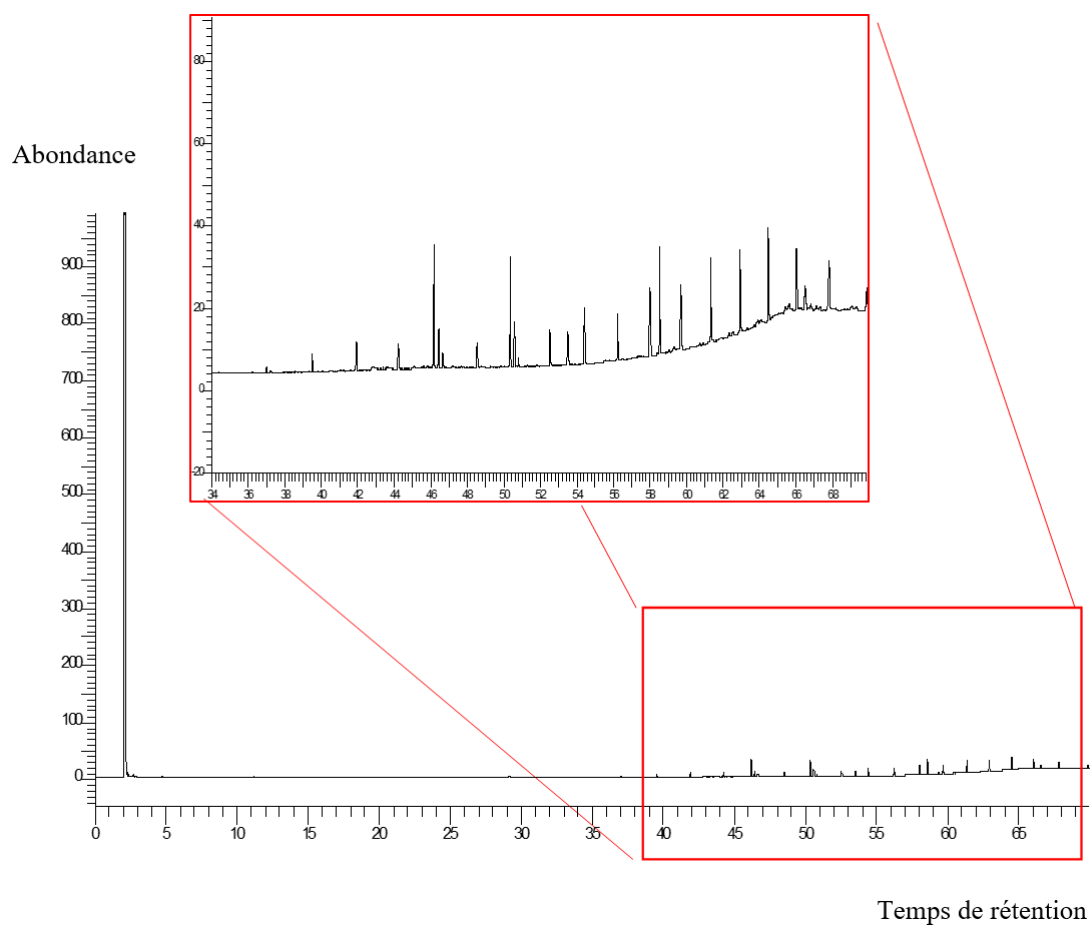


Figure A.1 — Chromatogramme correspondant à l'échantillon avant traitement.



**Figure A.2** — Chromatogramme correspondant à l'échantillon après traitement par photocatalyse.

### Les histogrammes

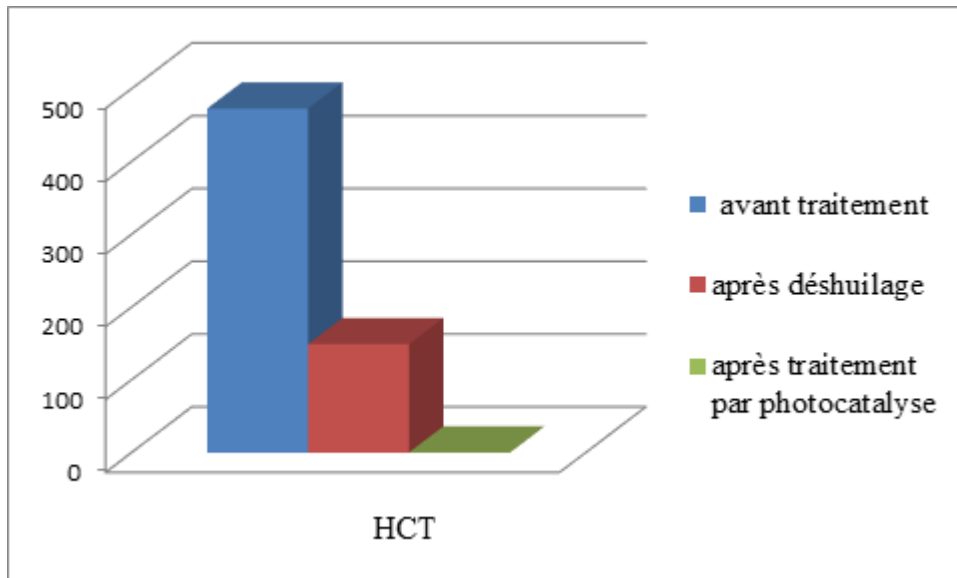


Figure A.3 — représentation graphique des résultats d'analyse des HCT.

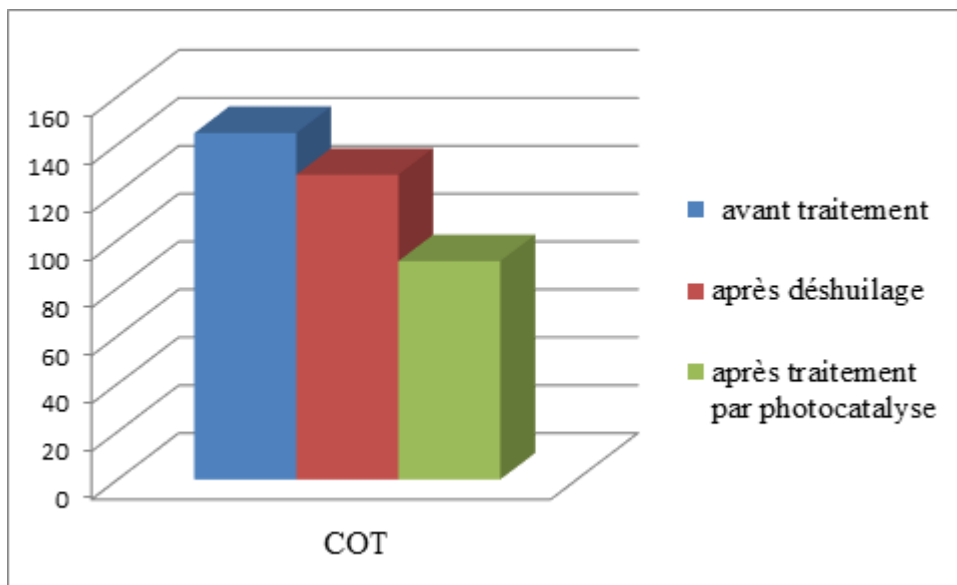


Figure A.4 — représentation graphique des résultats d'analyse du COT.



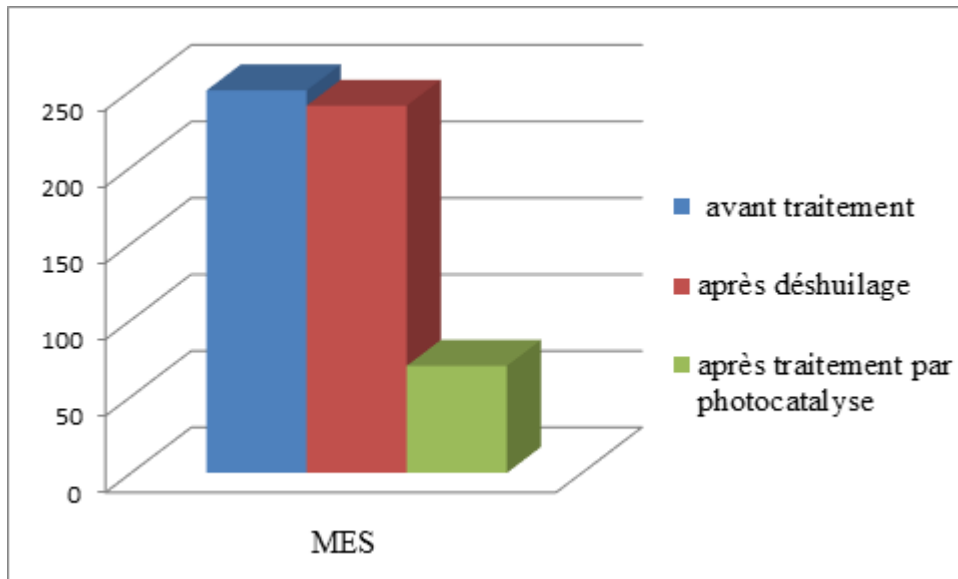


Figure A.5 — représentation graphique des résultats d'analyse des MES.

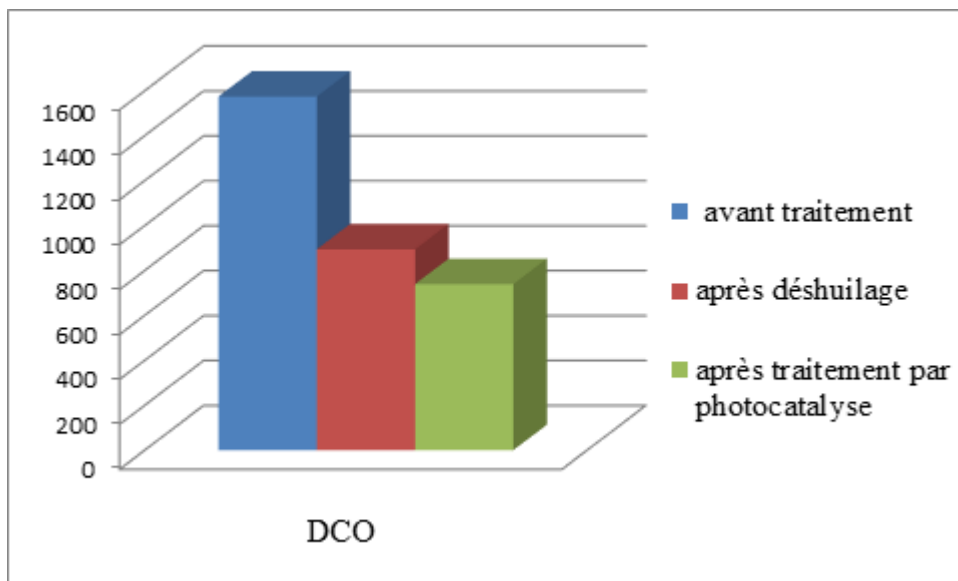


Figure A.6 — représentation graphique des résultats d'analyse de la DCO.

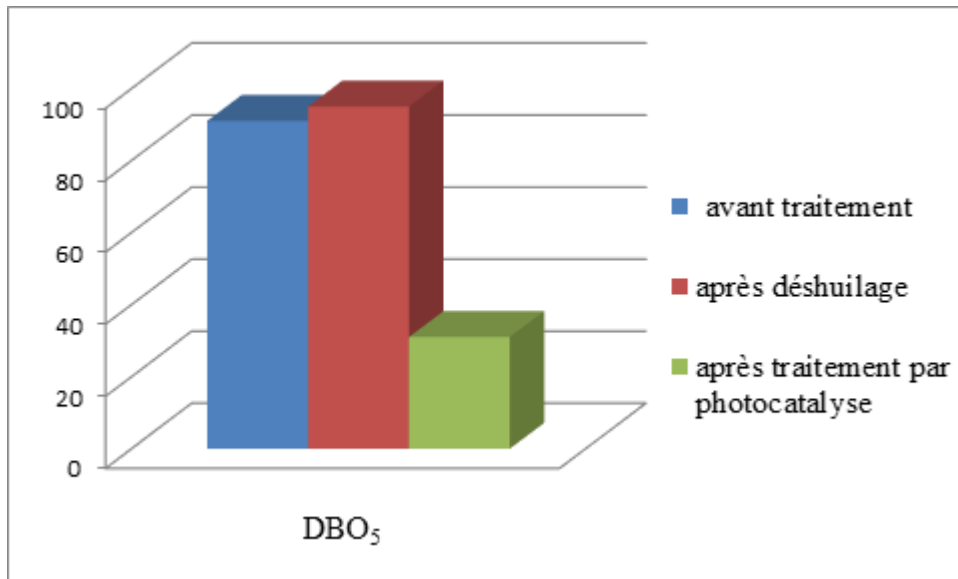


Figure A.7 — représentation graphique des résultats d'analyse de la  $DBO_5$ .

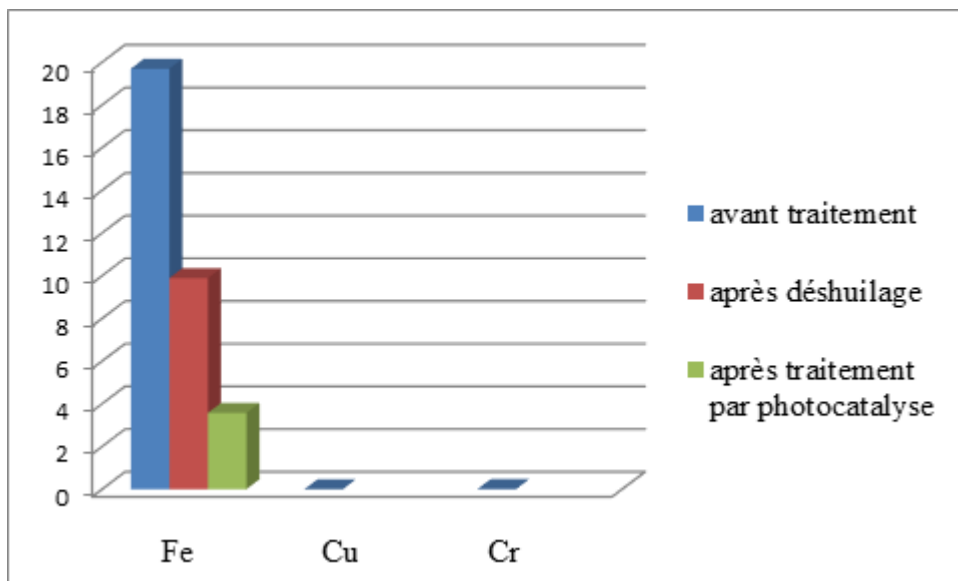


Figure A.8 — représentation graphique des résultats d'analyse des métaux lourds.

**Analyses physico-chimiques :**



*Figure A.09: LCK340*



*Figure A.10: LCK340 A*



*Figure A.11: cuve LCK514  
(réactif+échantillon)*



*Figure A.12: cuve LCK350*



*Figure A.13: LCK350 B*



*Figure A.14: LCK350 C*



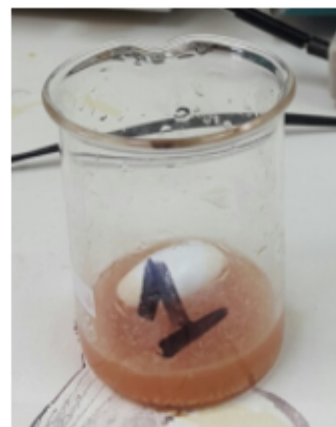
*Figure A.15: cuves LCK341*



*Figure A.16: filtration de l'échantillon*



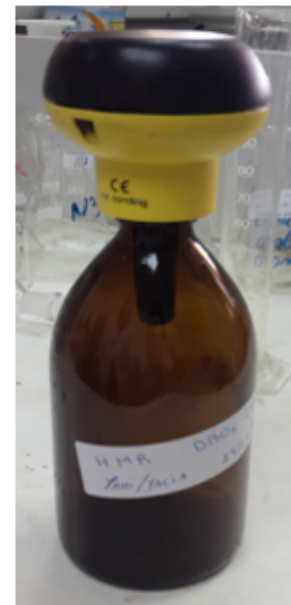
*Figure A.17: dosimètre+ agitateur magnétique*



*Figure A.18: titrage avec  $\text{AgNO}_3$*



*Figure A.19: Flacon et contrôleur*



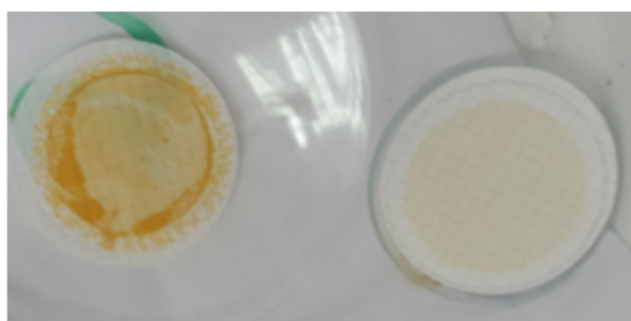
*Figure A.20: Flacon brun avec pastille de soude*



*Figure A.21: micropipette*



*Figure A.22: pompe de filtration sous vide*



*Figure A.23: papier filtre 45 $\mu$ m avant et après traitement par photocatalyse*