



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة زيان عاشور بالجلفة
Université Ziane Achour Djelfa
كلية علوم الطبيعة و الحياة
Faculté des sciences de la nature et de la vie



Traitement et valorisation des effluents des industries agroalimentaires

Hachi Mohamed

Cours destiné aux étudiants des spécialités :

- Licence : Sol et Eau ;
- Master : Technologie Agroalimentaire et Contrôle de Qualité ;
- Master : Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire.

A-U : 2017/2018

Table des matières

1- Introduction	1
2- Rappel sur les propriétés physico-chimiques de l'eau	1
2-1- Polarité	1
2-2- Liaison hydrogène	1
2-3- Cohésion	2
2-4- Tension superficielle	2
3- Consommation de l'eau par l'industrie	3
3-1- Eaux des circuits de refroidissement	3
3-2- Eaux de lavage des sols et machines	3
3-3- Eaux de fabrication	4
3-4- Rejets des services généraux	4
4- Caractéristiques des effluents agroalimentaires	4
4-1- Définition d'une eau usée	4
4-2- Classification de la pollution des eaux usées	4
5- Méthodes de caractérisation des eaux usées	5
5-1- Contenu solide	5
5-2- Matière organique dissoute	6
5-3- Matière minérale dissoute	11
6- Aspect réglementaire concernant la pollution des eaux usées industrielles :	13
7- Les traitements d'épuration des eaux usées industrielles :	13
7-1- Prétraitement	14
7-2- Procédés de traitement primaires des eaux usées urbaines	16
7-3- Traitement secondaire (traitement biologique)	20
7-4- Traitement tertiaire (traitement de finalisation)	26
7-4-1- Traitement de la boue	26
7-4-2- Traitement biologique anaérobie	31
8- Les traitements de valorisation des sous-produits des Industries Agro-Alimentaires	31
8-1- Industrie d'huile d'olive	31
8-2- Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents d'huileries	32
8-3- Valorisation des effluents liquides d'huileries d'olive	33
8-4- Valorisation des effluents des industries litières	37
8-5- Valorisation des sous-produits d'industrie sucrière	44
9- Travaux pratiques proposés	50
TP 1 Demande chimique en oxygène (DCO)	50
TP 2 Demande Biochimique en Oxygène (DBO ₅)	53
TP 3 Carbone Organique Total (COT)	55
TP 4 Azote Total de Kjeldahl (ATK)	57
10- Liste des références	59
11- Liste des références pour les figures	60

1- Introduction :

L'eau est une source vitale. Un adulte consomme une moyenne entre 100 et 150 litre par jour d'eau pour usage quotidien. L'industrie et l'agriculture consomme beaucoup plus d'eau potable. Les industries agro-alimentaires consomment de l'eau pour le rinçage, le refroidissement et la dissolution des matières solubles (matière organique soluble et sels minéraux).

En 1995, 752 km³ d'eau étaient utilisés par an mondialement. En 2025, seront de 1170 Km³, ce qui représente en moyenne avec une baisse de 24 %, dont 10 % dans les pays en voie de développement et 60 % dans les pays développés. L'utilisation de l'eau augmente en fonction des revenus des pays, la pression de l'industrie sur les ressources en eau dans le monde est donc énorme.

2- Rappel sur les propriétés physico-chimiques de l'eau :

2-1- Polarité :

La polarité signifie simplement que la molécule a à la fois une extrémité chargée positivement et l'autre négativement (Figure 1). Plus important encore, la polarité de l'eau est responsable de la dissolution efficace d'autres molécules polaires, telles que les sucres et les composés ioniques de sels minéraux. Les composés ioniques se dissolvent dans l'eau pour former des ions. Ceci est un caractère trop important, car pour que la plupart des réactions biologiques se produisent, les réactifs doivent être dissous dans l'eau. Du fait que l'eau est capable de dissoudre tant de substances chimiques, il représente le solvant universel. Les substances qui ne peuvent pas être dissoutes dans l'eau tels que les huiles sont appelées liposolubles et sont des composés non polaires et non ioniques fortement liés par covalence. Les édifices moléculaires insolubles constituent d'excellents réservoirs d'eau, tels que les membranes et les parois cellulaires.

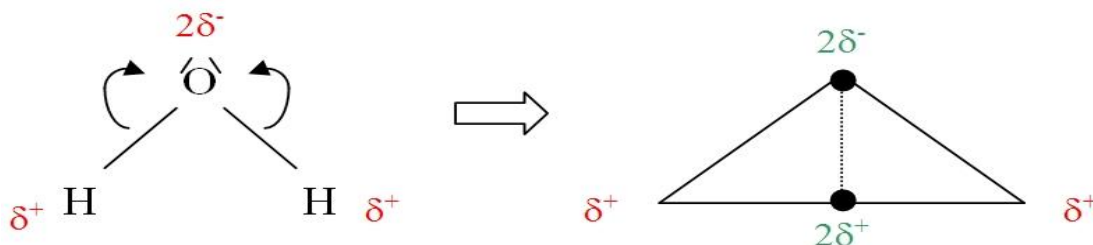


Figure 1 Polarité de l'eau [1]

2-2- Liaison hydrogène :

Lorsque les molécules d'eau s'alignent les unes aux autres, une liaison faible est établie entre l'atome d'oxygène chargé négativement d'une molécule d'eau et les atomes d'hydrogène

chargés positivement d'une molécule d'eau voisine. La liaison faible qui se forme souvent entre les atomes d'hydrogène et les atomes voisins est la liaison hydrogène (Figure 2). Les liaisons hydrogène sont très communes dans les organismes vivants; par exemple, des liaisons hydrogène se forment entre les bases de l'ADN pour aider à maintenir les deux brins d'ADN liés. Les liaisons hydrogène donnent aux molécules d'eau deux caractéristiques supplémentaires: la cohésion et la tension superficielle.

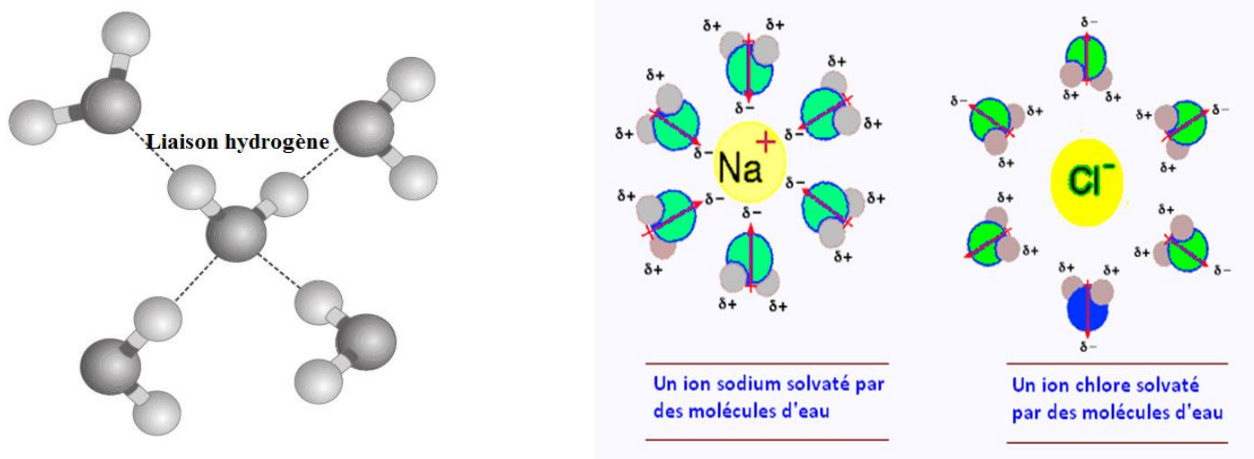


Figure 2 Liaison hydrogène et solvation des ions dans l'eau [2]

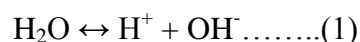
2-3- Cohésion :

En raison de la liaison hydrogène dans l'eau, les molécules ont tendance à se coller les uns aux autres dans un modèle régulier. Ce phénomène, appelé cohésion, est facilement observé lorsque vous remplissez soigneusement un verre d'eau et observez les molécules d'eau qui se tiennent au-dessus du bord jusqu'à ce que la gravité dépasse la liaison hydrogène et que les molécules d'eau se déversent sur le verre. De même, la propriété cohésive de l'eau permet aux grands arbres d'amener l'eau à leurs feuilles les plus hautes des sources souterraines.

2-4- Tension superficielle :

Un type particulier de cohésion est la tension superficielle. La tension à la surface de l'eau se produit lorsque les molécules d'eau à l'extérieur du système s'alignent et sont maintenues ensemble par une liaison hydrogène pour créer un effet similaire à un réseau constitué d'atomes. Par exemple, la tension de surface de l'eau permet aux araignées d'eau de marcher littéralement sur l'eau.

L'eau chimiquement pure n'existe pratiquement pas dans la nature. En phase liquide, l'eau est un mélange hétérogène de molécules d'eau isolées, de molécules d'eau polymérisées, d'ions H^+ et d'ions OH^- . Ces deux derniers sont le résultat de la dissociation de l'eau selon la réaction:



Les impuretés commencent à s'introduire dans l'eau dès la condensation et continuent à toutes les étapes du cycle de l'eau. En effet, l'eau est un solvant pouvant véhiculer la plupart des substances de la croûte terrestre. La qualité de l'eau est donc une variable dynamique.

3- Consommation de l'eau par l'industrie :

L'industrie représente le consommateur principal d'eau douce, elle entre dans les processus de fabrication ou dans le refroidissement ou encore dans le rinçage et le nettoyage. Le tableau 1 représente la consommation en eau douce de quelques industries.

Tableau 1 Consommation d'eau de quelques industries :

Secteur	Production	Quantité (L _{eau} /kg de produit)
Sidérurgie : Avec recyclage	Acier	3-6
Papeterie	Carton	15
	Papier	52
Textile	Coton	300-800
Agroalimentaire	Lait pasteurisé	0.41-3.15
	Beurre	1.6-7.3
	Yaourt	2.7-5.85
	Fromagerie	0.6-2.8
	Sucre	3

D'après le tableau 1, on constate que la consommation de l'eau par l'industrie est considérable, après utilisation ces eaux sont fortement contaminées par des substances de nature variable, cette contamination peut englober des matières en suspension, des colloïdes, de la matière organique dissoute et des éléments minéraux.

3-1- Eaux des circuits de refroidissement :

Abondantes et généralement pas polluées, car elles ne sont pas en contact avec les produits fabriqués, elles peuvent être recyclées, l'appoint indispensable pouvant être fourni par de l'eau traitée. Mais, elles peuvent être:

–Minéralisées

–Contenir de produits chimiques ayant servi à leur traitement, tels que :

Les inhibiteurs de corrosion comme les orthophosphates, les polyphosphates, ... ; antitartres organiques dont polyacrylates, polymaléates, phosphonates, etc.;

Les dispersants des particules en suspension;

Les produits désinfectants de synthèse comme carbamates, eau de javel

Des microorganismes (amibes, légionnelles, etc.)

3-2- Eaux de lavage des sols et machines :

Ces eaux sont chargées de produits divers :

–Matières premières ou liqueurs de fabrication, hydrocarbures et huiles de machines

–Détergents, bactéricides ou bactériostatiques, solvant...etc

3-3- Eaux de fabrication :

Ces eaux sont de nature très variable d'une industrie à l'autre;

–Rejets polluants provenant du contact de l'eau avec les réactifs, matières premières ou produits secondaires

–Rejets continus ou discontinus

3-4- Rejets des services généraux :

Ces eaux sont essentiellement les eaux usées domestiques de l'usine, y compris :

- Les eaux de toilette ;
- Les eaux usées des cuisines et cantines ;
- Les eaux de chaufferie (purge de chaudière, éluât de régénération).

4- Caractéristiques des effluents agroalimentaires :

4-1- Définition d'une eau usée :

Une eau usée est une eau qui a été polluée suite à une certaine utilisation (humaine ou autre). Cette pollution peut être chimique (ions, matière organique..etc) ou physique (Température) selon les types d'utilisation.

4-2- Classification de la pollution des eaux usées :

4-2-1- La pollution particulaire:

Constituée par des matières en suspension, grossières décantables, finement dispersées ou à l'état colloïdal. Exemple: sables, limons, bactéries, pollen, plancton etc. Cette pollution est à l'origine de :

- Nuisances esthétiques
- Dépôts et envasements nuisibles à la navigation et favorisant les inondations
- Colmatage éventuel des voies respiratoires des poissons entraînant leur mort
- L'augmentation de la turbidité de l'eau, gênant le passage des rayonnements lumineux, permettant la photosynthèse.

4-2-2- La pollution liquide:

Surnageant à la surface de l'eau, exemples: huiles, graisses, hydrocarbures, etc. Cette pollution est à l'origine de la diminution des transferts d'oxygène atmosphérique, et la diminution de la qualité biologique de l'eau

4-2-3- La pollution soluble:

Cette pollution comprend les substances néfastes pour le développement normal des organismes vivants. Elle a des effets nocifs directs et indirects :

- Effets directement perceptibles: mort, apparition de malformations ou de tumeurs...
- Effets moins perceptibles: difficultés de reproduction, disparition d'espèces animales ou végétales, etc.

On retrouve dans cette catégorie les polluants émergents, par exemple: Les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP). Beaucoup de polluants émergents y compris les PPSP contiennent des hormones.

Cette catégorie inclut aussi diverses substances chimiques présentes dans l'eau à très faible concentration (inférieure au mg/L). Pour appartenir à cette catégorie, trois facteurs sont indispensables

- La toxicité (à court ou long terme)
- La bioaccumulation
- La persistance

On trouve dans cette catégorie les pesticides, les produits phytosanitaires, les hydrocarbures aliphatiques polycycliques (HAP), les composés phénolés, les solvants chlorés, la pollution minérale y compris les éléments de traces métalliques, les cyanures, les sulfures, etc.

La figure 3 regroupe les différentes catégories de pollution des eaux usées :

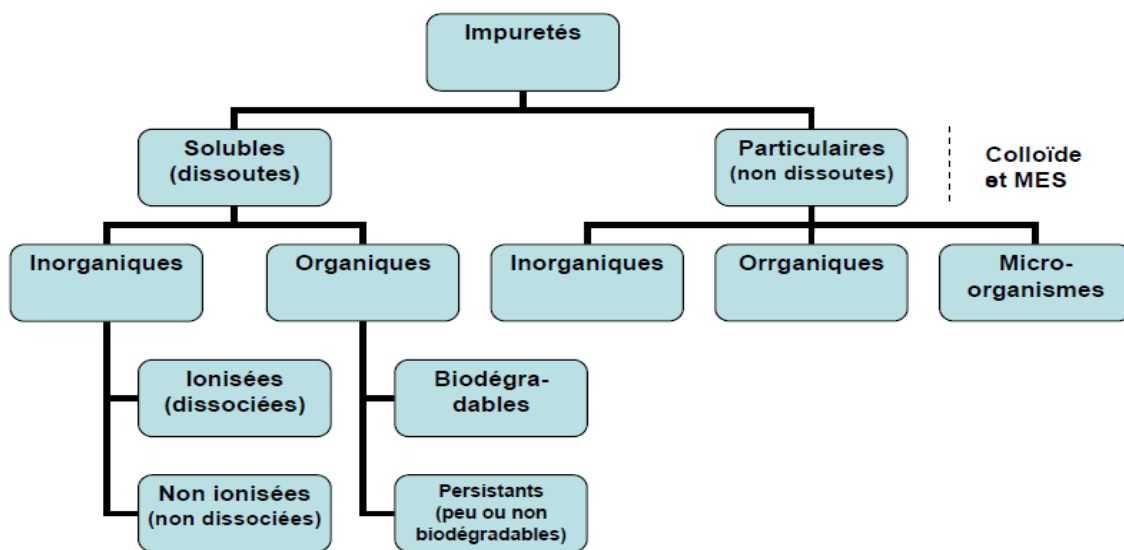


Figure 3 Classifications des différents polluants des eaux usées

5- Méthodes de caractérisation des eaux usées:

5-1- Contenu solide :

5-1-1- Les solides totaux :

Les solides totaux (ST) peuvent être classés en matière suspendue ou dissoute. Les solides totaux, tels que définis dans les méthodes d'analyses standard sont les résidus qui restent dans

un récipient après évaporation d'un échantillon d'eau usée dans un four entre 103 et 105 °C pendant une heure.

5-1-2- Les solides en suspension totaux :

Les solides en suspension totaux (SST) est la partie des solides totaux qui est retenue sur un disque de filtre en fibre de verre sans cendres d'environ 0,45 mm de taille de pores. Le disque filtrant mouillé et pesé est placé dans un appareil de filtration et une aspiration est appliquée. Un volume mesuré d'eaux usées est passé à travers le filtre. Le filtre contenant le résidu est ensuite séché dans un four pendant une heure entre 103 et 105 ° C. L'échantillon est ensuite refroidi et pesé. La différence de poids du filtre sec avant et après le passage des eaux représente la SST en (mg) de solides en suspension par litre (L) d'eaux usées filtrées.

5-1-3- La turbidité :

Une autre mesure de la teneur en solides de l'eau est la turbidité. La turbidité dans l'eau peut être causée par des matières en suspension comme le limon, l'argile, la matière organique, les composés organiques, ou inorganiques dissous. La turbidité est déterminée par la propriété optique qui permet la détermination de la dispersion, l'absorption ou la réflexion de lumière dans un liquide.

La première méthode de mesure de la turbidité était la mesure de l'unité de turbidité de Jackson (JTU), cette unité représente la lumière perdue à travers un échantillon d'eaux usées de la chandelle. Ces instruments étaient inexacts pour des faibles turbidités, et ont été largement remplacées par la méthode néphélométrique, c'est la méthode dans laquelle la lumière résiduelle diffusée ou réfléchi par l'eau est mesurée, l'intensité de la lumière diffusée dans un échantillon est comparée à l'intensité lumière diffusée par une solution de référence standard dans les mêmes conditions.

5-2- Matière organique dissoute :

5-2-1- Demande Biochimique en Oxygène (DBO):

La DBO est un test empirique pour déterminer les besoins en oxygène des eaux usées. La DBO, à moins d'être traitée avec un produit chimique inhibant l'ammoniac, indiquera le total de la demande en oxygène carboné et azoté. Pour réaliser ce test, une bouteille hermétique de 250 à 300 ml est remplie d'échantillon. L'oxygène dissous est mesuré initialement après dilution et après incubation à 20 ° C pendant la durée de l'essai. Il est nécessaire d'avoir une population de microorganismes présente capable de dégrader la matière organique dans l'échantillon. De nombreuses eaux usées domestiques ou industrielles non chlorées offrent suffisamment de bactéries pour ce but. Conventionnellement la DBO₅ est la valeur obtenue

après 5 jours d'incubation dans des conditions normalisées, à savoir 20°C et l'obscurité (afin d'éviter toute photosynthèse parasite)

Un test de DBO doit être effectué sur des bouteilles contenant des microorganismes et de l'eau de dilution. Pour que l'oxygène dissout ne soit pas un facteur limitant, on doit s'assurer que dans les dilutions le taux d'O₂ résiduel reste supérieur à 50 % du taux initial.

N.B : L'oxydation des matières organiques n'est pas le seul phénomène en cause ; il faut y ajouter l'oxydation des nitrites et des sels ammoniacaux ainsi que les besoins liés des phénomènes d'assimilation et de la formation de nouvelles cellules.

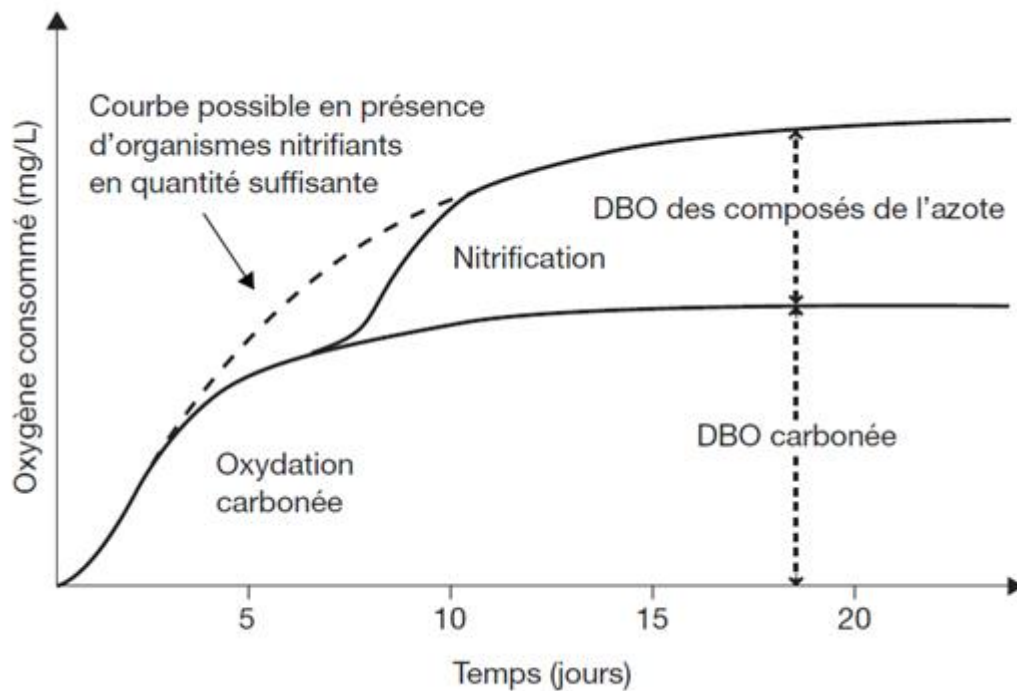


Figure 4 Exemple d'une courbe de DBO d'une eau usée urbaine [3]

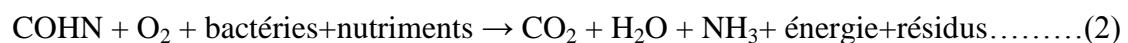
Si l'eau à analyser n'est pas riche en microorganismes, on pourra ajouter selon les cas l'un des inocula suivants :

- Eau résiduaire urbaine fraîche (de préférence après décantation) ;
- Boue urbaine fraîche prélevée par exemple dans un bassin d'épuration biologique ;
- Eau de rivière, prélevée quelques kilomètres en aval d'une station épuration urbaine ;
- Réactif d'ensemencement disponible dans le commerce.

Pour faciliter les calculs, les déchets organiques sont représentés par les éléments C, O, H, N
Les tissus cellulaires par C₅H₇NO₂

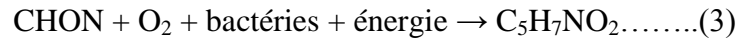
5-2-1-1- Oxydation de la masse organique:

Elle fournit l'énergie nécessaire à la synthèse cellulaire



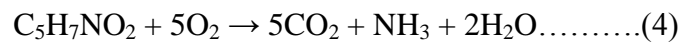
5-2-1-2- Croissance :

Les matières organiques sont consommées pour assurer la croissance des cellules:



5-2-1-3- Respiration endogène :

Destruction des micro-organismes qui vivent sur leurs réserves puis meurent en laissant des déchets organiques non biodégradables



5-2-1-4- Calculs :

$$\text{DBO}_5 = (D_0 - D_5)/F$$

Où :

D_0 = Teneur en oxygène (mg/L) de l'échantillon dilué au début de l'essai.

D_5 = Teneur moyenne en oxygène (mg/L) de l'échantillon dilué au bout de cinq jours d'incubation.

$$F = \text{Facteur de dilution } F = \frac{\text{volume de l'échantillon}}{\text{volume total (échantillon+eau de dilution)}}$$

5-2-1-5- Exemple :

Dans une détermination de la DBO_5 , 6 ml d'eaux usées sont mélangé avec 294 ml d'eau de dilution contenant 9,1 mg / l d'oxygène dissous. Après 5 jours d'incubation à 20 °C, la teneur en oxygène dissous du mélange est de 2,8 mg / L. Calculer la DBO_5 de l'eau usée. Supposons que l'oxygène dissous de l'eau usée initiale est égal à zéro.

5-2-1-6- Solution :

$$\text{Facteur de dilution : } F = \frac{V_{\text{échantillon}}}{V_{\text{total}}} = \frac{6}{300} = 0.02$$

Calcul de DBO_5

$$\text{DBO}_5 = \frac{D_0 - D_5}{F} = \frac{9.1 - 2.8}{0.02} = 315 \text{ mg/L}$$

5-2-2- Demande Chimique en Oxygène (DCO) :

La demande chimique en oxygène, ou DCO, est l'un des paramètres de la qualité d'une eau. Elle représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder toute la matière organique contenue dans une eau.

Le principe de cette méthode repose sur l'ébullition à reflux, d'une prise d'essai en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium et d'un catalyseur à l'argent en milieu

fortement acidifié par l'acide sulfurique, pendant une période de temps donnée durant laquelle une partie du dichromate est réduite par les matières oxydables présentes.

Par la suite l'excès de dichromate est titré avec une solution standard de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté (sel de Mohr).

La DCO est la concentration, exprimée en milligramme par litre, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate de potassium consommée par les matières dissoutes et en suspension.

N.B: 1 mole de dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est équivalente à 1,5 mole d'oxygène.



Elle est représentative des composés organiques et des sels minéraux oxydables chimiquement.

5-2-3- Le ratio DBO₅/DCO :

Il est utilisé pour estimer le degré de biodégradabilité d'un effluent (Tableau 2)

Tableau 2 biodégradabilité des eaux usées selon le ratio DBO₅/DCO :

Ratio DBO₅/DCO	Caractéristiques de l'effluent
>0.35	Biodégradation presque complète : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Effluent fortement biodégradable.
Entre 0.1 et 0.35	Biodégradation incomplète : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Une partie de l'échantillon n'est pas dégradable ; ➤ Inhibition en raison de matières toxiques ; ➤ Adaptation lente des microorganismes.
<0.1	Biodégradation impossible : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Matières persistantes ; ➤ Inhibition complète en raison de substances toxiques.

5-2-3-1- Exemple:

Pour la caractérisation d'un effluent chargée en matière organique, on a réalisé la mesure de DBO₅ et DCO. Pour ce faire, un volume d'échantillon de 10 ml a été dilué 10 fois.

Les résultats de DBO₅ montrent que la quantité d'oxygène dissout varie de 1 mg à 0.01 mg après 5 jours d'incubation dans l'obscurité.

Pour la DCO, un volume de 3 ml de dichromate de potassium à 0.01 mol/l est nécessaire pour oxyder la totalité de la matière organique. Calculer la DBO₅ et la DCO. Qu'est-ce que tu penses sur la biodégradabilité de cet effluent ? Justifier ?

5-2-3-2- Solution :

Le volume d'échantillon est de 10 ml, le volume de l'eau de dilution est de 90 ml, donc le volume totale est de 100 ml, alors :

$$D_1 = \frac{m_{O_2}}{V} = \frac{1}{0.1} = 10 \text{ mg/L}; D_2 = 0.1 \text{ mg/L}$$

$$DBO_5 = \frac{D_1 - D_2}{f} = \frac{1 - 0.1}{1/10} = 99 \text{ mg/L}$$

Pour la DCO ;

$$n_{K_2Cr_2O_7} = C \times V = 0.01 \times 3 \times 10^{-3} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = 1.5 \times n_{K_2Cr_2O_7} = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Donc :

$$m_{O_2} = M_{O_2} \times n_{O_2} = 4.5 \times 10^{-5} \times 32 = 1.44 \times 10^{-3} \text{ g} = 1.44 \text{ mg}$$

Et tant que le volume d'échantillon initial est de 10 ml

$$DCO = \frac{m_{O_2}}{V} = \frac{1.44}{0.01} = 144 \text{ mg/L}$$

La biodégradabilité :

On obtient :

$$\frac{DBO_5}{DCO} = \frac{99}{144} = 0.687 > 0.35 ;$$

Donc l'effluent est facilement biodégradable.

5-2-4- Carbone Organique Total (COT) :

Elle correspond à la teneur en carbone de la matière organique, obtenue après oxydation totale à chaud (680°C), en présence d'un catalyseur de l'échantillon brut (le carbone organique se convertit en CO₂). Le COT s'exprime en mg C/L.

Le COT est un indicateur de pollution qui consiste à quantifier tout le carbone présent dans l'eau, volatil ou non volatil. Les éléments contenant du carbone sont oxydés à 950 °C ou à froid (oxydation chimique) en présence de catalyseur, le CO₂ dégagé de la réaction d'oxydation est dosé, le résultat est exprimé en milligrammes de carbone par litre d'eau. Le CO₂ formé est mesuré par un spectrophotomètre.

La corrélation entre la DCO et le COT est difficile mais le rapport DCO/COT est constant pour une eau du même type d'industrie. Le COT est surtout utilisé pour le contrôle d'eau potable ou pour le contrôle de l'eau ultra pur.

5-2-5- Azote Total :

L'Azote total est le dosage de l'azote de différents composés azotés tels les amines et les sels d'ammonium. Elle ne permet pas le dosage direct des nitrates, nitrites, nitrosyles, cyanures qu'il faut d'abord réduire en ammoniac.

La méthode de Kjeldahl est une technique de détermination du taux d'azote total dans un échantillon.

Quand l'azote est sous forme organique, il faut d'abord procéder à la minéralisation du composé pour passer à de l'azote minéral. On détruit la molécule organique en l'oxydant à ébullition avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré, en présence de catalyseur : le carbone s'élimine sous forme de dioxyde de carbone (CO_2), l'hydrogène sous forme d'eau et l'azote reste en solution sous forme d'ion ammonium (NH_4^+)



Figure 5 Dispositifs de mesure de l'azote Kjeldahl [4]

5-3- Matière minérale dissoute :

5-3-1- Dosage des éléments métalliques :

5-3-1-1- Spectrophotométrie d'Absorption Atomique SAA :

La Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) est une technique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon.

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution.

Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000°C pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites.

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $E=h \gamma$ où h est la constante de Planck et γ est

la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

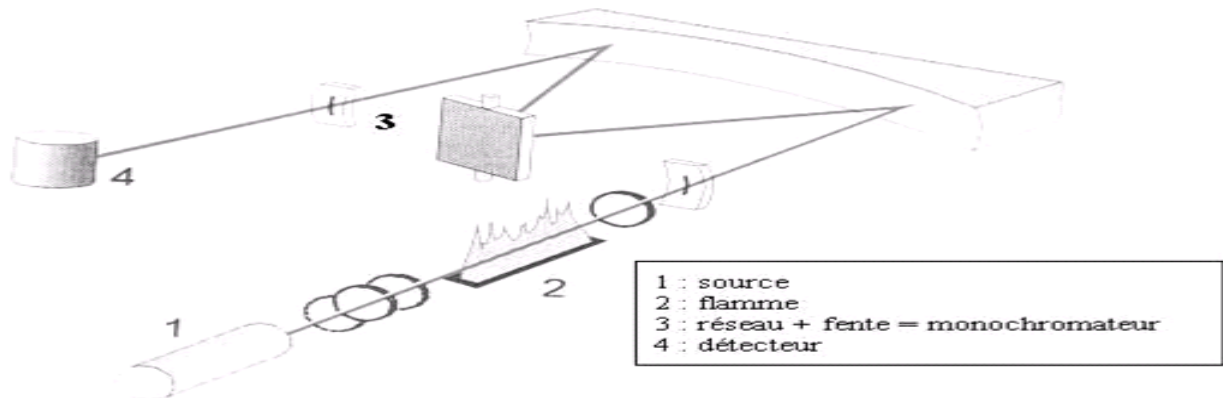


Figure 6 Parcours lumineux lors de l'analyse par SAA mono-faisceau [5]

5-3-1-2- Spectrométrie de masse a couplage inductif (ICP-MS):

L'ICP-MS est une technique d'analyse instrumentale qui se base sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments en fonction de leurs masses. Elle dose la quasi-totalité des éléments simultanément à l'état des traces et ultra-traces (mg/L et $\mu\text{g/L}$). En comparant avec la SAA, elle est caractérisé par :

- Vitesse d'analyse.
- Caractère multi-élémentaire.
- Précision.
- Combinaison des faibles limites de détection et une large gamme linéaire.

Au contraire du SAA, l'atomisation s'effectue avec un plasma d'argon de la source d'ICP. Cette plasma permet de décomposer l'échantillon, préalablement introduit sous forme liquide avant d'être transformé en aérosol puis d'atomiser et ioniser les espèces présentes. Les ions ainsi formés sont alors détectés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) grâce à un analyseur quadripolaire. L'appareil ICP-MS est constitué des éléments illustrés dans la figure 7 :

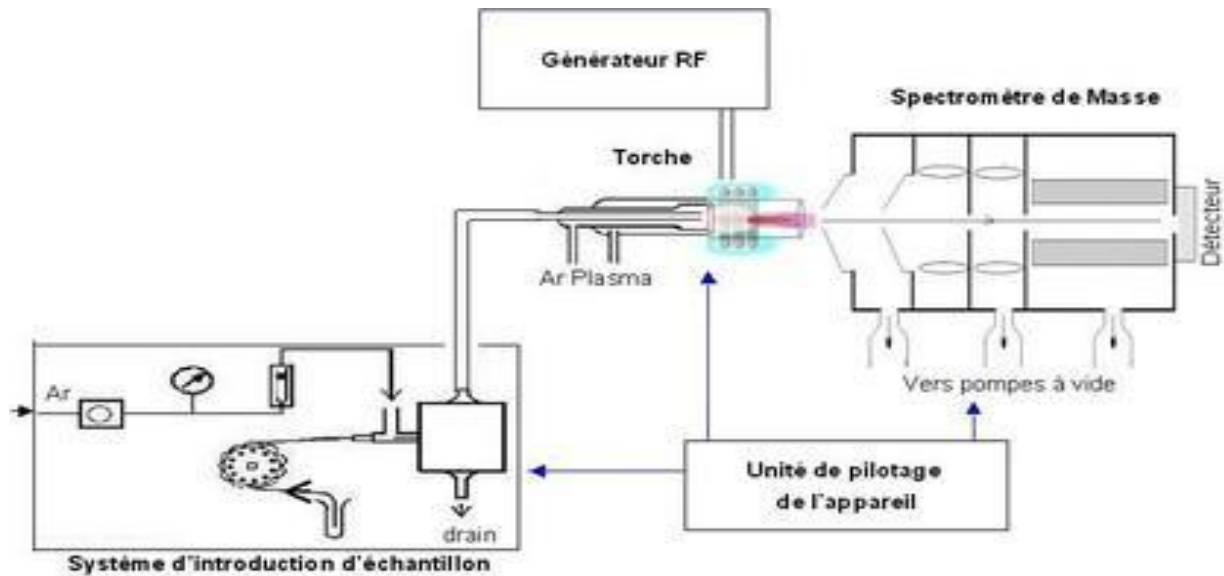


Figure 7 Différents compartiments d'un analyseur ICP-MS [6]

6- Aspect réglementaire concernant la pollution des eaux usées industrielles :

La réglementation algérienne a défini les valeurs limites de paramètres physico-chimiques des eaux usées industrielles. Le décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 a fixé les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Pour quelques industries agro-alimentaires, les valeurs limites de rejets sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 3 Valeurs limites selon la réglementation algérienne des rejets des industries agro-alimentaires :

7- Les traitements d'épuration des eaux usées industrielles :

Les procédés de traitement des eaux se divisent en trois catégories

- Prétraitement et traitement primaire
- Traitement secondaire
- Traitement tertiaire

7-1- Prétraitement :

Étape avant le traitement à proprement dit. L'objectif est de préparer l'effluent pour le rendre apte à subir le traitement choisi, il comprend :

Industries	Paramètres	Unités	Valeurs limites
Abattoirs et transformation de la viande	Volume /quantité	m ³ /t carcasse traitée	6
	PH	--	5.5-8.5
	DBO ₅	g/t	250
	DCO	g/t	800
	Matières décantables	g/t	200
Sucrerie	Température	°C	30
	PH	--	6-9
	DBO ₅	mg/L	400
	DCO	mg/L	250
	MES	mg/L	350
	Huiles et graisses	mg/L	5
Levurerie	Température	°C	30
	PH	--	5.5-8.5
	DBO ₅	mg/L	100
	DCO	mg/L	7000
	MES	mg/L	30

- Le dégrillage et/ou tamisage ;
- Le dessablage ;
- Le déshuilage et le dégraissage.

7-1-1- Le dégrillage/tamisage :

Le dégrillage et le tamisage permettent de retirer de l'eau les déchets insolubles tels que les branches, les plastiques, tous solides volumineux. En effet, ces déchets ne pouvant pas être éliminés par un traitement biologique ou physico-chimique, il faut donc les éliminer

mécaniquement. L'objectif de ce traitement est la rétention des matières volumineuses susceptibles de gêner les étapes ultérieures du traitement

Pour ce faire, l'eau usée passe à travers une ou plusieurs grilles dont les mailles sont de plus-en-plus serrées (figure 8). Celles-ci sont en général équipées de systèmes automatiques de nettoyage pour éviter leur colmatage, et aussi pour éviter le dysfonctionnement des pompes (dans les cas où il y a un système de pompage).



Figure 8 Système de dégrillage des eaux usées urbaines [7]

Les différents types de grillages utilisés sont :

- Pré dégrillage : maille > 150 mm ;
- Dégrillage grossier : maille de 6 à 150 mm ;
- Dégrillage fin : maille de 0.2 à 6 mm ;
- Tamisage : maille < 0.5 μm ;

Différentes installations peuvent être utilisées, en l'occurrence:

- **Les grilles à nettoyage manuelles** : constituées de barreaux, elles sont installées dans un canal d'amenée des eaux le plus souvent inclinées (30° à 45° par rapport à la verticale pour faciliter l'opération nettoyage). La largeur totale de la grille ne doit pas dépasser 3m (portée de main).
- **Les grilles à nettoyage mécanique** : équipées d'un râteau motorisé et animées d'un mouvement rotatif ou de va et vient. Le plus souvent installé en doublé ou plus: l'un est nettoyé, l'autre fonctionne et vice versa.
- **Les tamis** : Certains appareils sont équipés de rampe de lavage ou de brosse de nettoyage.

7-1-2- Dessablage :

Le dessablage a pour but d'extraire des eaux brutes les particules lourdes, de façon à éviter les dépôts dans les canaux et conduites, à protéger les pompes et autres appareils contre l'abrasion

et à éviter de surcharger les traitements suivants. Pour les eaux usées industrielles, le dessablage est moins souvent nécessaire sauf dans le cas d'eaux pluviales importantes. Nécessaire pour les effluents des industries mécaniques et métallurgique (Ex: particules très denses d'oxyde de fer), le dessablage élimine sable et graviers par sédimentation : l'eau s'écoule lentement dans un bassin appelé " déssableur " dans lequel les particules, sous l'effet de leur propre poids, sont déposées au fond de l'ouvrage. Elles sont ensuite aspirées par une pompe puis essorées et lavées avant d'être envoyées en décharge ou réutilisées, si possible, selon la qualité du lavage.

7-1-3- Dégraissage/Déshuilage :

Le dégraissage / déshuilage a pour fonction l'élimination des matières grasses et des huiles difficilement biodégradables et qui flottent à la surface des ouvrages. Ces graisses ont pour effet de perturber la décantation des boues et limitent le transfert de l'oxygène dans les bassins d'aération. Le dégraissage est une étape qui s'effectue en injectant de fines bulles d'air au fond d'un bassin. Les graisses remontent à la surface et flottent. Elles sont raclées puis éliminées (figure 9).

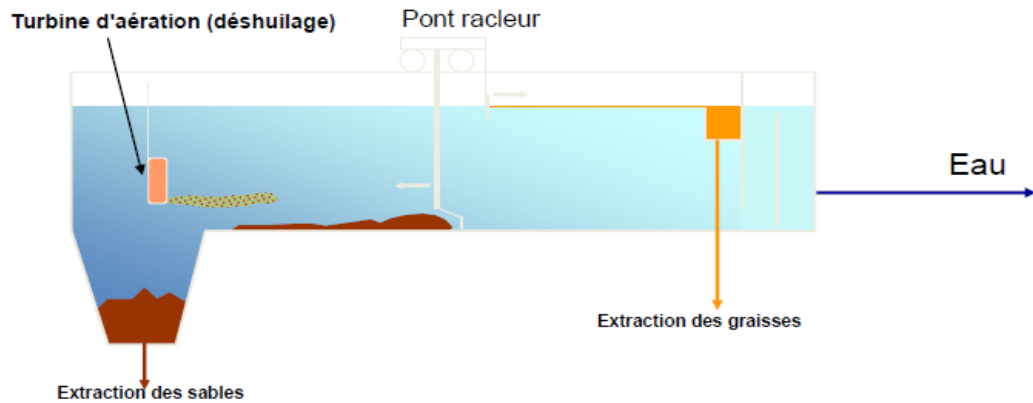
Avenir des graisses :

- Biocarburants
- Compostage
- Incinération



Figure 9 Système de déshuilage dans les stations d'épuration des eaux usées urbaines [8]

Dans certains cas, le déssableur et le dégraisseur peuvent être combinés, le pont roulant racle les matières déposées au fond et écrème en surface celles flottantes (figure 10)



Temps de séjour: typiquement 15 minutes

Figure 10 déssableur/dégraisseur combiné pour les procédés de prétraitement [9]

7-2- Procédés de traitement primaires des eaux usées urbaines :

Les traitements primaires sont des traitements physiques englobent, le stripage, la décantation et la flottation.

7-2-1- Le stripage :

Ce procédé représente l'élimination de la matière organique volatile (COV) par aération, le principe de base est la volatilisation forcée des COV contenant dans l'effluent par un jet d'air, la quantité de COV éliminée dépend étroitement du mécanisme d'équilibre entre les deux phases, liquide et gazeuse. Ce procédé est surtout appliqué dans certaines industries où la quantité de COV est importante, et pour lequel la constante de Henry est relativement élevée.

À l'équilibre, le mécanisme impliquant le partage d'un polluant entre une phase liquide et une phase gazeuse est régi par la loi d'Henry.

$$\text{Loi de Henry : } C_{air} = H C_{liq} \dots \dots (6)$$

Avec : C_{air} = La concentration de COV dans l'air (mole/L).

H = constante de Henry ($\text{atm.m}^3/\text{mole}$).

C_{liq} = Concentration de COV dans le liquide (mole/L).



Figure 11 Elimination des COV [10]

La constante H , dépend des propriétés du composé et peut être évaluée par :

$$H = \frac{P_{COV} M_W(COV)}{\text{Solubilité}} \dots \dots (7)$$

Avec : P_{COV} = Pression de vapeur (atm).

H = constante de Henry ($\text{atm.m}^3/\text{mole}$)

M_W = Poids moléculaire du composé (g/mole).

Solubilité : du composé dans l'eau (mg/L ou g/m³)

Les composés dont la constante d'Henry est supérieure à 10⁻³ (atm.m³/mole) sont généralement facile à éliminer par stripage, par contre les composés ayant une constante d'Henry inférieure à 10⁻⁵ (atm.m³/mole) ne sont pas admissible au stripage.

Le tableau suivant présente la constante de Henry à 20°C et l'admissibilité au stripage de quelques composés :

Tableau 4 Valeurs de la constante d'Henry pour quelques COV :

Élimination par stripage	Composé	Formule	Constante de Henry à 20°C (atm.m ³ /mole)
Facilement éliminés	Chlorure de vinyl	CH ₂ CHCl	6.38
	Trichloréthylène	CCHCl ₃	0.01
	1,1,1-Trichloréthylène	CCH ₃ Cl ₃	0.007
	Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	0.006
	Benzène	C ₆ H ₆	0.004
	Chloroform	CHCl ₃	0.003
Difficilement éliminé	1,1,2-Trichloroéthane	CCH ₃ Cl ₃	7.7 10 ⁻⁴
	Bromoform	CHBr ₃	6.3 10 ⁻⁴
Non-éliminés	Pentachlorophenol	C ₆ (OH)Cl ₅	2.1 10 ⁻⁶
	Dieldrin	C ₁₂ H ₈ C ₁₆ O	1.7 10 ⁻⁸

Dans un bassin bien mélangé avec aération par diffuseurs, le bilan de matière peut être écrit sous cette forme :

$$0 = Q_L C_{in} - Q_L C_{out} - Q_g C_{g, out}$$

Q_L = Débit d'eau (m³/s).

C_{in} = concentration de COV dans l'affluent (mole/m³).

C_{out} = concentration de COV dans l'effluent (mole/m³).

Q_g = Débit d'air (m³/s).

$C_{g, out}$: concentration de COV dans la sortie d'air (mole/m³).

7-2-2- La décantation :

La décantation est l'opération unitaire la plus rencontrée, elle se base sur la séparation utilisant les forces de gravité, elle permet de séparer les solides/flocs du liquide afin de produire un effluent clarifié. Cette méthode de traitement primaire est efficace pour :

- Éliminer la pollution particulaire sédimentable.
- Alléger la charge de pollution pour les traitements subséquents.

Selon la nature de particules, la décantation peut être classé en différents types ;

7-2-2-1- Décantation en particules libres (ou discrètes) :

Dans ce procédé, les particules conservent leurs propriétés physiques initiales pendant leur chute. Exemple: décantation dans les déssableurs.

7-2-2-2- Décantation en floes :

Au cours de leurs chutes, les particules s'agglomèrent sous l'effet des forces électrostatiques, cela modifie les propriétés physiques de ces particules.

7-2-2-3- Décantation en zone de transition :

Ce type de décantation est caractérisé par une concentration élevée de particules, et par conséquent une démarcation nette entre les solides décantés et le liquide surnageant. Exemple retrouvée dans la partie profonde des décanteurs

7-2-2-4- Décantation en zone de compression :

Les particules entrent en contact les unes avec les autres et reposent sur les couches inférieures, exemple retrouvé dans les épaisseurs de boues par gravité.

7-2-2-5- Démonstration de la chute libre au cours de la décantation :

Lors de la décantation, les particules solides en suspension tombent sous l'effet de trois forces (Figure 12):

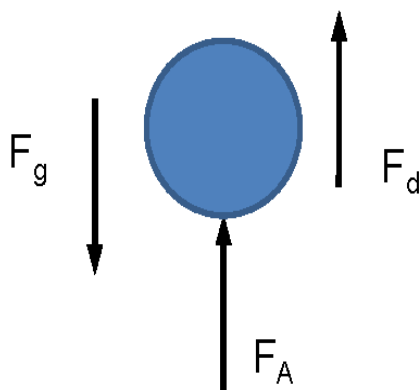


Figure 12 Les différentes forces qui influent les particules en suspension

F_g = Force gravitationnelle ($F_g = mg$);

F_A = Poussée d'Archimède ($F_A = -M_l g$), où M_l est la masse de fluide déplacé.

F_d = Force de trainée (friction de l'eau sur la particule) ($F_d = \frac{C_d A_p \rho_{eau} v_s^2}{2}$)

où :

- C_d = Coefficient de trainée, dépend du nombre de Reynold.
- A_p = Surface projetée de la particule (m^2)
- ρ_{eau} = Densité de l'eau.

v_s = vitesse de sédimentation de la particule (m/s).

Selon la loi de Newton :

$$\sum \vec{F} = m\vec{a} \dots \dots \dots (8)$$

$$F_g - F_d - F_A = m \frac{dv}{dt} \dots \dots \dots (9)$$

Alors :

$$F_g - F_A = (\rho_{particule} - \rho_{eau})gV_p \dots\dots(10)$$

$$\text{où : } V_p = \text{Volume de particule} = \frac{\pi d_p^3}{6} \dots\dots\dots(11)$$

La particule atteint sa vitesse terminale lorsque $\frac{dv}{dt} = 0$

$$\text{Donc : } (\rho_{particule} - \rho_{eau})g \frac{\pi d_p^3}{6} = C_d \frac{\pi d_p^2}{4} \rho_{eau} \frac{v_s^2}{2} \dots\dots\dots(12)$$

La vitesse de décantation des particules peut être écrite sous cette forme :

$$v_s = \sqrt{\frac{4g}{3C_d} \left(\frac{\rho_{particule} - \rho_{eau}}{\rho_{eau}} \right) d_p} \approx \sqrt{\frac{4g}{3C_d} (sg_p - 1) d_p} \dots\dots\dots(13)$$

7-2-3- La flottation :

La flottation est utilisée pour l'élimination des matières en suspension des eaux usées en plus des huiles et des graisses; ainsi que pour la séparation et la concentration des boues.

Deux méthodes sont utilisées pour la flottation :

- Flottation par air dissout : Une partie de l'eau est pressurisée avec de l'air avant d'être relâchés dans le bassin de flottation.
- Flottation par air dispersé : l'air est simplement injecté à la base du bassin de flottation par des injecteurs.

L'eau usée ou une partie de l'effluent clarifié est amené à une pression d'environ 275 à 350 kPa en présence de suffisamment d'air pour être à ou proche de la saturation dans un réservoir de rétention. Le mélange sous pression est maintenu dans le réservoir de rétention assez longtemps pour dissoudre l'air dans l'eau (≈ 3 min.). Lorsque ce mélange air-liquide sous pression est libéré à la pression atmosphérique dans l'unité de flottation, de minuscules bulles d'air sont libérés de la solution. Les floes de boues, les matières en suspension, et les globules d'huile remontent à la surface propulsées par ces minuscules bulles d'air qui s'y sont attachées.

Les principaux avantages de la flottation par rapport à la sédimentation sont que de très petites ou légères particules qui sédimentent lentement, peuvent être éliminées plus complètement dans un court laps de temps. Une fois que les particules flottent à la surface, elles peuvent être recueillies par une opération d'écumage.

Des produits chimiques sont couramment utilisés pour faciliter le processus de flottation. Ces produits chimiques, pour la plupart, ont pour fonction de créer une surface ou une structure qui peut facilement absorber ou piéger les bulles d'air.

Des produits chimiques inorganiques, tels que l'alun et les sels ferriques ou des polyélectrolytes, peuvent être utilisés pour lier les particules ensemble et, ce faisant, créer une structure qui peut facilement piéger les bulles d'air.

7-3- Traitement secondaire (traitement biologique) :

Le traitement secondaire est une opération unitaire dans laquelle la matière organique dissoute est dégradée, les méthodes les plus répandues sont les méthodes biologiques aérobies et anaérobies.

7-3-1- Traitement biologique aérobie :

L'oxydation des polluants organique permet d'obtenir des produits moins nocifs. Dans un procédé industriel, l'objectif de ce traitement est souvent de réduire les teneurs en polluants dans les effluents pour qu'ils soient plus facilement gérés par l'environnement ou les traitements subséquents. La biodégradation de composés organiques est un processus naturel qui est mis à profit dans les procédés biologiques. Les objectifs d'un traitement biologique sont :

- Oxyder biologiquement par les microorganismes (majoritairement des bactéries) la pollution dissoute, colloïdale ou particulaire, composés organiques et nutriments en composés simples tel que H₂O et CO₂.
- Capter/emprisonner les particules colloïdales non sédimentables dans le biofilm (flocs biologiques).
- À la fin de la biodégradation, on obtient une biomasse plus dense que l'eau, séparable par décantation/sédimentation.

L'oxydation des polluants organique permet d'obtenir des produits moins nocifs. Dans un procédé industriel, l'objectif de ce traitement est souvent de réduire les teneurs en polluants dans les effluents pour qu'ils soient plus facilement gérés par l'environnement ou les traitements subséquents. La biodégradation de composés organiques est un processus naturel qui est mis à profit en accéléré dans les procédés biologiques. Selon le type de fixation des microorganismes, on distingue :

- Les réacteurs aérobies à biomasse en suspension (Boues activées) ;
- Réacteurs aérobies à biomasse fixée (lits bactériens) ;

7-3-1-1- Réacteurs aérobies à biomasse en suspension (Boues activées) :

Le procédé à boues activées consiste en un réacteur biologique aérobie, où les microorganismes (bactéries, algues, champignons, protozoaires...etc) flottent librement dans un liquide aéré, sous forme de petits amas appelés bioflocs. Le mélange eau usée-bioflocs est

appelé liqueur mixte. Le procédé, inventé à Manchester en 1914, reproduit industriellement l'effet épurateur des rivières. Il est devenu le principal procédé actuel d'épuration.

7-3-1-2- Réacteurs aérobies à biomasse fixée (Lits bactériens) :

Le lit bactérien est un réacteur biologique aérobie, où les microorganismes sont fixés sur un support inerte et forment un biofilm. Ils reproduisent industriellement l'effet épurateur du sol. On les appelle également « lits percolateurs », mais l'appellation « biofiltres » est à déconseiller car elle fait référence erronément au processus physique de filtration. (En anglais : trickling filters). On peut représenter comme suit un élément de lit bactérien, avec le mouvement des divers composés :

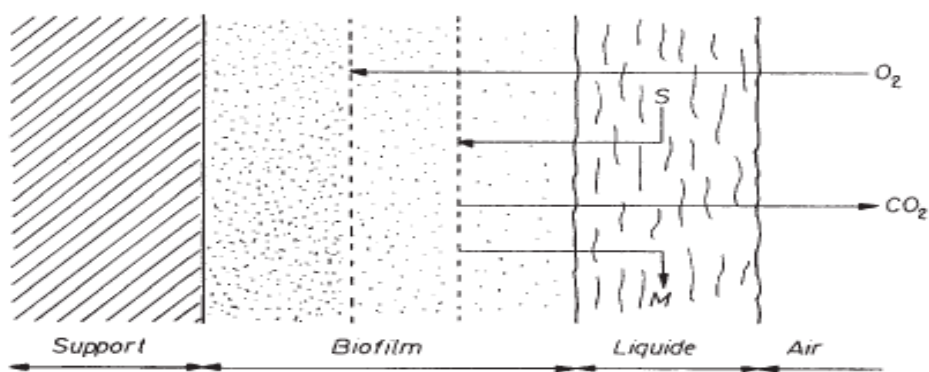


Figure 13 Schéma de principe du biofilm [10]

En ruisselant, l'eau à épurer forme un film liquide qui sera traversé par l'oxygène venant de l'air, et par le CO₂ formé dans la biomasse.

La bactérie possède une membrane constituée d'une double couche lipidique, dont sortent de courts filaments liposaccharidiques.

Le substrat et les produits non volatils seront échangés entre la biomasse et le film liquide. Le biofilm, étant constitué par un empilage irrégulier de cellules, présente des canalicules par où les échanges de masse pourront se faire. Comme la migration du substrat est environ 3 à 5 fois plus lente que celle de l'O₂ on pourra obtenir trois couches dans le biofilm.

7-3-1-3- Composition des bactéries :

- Formule empirique d'une cellule: C₅H₇NO₂ ;
- Existent en forme de tiges, de sphères et de spirales ;
- Se reproduisent en se divisant.

La composition typique d'une cellule bactérienne est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 5 Composition d'une cellule bactérienne

Constituant	Pourcentage du poids sec (%)
-------------	------------------------------

Composition moléculaire	Protéines	55.0
	Polysaccharides	5.0
	Lipides	9.1
	ADN	3.1
	ARN	20.5
	Autres (sucres, acides aminés)	6.3
	Ions inorganiques	1.0
Composition élémentaire	Carbone	50.0
	Oxygène	22.0
	Nitrogène	12.0
	Hydrogène	9.0
	Phosphore	2.0
	Soufre	1.0
	Potassium	1.0
	Sodium	1.0
	Calcium	0.5
	Magnésium	0.5
	Chlorure	0.5
	Fer	0.2
	Autres éléments traces	0.3

7-3-1-4- Types des bactéries :

Suivant la source de carbone qu'elles consomment :

- Hétérotrophes : qui utilisent le carbone de la matière organique (substrat, le composé à détruire)
- Autotrophes : qui utilisent le carbone de la matière inorganique (CO₂, par ex: bactéries nitrifiantes)

Suivant leur affinité avec l'oxygène :

- Aérobie obligatoires : ne peuvent subsister en l'absence d'oxygène.
- Anaérobie obligatoires : ne peuvent subsister en présence d'oxygène moléculaire.
- Facultatifs : survivent avec ou sans oxygène dissous.

7-3-1-5- Croissance bactérienne :

Les performances des procédés biologiques pour le traitement des eaux usées dépendent de la dynamique d'utilisation du substrat (polluant) et de la croissance microbienne.

La conception et l'exploitation efficace de tels systèmes, nécessite une compréhension des réactions biologiques qui se produisent et une compréhension des principes fondamentaux qui régissent la croissance des microorganismes.

Il nous faut le développement des relations pour représenter:

- Le taux de croissance microbienne ;
- Le taux d'utilisation du substrat soluble ;
- Le taux de production de biomasse en fonction du substrat soluble ;
- Le taux de production de substrat soluble de la matière particulaire organique biodégradable ;
- Le taux de production de débris cellulaire suite au déclin de la biomasse ;
- Le taux de consommation d'oxygène ;
- La fraction de biomasse active de la production de matière volatile en suspension (MVS).
- Le rendement net de la biomasse et le rendement observé.

7-3-1-6- Profil de la croissance bactérienne en batch :

La croissance bactérienne dans un réacteur batch est caractérisée par des phases identifiables. Que se passe-t-il dans un réacteur batch dans lequel, au temps zéro, le substrat et les éléments nutritifs sont présents en excès et seule une très petite population de biomasse existe. Pendant le processus de consommation du substrat, quatre phases de croissance distinctes se développent de manière séquentielle (Figure14).

➤ Phase de latence :

C'est la phase dans laquelle les microorganismes s'adaptent à leur nouvel environnement. Les cellules synthétisent les enzymes nécessaires à la métabolisation du substrat, on constate que dans cette phase la reproduction cellulaire est presque nulle, donc pas de croissance.

➤ Phase exponentielle de croissance (ou phase logarithmique)

Dans cette phase, la croissance des bactéries est maximale et constante. Le seul facteur qui affecte le taux de croissance exponentielle est la température.

➤ Phase stationnaire

La concentration de biomasse demeure constante. La croissance globale s'arrête même si les cellules conservent leur activité bactérienne: autant de cellules naissent et meurent.

➤ Phase de décroissance (ou de déclin) :

Les ressources nutritionnelles sont épuisées, donc par conséquent :

- Les cellules épuisent leurs réserves intracellulaires
- Le taux de mortalité des cellules augmente
- La concentration des cellules vivantes diminue.

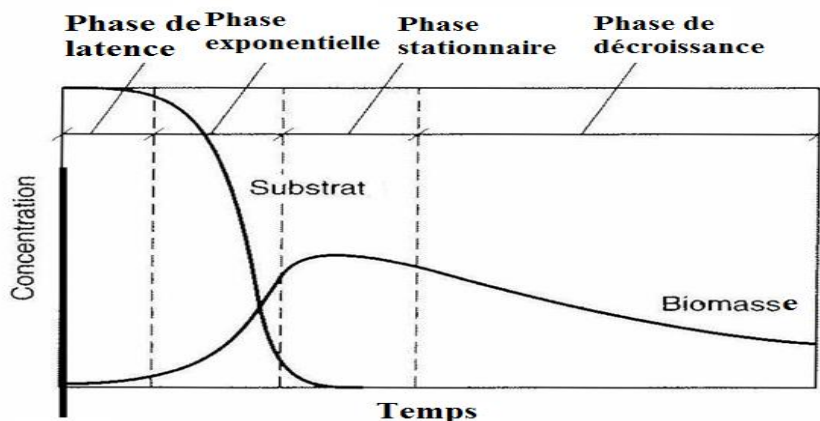


Figure 14 Croissance bactérienne en batch [10]

7-3-1-6- Rendement de la biomasse et oxygène requis:

L'approche la plus utilisée pour définir le sort du substrat soluble biodégradable est de préparer un bilan de masse sur la DCO. La DCO est utilisée parce que la concentration du substrat soluble biodégradable dans les eaux usées peut être définies en termes d'équivalent en oxygène, lequel peut être conservé dans la biomasse ou servir à l'oxydation.

En général, la stœchiométrie exacte impliquée dans l'oxydation biologique d'un mélange de composés d'eaux usées n'est jamais connu.

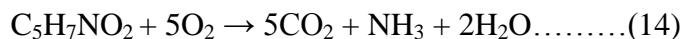
7-3-1-7- Bilan de masse sur la DCO :

$$DCO \text{ utilisé} = DCO \text{ (cellule)} + DCO \text{ (substrat oxydé)}$$

La quantité d'oxygène utilisé peut être calculée en considérant :

- L'oxygène utilisé pour l'oxydation du substrat en CO₂ et H₂O ;
- La DCO de la biomasse (cellule) ;
- La DCO des composés non dégradables.

A partir de la formulation générale pour représenter la biomasse C₅H₇NO₂. La DCO de la biomasse (cellule) peut être évaluée avec :



$$DCO_{biomasse} = \frac{\Delta(O_2)}{\Delta(C_5H_7NO_2)} = \frac{5(32g/mol)}{113g/mol} = 1.42 \text{ g } O_2 / \text{ g biomasse.}$$

En général, la biomasse est représentée par la mesure de matières solides volatiles en suspension (MVS), la mesure est simple et se fait en très peu de temps. Il est à noter que les MVS mesurés inclus d'autres matières particulaires organiques, en plus de la biomasse.

Néanmoins, la mesure des MVS est utilisée comme un indicateur apparent de la production de biomasse et fournit également une mesure utile des solides dans le réacteur.

- **Exemple :**

Un procédé de traitement biologique aérobie, sans recyclage, reçoit des eaux usées avec une DCO de 500g/m³. Le débit d'eau est de 1000 m³/j. À la sortie de la station, la DCO finale est de 10g/m³ et la concentration de biomasse (MVS) = 200g/m³.

1- Quel est le rendement de la biomasse en termes de g MVS/g DCO consommé.

2- Quel est la quantité d'oxygène utilisé.

➤ **Solution :**

Le rendement de la biomasse $Y(\%) = \frac{MVS}{\Delta DCO} 100 = \frac{200}{500-10} 100 = 40.8\%$

La quantité d'oxygène utilisée : $q = MVS \times Q_L = 200 \times 1000 \text{ g/j}$.

7-3-2- Etapes du traitement biologique aérobie par boues activées :

Les étapes du traitement biologique aérobie peuvent être illustrées dans la figure 15. Dans le bassin d'aération, les microorganismes consomment la MVS en présence de l'oxygène, ce mécanisme permet de dégrader une grande partie de la matière organique biodégradable, après consommation de matière organique, les microorganismes se multiplient, elle est par la suite séparée dans un deuxième bassin appelé clarificateur ou décanteur secondaire. Ce bassin permet de séparer les MVS et clarifier les eaux usées.

Une partie de la biomasse est renvoyée dans le bassin d'aération pour un deuxième cycle de traitement et l'excès de biomasse est récupéré et valorisé (Figure 15).

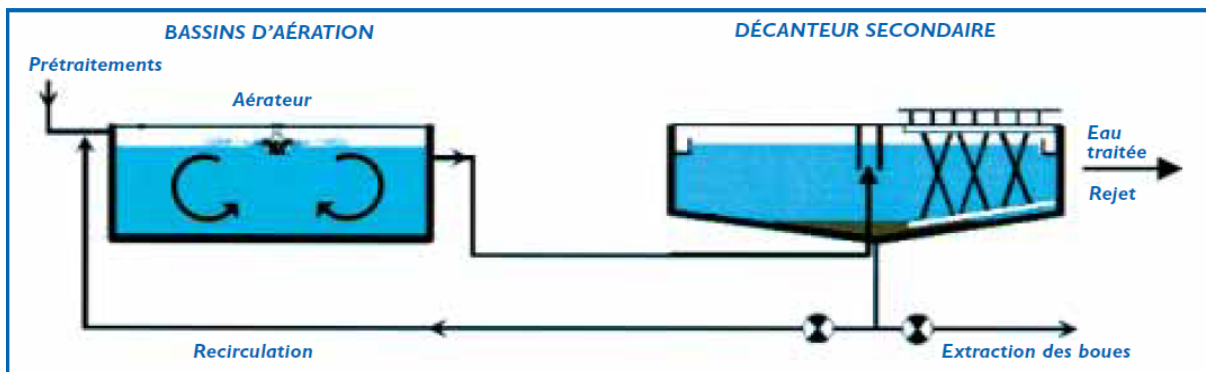


Figure 15 Etapes du traitement biologique par boues activées [11]

7-4- Traitement tertiaire (traitement de finalisation) :

Dans le vocabulaire courant de l'épuration, ce terme désigne un traitement complémentaire permettant d'obtenir une qualité d'effluent traité supérieure à celle obtenue par les procédés biologiques classiques.

Il s'agit en fait d'affiner l'eau en poussant l'épuration le plus loin possible avec la possibilité de viser deux objectifs différents :

➤ L'amélioration des performances sur les paramètres classiques (MES, DBO₅, DCO) : le traitement tertiaire est alors un affinage qui peut être obtenu par différentes

techniques : Microtamisage, filtration sur sable, biofiltration ou lagunage, adsorption sur charbon actif, etc;

- L'action spécifique sur un paramètre qui n'est que peu ou pas touché par les traitements classiques : c'est le cas de la désinfection, par laquelle on s'attache à réduire la pollution bactérienne, ou des procédés visant l'élimination des éléments nutritifs (azote ou phosphore) facteurs d'eutrophisation, par des traitements biologiques (nitrification et dénitrification de l'azote) ou physico-chimiques (précipitation du phosphore).

7-4-1- Traitement de la boue :

7-4-1-1- Généralités sur les boues :

Les procédés de traitement biologique entraînent la production de boues. Leur extrême diversité va de pair avec une composition très hétérogène. La quasi-totalité des procédés d'épuration appliqués aux effluents résiduaux des secteurs industriels et urbains, qu'ils soient biologiques ou physico-chimiques, aboutissent à concentrer les polluants sous forme de boues. Toutes les boues nécessitent un traitement spécifique qu'elles soient recyclées, réutilisées ou remises dans le milieu naturel, le traitement des boues est un problème additionnel à celui du traitement de l'eau. La valorisation est une solution intelligente pour faire face à ce problème.

7-4-1-2- Caractérisation et classification des boues :

Les boues des stations d'épuration des eaux peuvent être classées selon le caractère organique ou minéral et hydrophobe ou hydrophile. Plusieurs types de boues sont souvent rencontrés :

- Boue organique hydrophile (Matières organiques prédominantes, avec les boues biologiques, MVS peut atteindre 90 %) ;
- Boue minérale hydrophile (hydroxydes métalliques) ;
- Boue huileuse hydrophile (ex : raffinerie) ;
- Boue minérale hydrophobe (sables, limons, etc);
- Boue huileuse hydrophobe ;
- Boue fibreuse.

La figure 16 représente deux types de boue minérale et organique.



Figure16 Deux types de boues ; (a) boue minérale et (b) boue organique [12]

7-4-1-3- Caractérisation des boues :

La caractérisation des boues nous permet de déduire les différents paramètres liés à l'aspect physico-chimique de la boue.

7-4-1-4- Analyse de la phase solide:

Cette caractérisation comprend :

- Concentration en matières solides totales: MST
 - En g/L pour des boues liquides
 - En pourcentage massique pour des boues solides
- Concentration en matières solides volatiles : MVS
- Concentration en matières solides fixes: MSF
- Analyse plus poussée. Par exemple, pour une valorisation agricole, on doit quantifier:
 - Le carbone, l'azote et le phosphore
 - Les métaux et autres composés possiblement toxiques (pesticides, détergents...)

7-4-1-5- Facteur caractérisant la structure de la boue :

- **Viscosité** : résistance à l'écoulement ;
- **Texture.**

7-4-1-6- Facteur caractérisant le comportement d'une boue en cours de déshydratation :

- Test de filtrabilité, de compressibilité, de siccité limite, ces tests peuvent être réalisés en laboratoire.
- Phase liquide interstitielle :
 - Le pH, la salinité et l'alcalinité
 - La teneur en acides volatils : composés intermédiaires d'une dégradation anaérobie des matières organiques (DBO et DCO)

Parmi les traitements les plus intéressants est la réduction du volume et la réduction du pouvoir fermentescible

7-4-1-7- Réduction du volume des boues

Il existe différentes voies possibles pour la réduction du volume des boues :

- **Épaississement** plus ou moins poussé dans le cas d'une concentration entre 2 et 8 %
- **Déshydratation** : Concentration des boues entre 15 et 50 %
- **Par voie mécanique** : (filtre – presse) avec conditionnement chimique préalable
- **Par voie thermique** : (avec parfois conditionnement chimique préalable)
- **Séchage thermique** : Concentration des boues entre 70 et 95 %

7-4-1-8- Épaississement :

À la sortie de la filière eau, les boues sont très liquides (99 à 99,8 % d'eau), restent fluides et « pompables » : siccité 0,2 à 1%. L'épaississement permet d'augmenter la concentration en solide de la boue.

Deux voies d'épaississement sont possibles :

- Épaississement statique par décantation gravitaire
- Épaississeur dynamique par :
 - Flottation à air dissous ;
 - Egouttage ;
 - Centrifugation.

7-4-1-9- Déshydratation :

Par drainage naturel à l'air libre

– Massif drainant de 25 cm d'épaisseur

– Boues séchées à 35 – 40 % (m/V) de matières sèches

Technique la plus utilisée dans les stations d'épuration modestes car les frais d'investissement sont réduits. Procédé fortement influencé par le climat et la nature des boues

– Durée du séchage: 4 à 6 semaines

– Capacité de production de 0.2 à 0.6 kg MS/(m³·j)

L'enlèvement des boues déshydratées est souvent manuel

On utilise des lits de séchage comportant un massif drainant (de 25 cm d'épaisseur), constitué de pierrailles et de sable, sur lequel on réalise un égouttage naturel des boues.

Une amélioration notable des rendements des lits peut être obtenue par un conditionnement polymérique préalable de la boue dont l'égouttage pour être accéléré.

Par procédé mécanique : Techniques de séchage plus élaborées

- Filtration (filtre-presse, filtre à bande, filtre à vide, etc) ;
- Centrifugation.

Séchage :

Après déshydratation, le gâteau récupéré contient encore une fraction importante d'eau interstitielle (matière sèche de 10 à 50 %).

Le séchage peut être nécessaire soit pour faciliter l'incinération ultérieure de la boue soit pour faciliter sa valorisation agricole sous forme sèche. On peut atteindre ainsi des siccités 90 %.

Dans un sécheur rotatif (comme les fours de cimenterie) les boues sont mises en contact direct avec des gaz chauds de combustion. Le contact direct est aussi possible dans un lit fluidisé. Le séchage s'effectue aussi par contact indirect entre la boue et des parois chaudes.

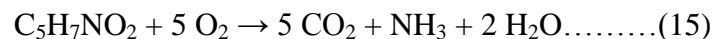
7-4-1-10- La stabilisation :

Différentes voies de stabilisation possibles:

- Digestion aérobie
- Digestion anaérobie
- Stabilisation chimique

7-4-1-11- Digestion aérobie :

Elle est réalisée par la respiration endogène des micro-organismes dans un bassin de stabilisation identique au bassin d'aération. L'oxygénation, est assurée par aération de surface ou insufflation d'air, et doit permettre de maintenir une concentration d'oxygène dissous d'au moins 2 mg/l.



Stockage aéré pour éviter les nuisances olfactives

Stabilisation aérobie mésophile (procédé conventionnel)

Rendements d'élimination de la MVS : 25 à 45 % mais avec un temps de séjour et besoins en O₂ importants = 15 à 20 j d'aération des boues

Variantes : Stabilisation aérobie thermophile (45 à 60 °C)

7-4-1-12- Stabilisation aérobie thermophile :

Technique semblable au compostage de déchets solides

Réaction exothermique (45 à 60 °C)

Mise en œuvre d'aérateurs immergés spécifiques

Optimisation du volume difficile : prendre en compte les pertes de chaleur, fortes températures diminuent la solubilité de l'O₂, etc.

7-4-1-13- Digestion anaérobie :

Pouvoir de destruction cellulaire très puissant.

Procédé conventionnel (mésophile) (20 à 50 °C)

Biodégradation de la MO avec production de gaz (CH₄, CO₂ ...)

Acidogénèse et méthanogénèse temps de séjour = 15 à 30 jours

Réduction des MVS de 45 à 50 %

Variantes : digestion thermophile (50 à 55 °C) et digestion mixte

La figure 17 récapitule les différentes étapes effectuées pour le traitement des boues issues des procédés de traitement des eaux usées.

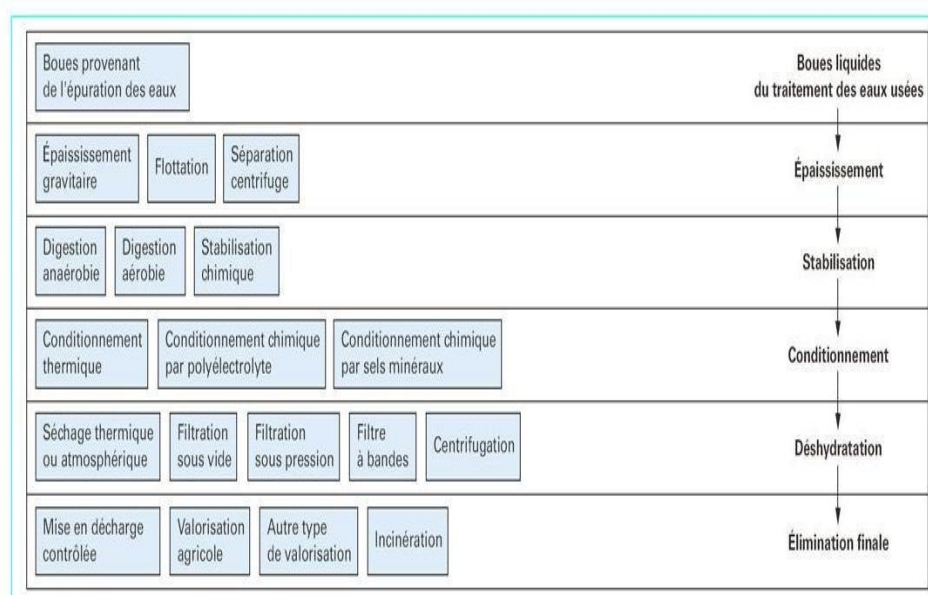


Figure 17 Différentes étapes des procédés de traitement des boues issues des stations d'épuration des eaux usées [13].

7-4-2- Traitement biologique anaérobie :

Le traitement anaérobie (digestion) est une collection de processus par lesquels les microorganismes décomposent la pollution organique en absence d'oxygène. Le procédé est utilisé à des fins industrielles ou domestiques pour gérer les déchets ou produire des carburants. Une grande partie de la fermentation utilisée industriellement pour produire des aliments et des boissons, ainsi que la fermentation domestique, utilise la digestion anaérobie.

Le processus de digestion commence par l'hydrolyse bactérienne de la pollution organique. Les polymères organiques insolubles, tels que les hydrates de carbone, sont décomposés en dérivés solubles qui deviennent disponibles pour d'autres bactéries. Les bactéries acidogènes convertissent ensuite les sucres et les acides aminés en dioxyde de carbone, en hydrogène, en ammoniac et en acides organiques. Ces bactéries convertissent ces acides organiques

résultants en acide acétique, avec de l'ammoniaque, de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Enfin, les méthanogènes convertissent ces produits en méthane et en dioxyde de carbone. Les populations d'archées méthanogènes jouent un rôle indispensable dans les traitements anaérobies des eaux usées.

8- Traitements de valorisation des sous-produits des industries agroalimentaires :

8-1- Industrie d'huile d'olive :

8-1-1- Procédé d'extraction d'huile d'olive:

Avec le développement du secteur oléicole, les systèmes traditionnels ont été remplacés par des équipements modernes.

8-1-1-1- Procédés discontinus ou systèmes à presses (traditionnel) :

Les systèmes à presses sont des systèmes classiques. Ils commencent par un broyage des olives suivi du malaxage et du pressage. Le sous-produit de cette opération est le grignon brut et un moût fait d'effluents d'huileries d'olive et d'huile. La séparation des deux phases se fait par décantation. Les effluents d'huileries d'olive sont généralement rejetés dans le milieu naturel sans aucun traitement.

8-1-1-2- Procédés continus ou systèmes à centrifugation :

L'extraction de l'huile d'olive se fait à travers des phases successives contrairement au procédé discontinu. Les olives sont lavées, broyées, mélangées avec de l'eau chaude et malaxées pour former la pâte d'olive qui est ensuite diluée. Les phases liquides et solides sont séparées par centrifugation donnant les grignons et le moût. Le moût subit à son tour une centrifugation pour séparer l'huile des effluents d'huileries d'olive. La figure 18 illustre les différentes étapes d'extraction d'huile d'olive.

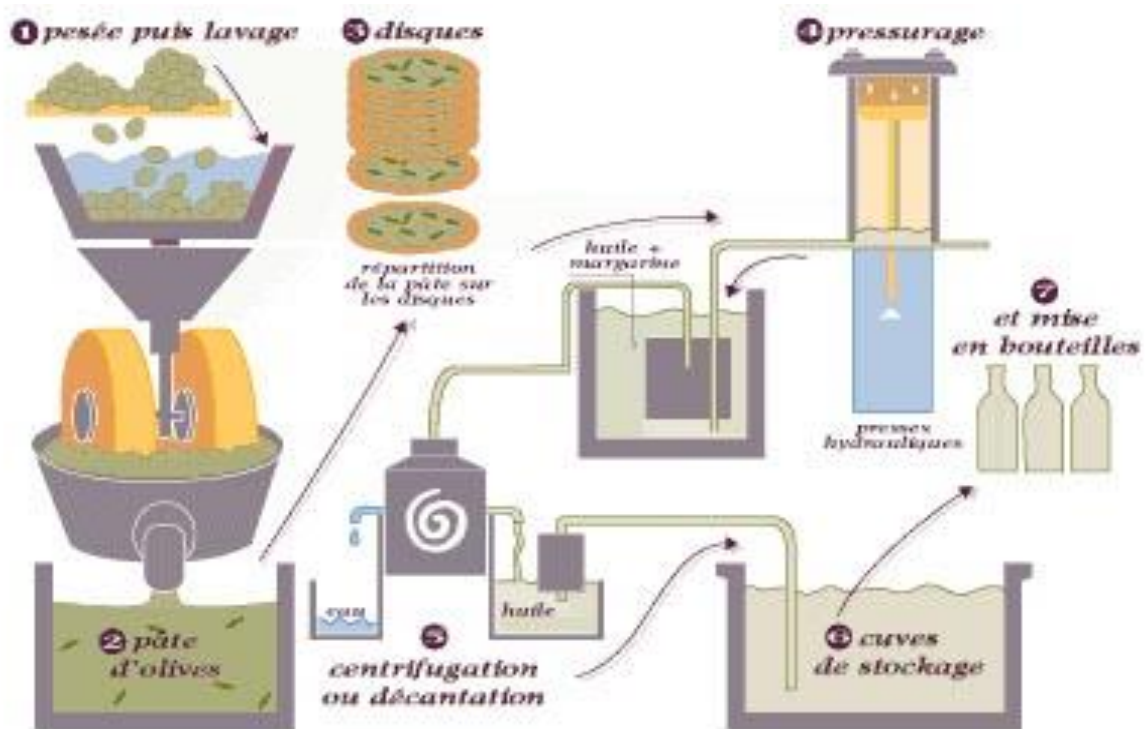


Figure 18 Etapes d'extraction d'huile d'olive [14]

8-2- Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents d'huileries d'olive :

8-2-1- Caractéristiques physico-chimiques :

Les effluents d'huileries d'olive présentent une composition plus au moins variable. Elle dépend de la qualité des olives, de leur degré de maturité, du système d'extraction et de la qualité d'eau rajoutée lors de la phase d'extraction de l'huile. Les effluents sont généralement constitués de: 83.2% d'eau, 15% de substances organiques et de 1.8% de substances minérales).

Ces effluents se présentent comme un liquide aqueux, de couleur brun-rougeâtre à noir. Ils ont un pH acide (4.2 à 5.9) et une salinité élevée exprimée en forte conductivité électrique due surtout aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium.

Les effluents d'huileries d'olive ont un pouvoir polluant très important avec une demande biologique en oxygène (DBO) de 100 g/L et une demande chimique en oxygène (DCO) de 200 g/L.

La matière organique des effluents d'huileries d'olive est constituée par des polysaccharides (13-53%), des protéines (8-16%), des polyphénols (2-15%), des lipides (1-14%), des polyalcools (3-10%) et des acides organiques (3-10%). Cette composition résulte de la dégradation des tissus de l'olive au cours de la trituration et de l'extraction de l'huile.

8-2-2- Caractéristiques microbiologiques :

Dans les effluents d'huileries d'olive, seuls quelques microorganismes arrivent à se développer.

Ce sont essentiellement des levures et des moisissures. Dans la plupart des cas, il y a absence de microorganismes pathogènes et ils ne posent alors aucun problème de point de vue sanitaire. Le pouvoir antimicrobien des effluents d'huileries d'olive est lié essentiellement à l'action exercée par les phénols et les pigments bruns. Ces effluents agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en altérant les membranes.

Ils peuvent inhiber également l'activité des bactéries symbiotiques fixatrices d'azote en inhibant l'activité des enzymes digestives et/ou en précipitant les protéines nutritionnelles.

8-3- Valorisation des effluents liquides d'huileries d'olive :

Les effluents d'huileries d'olive sont riches en matière organique, en sels minéraux notamment en potassium, en magnésium et en phosphore. De nombreux travaux ont été réalisés pour la valorisation et l'utilisation de ces effluents, parmi ces applications on peut citer :

8-3-1- Epannage des effluents d'huileries d'olive ou fertirrigation :

La fertilisation est une technique par laquelle les effluents sont appliqués en tant qu'eau d'irrigation. De cette façon, le producteur profite du système d'irrigation pour ajouter directement aux plantes les nutriments qui existe dans l'effluent (figure19)



Figure 19 Fertirrigation par les effluents d'industries d'extraction d'huile d'olive [15]

Les résultats obtenus ont montré que l'épandage des effluents d'huileries d'olive sur les sols agricoles avait généralement des effets positifs sur la productivité de la plante, sur les caractéristiques du sol, et sur le nombre et la diversité des microorganismes présents dans le sol.

L'épandage des effluents d'huileries d'olive sur des sols agricoles peut constituer le moyen le plus économique pour résoudre le problème de l'écoulement de ce sous produit mais

également le plus utile, puisqu'il peut être utilisé sur le sol pour remplacer partiellement ou totalement les fertilisants chimiques.

Toutefois, cette pratique présente un certain nombre de contraintes qui limitent son extension, à savoir :

8-3-1-1- La salinité : les valeurs de salinité des effluents d'huileries d'olive dépassent de loin les valeurs préconisées pour l'irrigation. Le taux de sodium est très élevé ce qui va entraîner un risque de sodisation très fort.

8-3-1-2- pH acide : le sol présente un pouvoir tampon capable d'ajuster son pH après épandage des effluents d'huileries d'olive acides. Ce pouvoir risquerait d'être dépassé à long terme, ce qui peut justifier que certains pays comme l'Espagne, l'Italie préconisent le conditionnement préventif et la neutralisation à la chaux des effluents d'huileries d'olive avant leur utilisation en agriculture). Sur des sols fortement calcaires, il n'y a pas de risque important.

8-3-1-3- Polyphénols : ces derniers sont dotés d'un pouvoir antimicrobien et induisent un effet phytotoxique qui disparaît en général au plus tard deux mois après l'épandage. Certains auteurs recommandent d'épandre les effluents d'huileries d'olive pendant la période de repos végétatif pour les cultures ligneuses et au moins trois semaines avant le semis pour les cultures herbacées.

8-3-1-4- Imperméabilité du sol : ceci peut être la conséquence de l'accumulation des huiles résiduelles en émulsion.

8-3-1-5- Immobilisation de l'azote dans le sol : la matière organique des effluents d'huileries d'olive présente un rapport C/N très élevé (54.6 à 151.6). L'épandage des effluents d'huileries d'olive sur le sol conduirait l'activité biologique vers l'immobilisation de l'azote du sol dans les cellules microbiennes. Afin d'éviter ce problème, un apport d'engrais azoté minéral au moment de l'épandage s'impose.

8-3-2- Alimentation animale :

Les effluents d'huileries d'olive ont été utilisés directement comme boisson pour le bétail et ils ont été donnés à des volailles à la place de l'eau potable. Ces expériences ont montré un abaissement du taux de mortalité de ces animaux et une diminution de leur coût par kilo de viande produite.

Cependant, l'apport des effluents d'huileries d'olive déshydratés aux ruminants provoque des diarrhées en raison de leur taux élevé en sodium et en composés phénoliques. De ce fait une application directe des effluents d'huileries d'olive bruts est à proscrire.

8-3-3- Production des protéines d'organismes unicellulaires (POU) :

L'obtention des protéines unicellulaire constitue une des solutions optimale pour la valorisation des effluents d'huileries d'olive. La plupart des procédés appliqués sont basés sur l'utilisation des levures capables de transformer les substances organiques en biomasse à haut contenu en protéines et vitamines de grande valeur pour l'alimentation animale et même humaine.

L'usage des microorganismes pour la production des POU peut être considéré comme un prétraitement pour les eaux résiduelles à charge organique élevée, permettant d'obtenir d'une part, une diminution de 50 à 70% de la charge polluante et d'autre part, une biomasse protéique qu'on peut utiliser pour l'alimentation animale.

Les microorganismes les plus utilisés et les plus adaptés pour la production de POU sont les suivants:

- *Torulopsis utilis*
- *Saccharomycopsis lipolitica*
- *Saccharomyces Candida*
- *Saccharomyces cerevisiae*

L'emploi de ce genre de POU pour l'alimentation animale est limité par les composés phénoliques qui se fixent sur les levures. Ces dernières s'avèrent incapable de dégrader les pectines, les tanins et les polyphénols.

De même, l'utilisation des moisissures comme *Aspergillus sp.* et *Geotrichium codidum* donne une biomasse très digestible avec une teneur intéressante en protéines brutes, bien que ces microorganismes présentent l'inconvénient de se développer plus lentement que les levures.

8-3-4- Production d'enzymes :

Les effluents d'huileries d'olive peuvent être utilisés comme milieu pour la production d'enzymes en utilisant des microorganismes.

Cultivées sur les effluents d'huileries d'olive, *Cryptococcus albidus* permet une production de 13 UI/ml de pectinases en 48 heures. Cette production peut être améliorée à 29.6 UI/ml en éliminant les phénols par floculation-clarification. La réutilisation de ces enzymes pectinolytiques dans le processus mécanique d'extraction de l'huile d'olive permet d'augmenter le rendement en huile.

8-3-5- Production d'antioxydants naturels :

L'huile d'olive est classée parmi les huiles végétales les plus résistantes à l'auto-oxydation. Cette stabilité oxydative est fortement liée à la teneur en composés phénoliques totaux. Cette

résistance à l'oxydation des huiles vierges diminue assez rapidement quand on élimine les polyphénols par extraction au méthanol.

Des chercheurs ont proposé d'extraire les composés phénoliques des effluents d'huileries d'olive pour les valoriser en tant qu'antioxydants naturels. Parmi les composés les plus utilisés on peut citer l'acide caféique, le tyrosol et l'acide 4-hydroxybenzoïque. Ces derniers sont des précurseurs très utilisés dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique.

8-3-6- Valorisation des déchets solides d'huileries d'olive :

Les déchets solides des procédés d'extraction d'huile d'olive sont composés principalement de noyaux d'olive et 70% d'eau et une petite quantité de matière grasse. Une des valorisations les plus répandues est l'utilisation de ces déchets en tant que source d'énergie par incinération directe ou par fermentation et production de biogaz.

8-3-6-1- Combustion directe des déchets solides d'huileries d'olive :

Traditionnellement, la pâte de déchets solides d'olives est brûlée sans aucun contrôle dans les systèmes conventionnels dans les zones rurales de nombreuses régions méditerranéennes. Au cours de ce processus de combustions incontrôlées, le CO et les hydrocarbures se forment en quantités considérables dans les gaz de combustion, ce qui constitue une menace environnementale importante. Cette manière est une alternative intéressante pour l'élimination des déchets en remplaçant une partie du charbon par ces déchets solides, tandis que la pollution gazeuse inévitable représente un inconvénient qui attire l'attention de plus en plus.

8-3-6-2- Production de biogaz :

Selon la technologie utilisée dans le traitement de l'huile d'olive, la consommation d'énergie, par rapport à une tonne d'olives traitées, est entre 48 000 et 65 000 kJ. En effet, le biogaz obtenu par traitement d'un kilogramme de déchets solides par digestion anaérobie peut produire 18 000 kJ. Par conséquent, les technologies de traitement des déchets visant à la récupération d'énergie représentent une alternative intéressante pour une élimination durable des résidus de la production d'huile d'olive capable de réduire l'impact environnemental et de produire de l'énergie électrique ou de satisfaire les besoins énergétiques des huileries.

8-3-6-3- Utilisation des déchets solides d'oliviers en tant que fertilisant :

Généralement les déchets solides issus des procédés de fermentation (production de biogaz) représentent une source riche en nutriments essentiels pour les plantes. L'application du compost obtenu sur le sol semble améliorer considérablement la fertilité du sol et le rendement des cultures (pommes de terre). L'application de compost préparé à partir des déchets solides d'olives sur la culture du poivre. Le compost obtenu était exempt de toxicité, riche en matière organique (composé principalement de lignine) et avait un contenu

considérable en potassium et en azote organique, mais était pauvre en phosphore et en micronutriments.

8-4- Valorisation des effluents des industries laitières :

Le lait est un aliment nutritif précieux qui a une courte durée de conservation et nécessite une manipulation minutieuse. Le lait est hautement périssable car il constitue un excellent milieu de croissance pour les micro-organismes - en particulier les bactéries pathogènes - qui peuvent causer la détérioration et la maladie chez les consommateurs. Le traitement du lait permet la conservation du lait pendant des jours, des semaines ou des mois et aide à réduire les maladies d'origine alimentaire. La durée de vie utile du lait peut être prolongée de plusieurs jours grâce à des techniques telles que le refroidissement (qui est le facteur le plus susceptible d'influencer la qualité du lait cru) ou la fermentation. La pasteurisation est un procédé de traitement thermique qui prolonge la durée de vie utile du lait et réduit le nombre de micro-organismes pathogènes possibles à des niveaux auxquels ils ne représentent pas un risque important pour la santé. Le lait peut être transformé en produits laitiers de grande valeur, concentrés et facilement transportables, ayant une longue durée de conservation, tels que le beurre et le fromage.

La pasteurisation est le processus de traitement thermique du lait pour tuer les bactéries pathogènes. La pasteurisation a contribué à réduire la transmission de maladies telles que la fièvre typhoïde, la tuberculose, la scarlatine, la polio et la dysenterie.

Il est important de noter que les aliments peuvent être contaminés même après leur pasteurisation. Par exemple, tous les aliments pasteurisés doivent être réfrigérés. Si la nourriture pasteurisée subit une température excessive (par exemple, si le lait ou les œufs ne sont pas réfrigérés), elle pourrait être contaminée. Par conséquent, il est important de toujours manipuler correctement les aliments avec les mains propres, en les empêchant de se contaminer et en les gardant à une température sécuritaire.

8-4-1- Pasteurisation :

Le lait est traité thermiquement pour tuer les bactéries pathogènes. La pasteurisation peut être aussi effectuée en utilisant l'irradiation gamma. De tels traitements ne rendent pas les aliments radioactifs. Le processus de pasteurisation est basé sur l'utilisation de l'une des relations de temps et de température suivantes.

8-4-1-1- Traitement à haute température et à court terme (HTST) :

Ce procédé utilise une chaleur plus élevée pendant moins de temps pour tuer les bactéries pathogènes. Par exemple, le lait est pasteurisé à 72 °C pendant 15 secondes.

8-4-1-2- Traitement à basse température et à long terme (LTLT) :

Ce procédé utilise moins de chaleur pendant plus longtemps pour tuer les bactéries pathogènes. Par exemple, le lait est pasteurisé à 63 °C pendant 30 minutes.

8-4-2- Ultrapasteurisation :

Cela implique le chauffage du lait et de la crème à au moins (138 °C) pendant au moins 2 secondes, mais en raison de l'emballage moins rigoureux, ils doivent être réfrigérés. La durée de conservation du lait est prolongée de 60 à 90 jours. Après ouverture, les temps d'altération des produits ultrapasteurisés sont similaires à ceux des produits pasteurisés conventionnellement.

8-4-3- Pasteurisation à ultra-haute température (UHT) :

Elle consiste généralement à chauffer du lait ou de la crème à une température comprise entre 138 et 150 °C pendant 1 ou 2 secondes. Le lait est ensuite conditionné dans des contenants stériles et hermétiques et peut être conservé sans réfrigération pendant 90 jours. Après ouverture, les temps de détérioration pour les produits UHT sont similaires à ceux des produits pasteurisés conventionnellement.

8-4-4- Fabrication du fromage :

La production du fromage est considérée comme une méthode de conservation du lait. Il existe plusieurs méthodes pour la transformation du lait en fromage, la coagulation acide ou par présure sont les méthodes les plus employées. Les fromages acides sont fabriqués en ajoutant de l'acide au lait pour provoquer la coagulation des protéines. Les fromages frais, tels que le fromage à la crème sont faits par acidification directe. La plupart des fromages, comme le cheddar ou le suisse, utilisent de la présure (une enzyme) en plus des cultures de départ pour coaguler le lait. Le terme «fromage naturel» est un terme de l'industrie se référant au fromage qui est fabriqué directement à partir du lait. Le fromage fondu est fabriqué à partir de fromage naturel et d'autres ingrédients qui sont cuits ensemble pour modifier les propriétés de texture et / ou de fusion et augmenter la durée de conservation. L'eau issue de la fabrication du fromage s'appelle le lactosérum.

Le lactosérum est une phase aqueuse qui se sépare du caillé lors de la fabrication des fromages ou de la caséine. Le lactosérum doit être considéré comme un produit dérivé plutôt qu'un sous-produit de la fabrication des fromages ou de la caséine.

8-4-5- Différents types de lactosérum :

Les caractéristiques du lactosérum dépendent de la qualité du lait mise en œuvre, de la technologie fromagère utilisée et des traitements subis par le sérum après séparation .

Selon l'acidité, on distingue deux catégories de lactosérum :

8-4-5-1- Le lactosérum doux

Ce type de sérum est non acide issu de la coagulation du lait par la présure sous l'action d'une enzyme « chymosine » et provenant de la fabrication des fromages à pâte dure.

8-4-5-2- Le lactosérum acide

Issu soit de la fabrication des fromages à pâte fraîche suite à la coagulation du lait qui est la conséquence d'une déstabilisation des micelles de caséines qui peut se faire par acidification du milieu .

D'une façon générale, les sérums acides contiennent moins de lactose et davantage de minéraux, notamment de calcium et de phosphore, du fait de la déminéralisation de la micelle de caséine.

8-4-6- Conservation :

Dès son élimination du caillé, le sérumensemencé en bactéries lactique et autres micro-organismes et à pH et à température favorables à leur développement s'altère rapidement. Pour le conserver, il convient de le traiter sans délais en le refroidissant vers 5 à 8 °C après, si possible, pasteurisation.

8-4-7- La composition du lactosérum :

Le lactosérum est le constituant majeur de la matière sèche du lait. Le lactosérum comprend la plus grande partie de l'eau du lait ainsi que toutes les substances solubles telles que :

- Le lactose ;
- Les protéines solubles ou sériques ;
- Les sels minéraux et organiques solubles ;
- Les composés azotés non-protéiques ;
- Des traces de matières grasses.

Le tableau 6 illustre la composition détaillée du lactosérum bovin.

Tableau 6 Composition du lactosérum bovin

Composition moléculaire	Composés	Pourcentage du poids (%)
	Lactose	4.5
	Protéine	0.7
	Matière grasse	0.1
	Matière sèche	6.0
	cendre	0.5
Composition élémentaire	Eléments	Concentration (mg/L)
	Calcium	350
	Magnésium	90
	Sodium	450
	Potassium	1400
	Phosphore	450
	Chlorure	1000
	Acide lactique	900
	Acide citrique	1400

8-4-8- Valorisation du lactosérum :

D'après le tableau 6 le lactosérum est un sous-produit de grande valeur nutritionnelle, les différents constituant peuvent être valoriser dans différents types d'industries.

8-4-8-1- Nécessité de valorisation :

Dans certains grands pays laitiers industrialisés, l'accroissement considérable des quantités de fromages fabriqués par unité de production ne permet plus d'éliminer le sérum directement, soit par une consommation animale, soit par déversement dans les cours d'eau, où il serait à l'origine d'une pollution grave due à la fermentation de ses matières organiques « lactose et matières azotées » et à la diminution de la teneur en oxygène dissous dans l'eau au dessous d'un seuil acceptable.

Un litre de sérum nécessite 40 g d'oxygène pour que ses matières organiques soient détruites par oxydation microbienne. Dans ces conditions, il est devenu indispensable de le traiter de sorte qu'il ne constitue plus une matière gravement polluante ; encore faut-il que son traitement soit économiquement acceptable.

➤ **Le lactose :**

Le lactose permet de réduire le goût sucré d'un produit sans modifier la consistance. En boulangerie et en biscuiterie, il contribue au développement de la couleur de la croûte et au goût de cuisson caractéristique des biscuits et des pains ; Il est aussi utilisé en confiserie. L'extraction du lactose se fait par évaporation du lactosérum après extraction éventuelle de la matière grasse, des protéines et des sels minéraux.

➤ **Les matières minérales :**

Le lactosérum renferme en plus des éléments minéraux du lait, les sels ajoutés selon certaines pratiques fromagères.

➤ **Les vitamines**

Le lactosérum contient la majeure partie des vitamines hydrosolubles présentes dans le lait. Le lactosérum couvre une proportion importante en vitamines du groupe B.

➤ **Les matières grasses**

Le lactosérum brut contient une faible quantité de lipides car l'écémage ne permet pas d'éliminer la totalité de la matière grasse.

➤ **Les protéines sériques :**

Bien qu'en faible quantité dans le sérum, où elles ne représentent qu'environ 13 % de sa matière sèche, leur extraction présente beaucoup d'intérêts en raison de leur grande valeur nutritionnelle et notamment leur utilisation possible dans les domaines diététiques et thérapeutiques. De plus, grâce à leurs remarquables propriétés fonctionnelles, elles ont un grand nombre de rôles spécifiques dans la texture des préparations alimentaires. Ces lactoprotéines sont solubles et parmi elles :

- La β -lactoglobuline « la plus abondante » ;
- L' α -lactalbumine ;
- La lactoferrine ;
- Des protéines d'origine sanguine « sérumalbumine, immunoglobuline » ;
- Des protéoses « issues de l'hydrolyse de la β -lactoglobuline » et des enzymes « lactoperoxydase, lysozyme ».

Les protéines du lactosérum demeurent en solution sans sédimenter, elles sont unies par des liens entre des acides aminés soufrés et elles forment des petites chaînes et des polymères solubles.

8-4-8-7- Extraction des Protéines des lactosérums :

Il existe diverses techniques d'extraction des protéines des lactosérums, elles sont obtenues par les procédés à membrane ou de concentration.

- **Concentration ou thermocoagulation :**

Le procédé d'extraction le plus ancien est la thermocoagulation. Le plus simple consiste à porter à ébullition du lactosérum ; Dès 63 °C, les protéines commencent à flocculer et la précipitation est totale peu après l'ébullition ; la récupération des protéines se fait ensuite par filtration ou décantation. Ce produit pressé pendant 24 heures, donne un fromage connu depuis très longtemps, on peut aussi en faire un lait de protéines qui est réincorporé au lait de fromagerie. Ce procédé ne modifie pas la valeur nutritionnelle des protéines mais modifie défavorablement leurs propriétés fonctionnelles. Donc il est préférable de recourir aux procédés modernes tels que les procédés à membrane.

- **Procédés à membrane :**

Cette technique permet l'obtention des protéines sériques par voie physique et sans induire la dénaturation des protéines sériques grâce aux procédés à membrane.

Le terme "procédés à membrane", regroupe des procédés physiques dont la séparation est basée sur la perméabilité sélective d'un ou de plusieurs constituants d'un mélange liquide à travers une barrière membranaire.

La caractéristique commune des procédés à membrane est qu'ils ont lieu à l'état liquide et ne provoquent pas de changement d'état. Ces procédés donnent lieu à deux fractions :

- La fraction qui ne peut pas traverser la membrane appelée retentât
- La fraction qui traverse la membrane appelée perméat ou filtrat.

Selon la taille moyenne des pores ou plus précisément selon la taille des composés qui traversent la membrane, les procédés sont différents :

- La microfiltration (MF) qui permet de retenir les particules ou composantes de taille supérieure à 0,1 μ m.
- L'ultrafiltration (UF) qui assure la rétention des molécules qui présentent une taille supérieure à 4 nm.
- La nanofiltration (NF) qui retient les molécules qui présentent une taille comprise entre 1 et 4 nm.
- L'osmose inverse (OI) qui est utilisé pour éliminer l'eau.
- L'électrodialyse (ED) qui sert à éliminer les ions minéraux et organiques

Dans les trois premiers procédés, la force motrice est la pression générée par une pompe, alors que la force motrice de l'ED est le champ électrique ; ce dernier procédé est surtout utilisé pour la déminéralisation.

La microfiltration permet de retenir les particules dont la taille est supérieure à 0,1 µm, telles que les globules de graisse, les microorganismes et les phospholipo-protéines. Appliquée au lait écrémé, la microfiltration permet la rétention de la micelle de caséine et le passage de la presque totalité des protéines sériques, du lactose et des autres constituants du lait ; et par la suite on doit appliquer le procédé ultrafiltration sur le filtrat précédant pour récupérer les protéines sériques qui constituent le retentât de l'ultrafiltration.

8-4-8-7- Usages alimentaires du lactosérum :

- **Utilisation dans l'alimentation des animaux :**

Les poudres de lactosérum sont principalement utilisées dans les aliments d'allaitement pour les veaux, elles sont également employées de même que les concentrés liquides en mélange avec d'autres aliments « hachis de paille, farines » pour l'alimentation de divers animaux d'élevage « bovins, porcins, volailles ».

Un veau peut consommer quotidiennement sans risque une quantité de poudre de lactosérum de 10g/kg de son poids vif. Il est possible d'obtenir de bons résultats en remplaçant jusqu'à 30 % de la matière sèche de l'alimentation des ruminants par du lactosérum sous forme liquide.

- **Utilisation dans l'alimentation humaine :**

En alimentation humaine, les sérums concentrés et en poudre ont des applications dans les produits à base de céréales où ils agissent à la fois comme renforçateurs des farines et améliorateurs de goût et de couleur ; ces poudres sont également moins coûteuses que la poudre du lait qu'elles tendent à remplacer au moins en partie.

Les protéines sériques sont utilisées en alimentation infantile pour leurs qualités nutritionnelles « richesse en acides aminés essentiels », ces protéines peuvent être utilisées dans la préparation de plats cuisinés « rétention d'eau » pour leur solubilité « boissons au lait, limonaderie » et pour leur pouvoir moussant « confiserie, nougaterie »

- **Utilisation dans la boulangerie :**

La qualité nutritive du lactosérum tient à la fois à la présence du lactose et des protéines sériques ; la richesse en ces deux fractions en fait un auxiliaire actif dans le brunissement enzymatique ou maillardisation apprécié en boulangerie, biscuiterie.

- **Utilisation dans l'industrie agro-alimentaire :**

Des mélanges de poudre ou de concentré de sérum avec des protéines de soja, aromatisés, colorés et texturés, permettent la préparation de produits stables, non gras, rappelant la viande ; ces poudres ou concentrés sont également employés dans bien d'autres opérations de l'industrie agroalimentaire, telles que la fabrication des potages en poudre, des fromages, des crèmes glacées et au développement des levures.

- **Usages thérapeutiques du lactosérum :**

Des chercheurs ont eu l'idée de valoriser les protéines du lactosérum, dont la composition en acides aminés essentiels est particulièrement intéressante sur le plan nutritionnel pour l'alimentation des patients en réanimation chirurgicale ou souffrants d'insuffisances digestives graves, ces malades notamment ceux atteints de certaines pathologies de l'intestin grêle, ne peuvent plus assimiler correctement les protéines ingérées, il est donc nécessaire de leur procurer une source de protéines de haute efficacité nutritionnelle et sous une forme facilitant leur absorption au niveau de la paroi intestinale.

- **Utilisation en cosmétologie :**

Le produit cosmétique n'est pas un médicament en ce sens que son action ne ressort pas de la pathologie, mais qu'il agit essentiellement en maintenant ou en rétablissant un bon état physiologique.

Les protéines du lait peuvent entrer dans la constitution des principes actifs hydratants, elles peuvent également se substituer aux tensioactifs de synthèse dans l'élaboration des shampoings.

Les protéines du lactosérum et la caséinate de sodium ont de bonnes propriétés moussantes, leur action douce, leur origine naturelle, la légende beauté qui s'attache depuis Poppée et Cléopâtre aux bains de lait sont autant de raisons pour orienter les formulateurs vers cette nouvelle classe de constituants.

8-5- Valorisation des sous-produits d'industrie sucrière:

8-5-1- Raffinage du sucre de canne :

Une raffinerie de sucre est une raffinerie qui transforme le sucre brut en sucre blanc raffiné ou qui transforme la betterave à sucre en sucre raffiné.

Beaucoup de sucreries de canne produisent du sucre brut, qui contient encore de la mélasse, ce qui lui donne plus de couleur (et d'impuretés) que le sucre blanc normalement consommé dans les ménages et utilisé comme ingrédient dans les boissons gazeuses et les aliments. Alors que le sucre de canne n'a pas besoin d'être raffiné pour être savoureux, le sucre de la betterave

à sucre est presque toujours raffiné pour éliminer le goût fort, presque toujours indésirable, des betteraves. Le sucre raffiné produit contient plus de 99% de saccharose pur.

Alors que de nombreuses sucreries ne fonctionnent que pendant une période limitée de l'année pendant la période de récolte de la canne à sucre, de nombreuses raffineries de canne à sucre travaillent toute l'année. Les raffineries de betterave à sucre tendent à avoir des périodes plus courtes lorsqu'elles traitent la betterave, mais peuvent stocker le produit intermédiaire et le traiter en dehors de la saison.

Le sucre brut est soit transformé en sucre raffiné blanc dans les raffineries locales et vendu à l'industrie locale et aux consommateurs, soit exporté et affiné dans le pays de destination. Les raffineries de sucre sont souvent situées dans des régions à forte consommation de sucre telles que l'Amérique du Nord, l'Europe et le Japon. Depuis les années 1990, de nombreuses raffineries de sucre ultramodernes ont été construites dans la région du Moyen-Orient et de l'Afrique du Nord, par ex. à Dubaï, en Arabie Saoudite et en Algérie. La plus grande entreprise de raffinage de sucre au monde est American Sugar Refining avec des installations en Amérique du Nord et en Europe.

La figure 20 représente les différentes étapes de raffinage du sucre à partir des cannes.

DU SUCRE DE CANNE AU SUCRE GRANULÉ

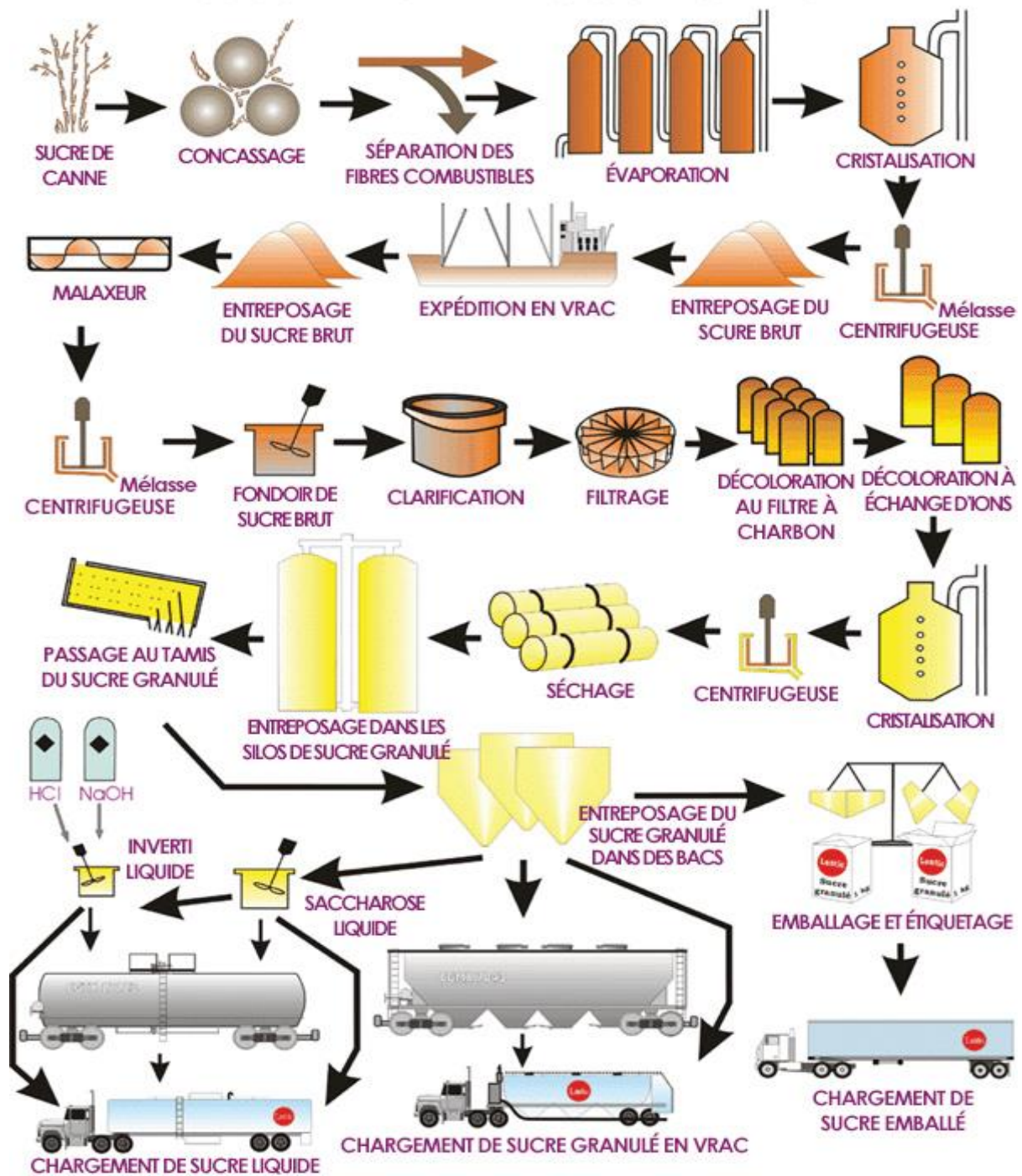


Figure 20 Différentes étapes de raffinage du sucre de canne [16]

8-5-2- Valorisation des sous-produits du raffinage du sucre de canne :

Les sous-produits les plus répandus sont la mélasse, un liquide brun issu des procédés d'évaporation et de cristallisation, et la bagasse qui contient les résidus fibreux des cannes à sucre.

8-5-2-1- La mélasse :

La mélasse est un produit visqueux résultant du raffinage de la canne à sucre ou des betteraves à sucre. La mélasse varie selon la quantité de sucre, la méthode d'extraction et l'âge de la plante. La mélasse de canne à sucre est agréable au goût et à l'arôme et est principalement utilisée pour édulcorer et aromatiser les aliments aux États-Unis, au Canada et ailleurs, tandis que la mélasse de betterave à sucre est malodorante et non comestible. L'Europe et la Russie, où il est principalement produit. La mélasse est une composante déterminante du sucre brun.

Le tableau 7 Regroupe les teneurs des différents constituants de la mélasse (pour 100g)

Tableau 7 Composition massique de la mélasse (%)

Composé	Teneur (%)
Protéines	1,9
Glucides	74,7
Lipides	0,2
Calcium	0.596
Magnésium	0.197
Fer	0.217
Potassium	2 421 mg
Vitamine B6	0,3 mg



Figure 21 Mélasse de la canne de sucre [17]

La mélasse est moins calorique que le saccharose, 280 kcal pour 100 g (contre 375 kcal), elle contient de la vitamine B et des minéraux (calcium, potassium, fer, cuivre...), ce qui n'est pas le cas du sucre blanc cristallisé.

8-5-2-2- La bagasse :

La bagasse est la matière fibreuse qui reste après l'écrasement des tiges de canne à sucre ou de sorgho pour extraire leur jus. C'est un résidu pulpeux sec laissé après l'extraction du jus de la canne à sucre. La bagasse est utilisée comme biocarburant et dans la fabrication de pâte et de matériaux de construction.

La bagasse peut aussi être très utile pour produire de l'électricité. La bagasse sèche est brûlée pour produire de la vapeur. La vapeur est utilisée pour faire tourner les turbines pour la production de l'énergie.

Tableau 8 Composition de la bagasse :

Composé	Teneur (%)
Cellulose	41,6
Hémicellulose	25,1
Lignine	20,3
Cendre	4,8
Cires	<1



Figure 22 Bagasse de la canne de sucre [18]

La bagasse est souvent utilisée comme source de combustible primaire pour les sucreries. Lorsqu'il est brûlé en quantité, il produit suffisamment d'énergie thermique pour répondre à tous les besoins d'une sucrerie typique, avec de l'énergie à revendre. À cette fin, une utilisation secondaire pour ce déchet est la cogénération, l'utilisation d'une source de combustible pour fournir à la fois l'énergie thermique utilisée dans l'usine et l'électricité, qui est généralement vendue au réseau électrique public.

La bagasse est couramment utilisée comme substitut du bois dans de nombreux pays tropicaux et subtropicaux pour la production de pâte, papier et carton, comme l'Inde, la Chine, la Colombie, l'Iran, la Thaïlande et l'Argentine. Il produit de la pâte avec des propriétés physiques qui conviennent bien aux papiers d'impression et d'écriture génériques ainsi qu'aux produits de papier tissu. Il peut également être utilisé pour fabriquer des panneaux ressemblant à du contreplaqué ou des panneaux de particules, appelés panneaux Bagasse et panneaux Xanita, et est considéré comme un bon substituant au contreplaqué. Il a un large usage pour la fabrication de cloisons et de meubles.

9- Travaux pratiques proposés :

TP 1 Demande chimique en oxygène (DCO)

Rappel de cour :

La DCO décrit les besoins en oxygène des matières oxydables présentes dans l'eau d'un effluent. Il s'agit en grande partie de matières organiques qui seront oxydées lors de réactions enzymatiques, ou d'ions oxydables (fer ferreux, chlorures, sulfures, nitrites...)

Appliquées aux effluents traités par une station d'épuration, la mesure de la DCO permet d'apprécier l'efficacité du traitement appliqué et d'évaluer l'impact des rejets sur l'environnement quant au risque d'asphyxie par une trop grande consommation d'oxygène lors des réactions de dégradation et d'oxydation.

Le principe de la mesure de la DCO :

Pour estimer la quantité d'oxygène nécessaire à un échantillon donné pour être oxydé, la méthode normalisée prévoit l'adjonction de dichromate de potassium pour permettre l'oxydation de toutes les matières organiques ou minérales susceptibles de l'être. Cette réaction s'effectue en milieu acide et le mélange est porté à ébullition en présence d'un catalyseur (AgSO_4). A l'issue de cette réaction, il suffit de titrer le dichromate restant en solution et d'estimer, par différence, la quantité d'oxygène demandée par la réaction.

Ce titrage est réalisé en réduisant le dichromate restant par une solution de sel de Mohr [$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, (\text{NH}_4)_2 6\text{H}_2\text{O}$]. La ferroïne, indicateur coloré, vire du bleu au rouge lorsque cette réaction est complète.

N.B : Tous les composés ne sont pas oxydés lors de cette réaction, certaines molécules complexes restent inaltérées. Dans le cas d'un effluent urbain classique, cela affecte peu la mesure.

Préparation :

La DCO d'une eau brute d'entrée de station est beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon d'eau de sortie de station et donc plus difficile à prévoir. La méthode normalisée est valable pour des DCO de 50 à 700mg/L, il y a donc un risque que la dose de dichromate de potassium instillée dans l'échantillon d'eau d'entrée de station soit trop faible et que celle-ci soit entièrement réduite par l'échantillon. Sans une part excédentaire de dichromate en fin de réaction, la mesure est impossible. C'est pourquoi nous manipulerons avec deux échantillons d'eaux d'entrée de station, dont un dilué au moitié ($\frac{1}{2}$).

De même, les différents réactifs utilisés induisent la réaction d'oxydation d'une partie du dichromate, augmentant artificiellement la mesure de la DCO. Pour estimer cette fraction, un essai à blanc est nécessaire. Celui-ci ne contiendra que de l'eau distillée et des réactifs.

Enfin, un échantillon à base d'une solution témoin permettra de vérifier la validité de la manipulation. Cette solution a la propriété d'avoir une DCO de 500mg/L.

Manipulation :

La manipulation que nous avons effectuée comprenait une éprouvette pour le titrage "blanc", une pour le témoin, une pour un échantillon d'effluent d'entrée de la station de Limoges. Deux autres éprouvettes contenaient respectivement un échantillon d'effluent de sortie de la station de limoges et un autre échantillon de 5mL du même effluent dilué avec 5mL d'eau distillée. Tous ces échantillons étaient doublés.

Dans un tube à essai, on met 10 mL d'échantillon + 0.4g de HgSO₄ + 5 mL d'une solution de bichromate de potassium à 0.04 eq.g/L, pour l'acidification on ajoute 15 mL d'une solution d'acide sulfurique à 4 eq.g/L. Le mélange est chauffé à reflet pendant deux heures pour s'assurer que la totalité de la matière organique a été oxydée. Le mélange est ensuite titré avec une solution de sel de Mohr pour la quantification de l'excès de bichromate. La réaction du titrage peut être écrite sous cette forme :



La DCO pourra être directement calculée à partir du volume de sel de Mohr utilisé et de son titre précédemment vérifié. $\text{DCO} = 8000 \text{ c}(\text{V}_1 - \text{V}_2) / \text{V}_0$ (V_1 étant le volume de sel de Mohr utilisé pour titrer les blancs).

N.B :

- La précision des mesures doit être soignées. Outre les incertitudes des instruments de dosage utilisés, une erreur de lecture risque d'entraîner une forte variation du résultat.
- La méthode utilisée ici permet de mesurer la DCO d'un effluent comprise entre 50 et 700 mg/L. Etant donné l'ignorance de la DCO des effluents d'entrée de station, il est préférable de préparer des éprouvettes contenant un effluent dilué en plus de l'effluent brut (dilution au 1/2 voire au 1/5)
- Prendre toutes les précautions pour bien homogénéiser l'échantillon avant le prélèvement.
- Les teneurs fortes en chlorures peuvent influencer le résultat, c'est pourquoi on utilise le sulfate demercure pour le fixer.

Mesure de la DCO par le Permanganate :

Le test rapide au permanganate KMnO₄ ne permet pas vraiment une mesure de la DCO mais plutôt de vérifier dans quelle fourchette de valeur elle se situe.

La manipulation consiste à injecter 3mL de permanganate de potassium (0.0125 eq.g/L) dans une éprouvette contenant 10mL d'échantillon. Le permanganate est naturellement d'une forte teinte violette. Si cette couleur disparaît en moins de trois minutes, rajouter une dose de 3mL

de permanganate et attendre à nouveau 3 minutes. Si la couleur disparaît à nouveau, réinstiller une nouvelle dose et continuer jusqu'à ce que la couleur reste persistante plus de 3 minutes. Le nombre de dose de permanganate utilisée correspond à un "niveau" qui, par une échelle de référence donne une valeur approximative.

N.B : Cette technique est une technique rapide "de terrain" et n'est pas normalisée.

TP 2 Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅)

Le principe de mesure de la DBO₅ :

La mesure de la DBO₅ dépendra de l'activité des micro-organismes présents dans l'eau à analyser. La méthode normalisée utilise un oxymètre : appareil électrique équipé d'une sonde qui donnera une mesure instantanée du taux d'oxygène présent dans l'eau. En mesurant le taux d'oxygène dans une éprouvette exempte d'air au jour de la préparation et après 5 jours de culture, il est possible de connaître la part d'oxygène consommée par les micro-organismes pour leurs besoins métaboliques sur cette durée.

Pour la méthode OXYTOP, les éprouvettes seront remplies avec un volume d'échantillon prédéterminé. La présence d'une pastille de soude dans l'éprouvette permettra d'absorber le CO₂ produit pendant les réactions d'oxydation des matières organiques par les bactéries. L'éprouvette étant fermée hermétiquement avec un bouchon spécial équipé d'un manomètre digital à mémoire, il sera possible de mesurer la dépression qui se créera graduellement au fur et à mesure de l'absorption du CO₂. Par corrélation avec une échelle de facteur, il sera possible d'en déduire la DBO₅ de l'échantillon.

Préparation :

La mise en culture doit permettre le bon développement des bactéries. C'est pourquoi, les facteurs limitant seront corrigés : les échantillons seront additionnés de substrat, ils seront mis en cultures dans une enceinte à 20°C. Seule la quantité de matières oxydables disponible doit influencer sur le développement des bactéries et donc leur consommation d'oxygène.

Cependant, il convient d'éviter un trop fort développement. Si tout l'oxygène disponible est consommé trop vite, il est impossible de conclure sur la demande biologique au bout de 5 jours.

Au contraire si le développement est trop ralenti par une trop faible présence de bactérie dans l'échantillon, la mesure risque d'être trop incertaine au regard des erreurs induites par les manipulations.

Une bonne dilution permettrait d'avoir une consommation de 40 à 60% de l'oxygène mesurée dans le flacon au départ.

On peut avoir une idée de la DBO₅, sachant que pour un effluent domestique, le rapport DBO₅/DCO est d'environ 0.5.

De même le pH devra être préalablement mesuré pour vérifier qu'il se situe bien entre 6 et 8.

Pour la méthode utilisant l'OXYTOP, la présence d'air dans l'éprouvette n'est pas gênante mais le volume d'échantillon introduit doit être mesuré avec précision. Pour cela des fioles jaugées permettent une mesure précise du volume prévu. Ce volume sera choisi en fonction de

la plage de mesure prévue pour la DBO₅. A chaque plage est associé un facteur de correction de la lecture pour traduire la mesure (Pa) en DBO₅ (mg/L).

Manipulation :

La manipulation consiste à mesurer les valeurs d'oxygène dissout dans les échantillons dilués et des échantillons "blancs" à l'aide d'un oxymètre. Une série d'échantillons sera ensuite incubée dans un autoclave à 20°C.

N.B : Attention à ne pas enfermer d'air dans les flacons mis en culture.

La sonde O₂ de l'oxymètre doit être manipulée en permanence afin que l'échantillon en contact avec le capteur ne soit pas stagnant.

Vérifier la mise à zéro avant la pose des bouchons-manomètres. Introduire deux pastilles de soude dans le support prévu.

Veiller au bouchonnage correct lors de la mise en place des bouchons. Incuber à 20°C pendant 5 jours.

N.B : Lors de manipulations d'échantillons, il convient d'éviter les brassages trop énergiques qui pourraient y favoriser la dissolution d'oxygène et ainsi influencer sur les mesures.

TP 3 Carbone Organique Total (COT)

Principe :

Le carbone organique présent dans l'échantillon est oxydé par du bichromate de potassium en excès, en milieu acide et à 135°C. Le chrome VI (orange) est réduit par la matière organique en chrome III (vert).

Puis, le chrome III formé est dosé par colorimétrie. En effet, la quantité de chrome III est proportionnelle à la teneur en carbone organique présente dans l'effluent.

La réaction chimique est la suivante :



Mode opératoire :

Prise d'essai :

Celle-ci est déterminée en fonction de la teneur présumée en carbone :

Tableau 9 Volume de l'échantillon à analyser en fonction de la teneur présumée en COT

Teneur présumée en Carbone (mg/L)	≤40	41-79	80-160	161-399	≥400
Volume de la prise d'essai (mL)	400-500	200-250	100-125	45-50	20-25

Oxydation :

- Introduire la prise d'essai dans un tube ;
- Au moyen des distributeurs, ajouter respectivement 5 ml de solution de bichromate, puis 7,5 ml d'acide sulfurique ;
- Homogénéiser soigneusement avec l'agitateur ;
- Placer les tubes dans le bloc chauffant et laisser réagir 30 min ;
- Retirer les tubes ;
- Ajouter 50 ml d'eau ;
- Refroidir dans un bain d'eau ;
- Ajuster à 75 ml avec de l'eau ;
- Homogénéiser et laisser décanter 1 h ;
- Centrifuger une partie du surnageant à 2000 Tr pendant 10 min.

Dosage spectrophotométrique :

- Etalonner le spectrophotomètre avec du glucose (C₆H₁₂O₆)
- Régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde de 585 nm

- Passer la gamme d'étalonnage, puis les essais
- Déterminer la fonction d'étalonnage et calculer les concentrations en carbone de chaque essai

Discussion :

La méthode par voie humide s'adapte quasiment à tous types d'effluents, nécessite un équipement en matériels et réactifs peu coûteux, permet l'analyse possible d'un grand nombre d'échantillons (une centaine) dans la journée et la verrerie est réutilisable après son nettoyage. Cependant, des risques de brûlures et de réactions allergiques existent, respectivement, de part la manipulation d'acide sulfurique concentré et de bichromate de potassium. Etant donné les risques d'hygiène et sécurité, l'application de cette méthode est restreinte aux personnels titulaires.

L'ajustement de la prise d'essai correspond à une estimation visuelle de la teneur en carbone, ce qui implique d'éventuelles reprises d'échantillons à posteriori d'où une perte de temps. Les grands volumes de déchets d'extraits sulfochromiques doivent être stockés avant leur élimination. Enfin, il est indispensable d'investir dans un système d'aspiration performant pour évacuer les émanations d'acide sulfurique dans l'atmosphère ce qui génère une pollution.

N.B : Cette méthode permet le dosage direct du carbone organique mais présente des risques d'hygiène et de sécurité du fait de la manipulation de bichromates polluants et très allergisants.

TP 4 Azote total de Kjeldahl (COT)

Principe :

- Cette méthode est basée sur la minéralisation de l'échantillon en milieu acide sulfurique en présence de cuivre(II) et d'un catalyseur (oxyde de titane). Dans les conditions de minéralisation, l'azote organique se transforme en ammonium.
- Les ions ammonium sont transformés en ammoniac par passage en milieu alcalin. On entraîne NH_3 à la vapeur d'eau et on dose le condensât recueilli par titration acido-basique.

Minéralisation de l'azote organique (en milieu acide sulfurique) :

La minéralisation est conduite à ébullition douce en milieu acide sulfurique chargé de sulfate de potassium et en présence de catalyseurs (les plus employés sont le sélénium ou le dioxyde de titane sous forme cristalline anatase mélangés à du sulfate de cuivre. Le sélénium est un métal lourd très toxique qu'il convient aujourd'hui de proscrire. Ces conditions de minéralisation conduisent à l'azote organique et (évidemment) les formes NH_4^+ sont retrouvées sous forme NH_4^+ . NO^{2-} et NO^{3-} ne sont que partiellement réduits en NH_4^+ . Leur réduction totale implique un traitement préalable supplémentaire en milieu acide en présence des réducteurs acide salicylique et thiosulfate de sodium ;

- Le carbone organique est retrouvé sous forme de carbone (noir) puis CO_2 ;
- L'hydrogène et l'oxygène sont combinés en H_2O .

Au cours de la minéralisation, l'acide sulfurique se décompose partiellement en dioxyde et trioxyde de soufre (SO_2 et SO_3 , gaz toxiques irritants). Il y a ainsi apparition de vapeurs blanchâtres très irritantes. La minéralisation est donc conduite avec un appareillage à aspiration puis traitement des vapeurs avant rejet.

N.B : L'addition de certains sels comme le sulfate de potassium (K_2SO_4) permet en fait de favoriser la minéralisation en élevant la température d'ébullition du milieu de minéralisation.

Pour information :

Alcalinisation du milieu minéralisé et entraînement à la vapeur de l'ammoniac formé :



L'ammoniac (volatil) ainsi formé est entraîné par de la vapeur d'eau (hydrodistillation), les vapeurs, condensées par réfrigération, sont recueillies dans un milieu suffisamment acide.

Le minéralisât est un milieu acide sulfurique concentré. Il est donc nécessaire d'introduire suffisamment de soude pour neutraliser puis alcaliniser et transformer NH_4^+ en NH_3 . On peut vérifier que le milieu est bien alcalin en ajoutant quelques gouttes de phénolphtaléine à la soude. Alcaliniser un milieu acide concentré présente des risques. Il convient de ne manipuler que si on a été correctement formé à cette action.

Dosage de l'ammoniac recueilli :

L'ammoniac est recueilli dans une quantité connue (via la réalisation d'un témoin) et en excès d'une solution d'un acide fort. La fin de l'entraînement de NH_3 est estimée en considérant le volume de distillat recueilli ou la durée de l'opération.

Le reliquat de protons (du à l'excès d'acide fort) est dosé par une solution titrée d'une base forte. L'indicateur coloré de fin de dosage est le rouge de méthyle qui vire à la goutte près à la fin du dosage du reliquat de protons.

N.B : Le dosage de cette manière évite de façon élégante tout risque de pertes en ammoniac distillé.

10- Liste des références :

Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2010). Valorization of Solid Waste Residues from Olive Oil Mills: A Review. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology*, 4(Special Issue 1), 7–20.

Templeton, M. R., & David, P. (2011). *Introduction to Wastewater Treatment*, David Butler & Ventus Publishing ApS

Marcos von Sperling (2007) Basic principles of wastewater treatment, IWA Publishing, New York.

Waldron, K. (2007) Handbook of waste management and co-product recovery in food processing, tomes 1 et 2, Cambridge, UK ed. K. W. Waldron, Woodhead Publishing.

Poonam, S.N and Pandey, A (2009) Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilization of Agro-Residues. UK: ed Springer.

Sean, X. L. (2007). Food and Agricultural Wastewater Utilization and Treatment. New York, NY, U.S.A : Blackwell Publishing.

Oreopoulou, V and Russ. W. (2007) Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry. Iseki-Food Series. New York: Springer.

Arvanitoyannis, I. S. (2008) Waste Management For The Food Industries, Food Science and Technology International Series. USA: Elsevier.

Rodier, J. (2009) L'analyse de l'eau. France : Dunod.

11- Liste des références pour les figures :

[1] <http://www.chimix.com/an8/sup/min79.htm>. Consulté le : 4/4/2018.

[2] John Finney, Water: A Very Short Introduction, Oxford University Press, 2015

[3] M. M. Ghangrekar, IIT Kharagpur ; BOD Testing for Wastewater; URL: http://nptel.ac.in/courses/105105048/M9_L12.pdf. Consulté le : 4/4/2018.

[4] http://www.foss.com.ar/~media/files/documents/industrysolution/brochuresanddatasheet/kjeltec/kjeltec8100/kt8100-datasheet_gb2.ashx. Consulté le : 4/4/2018.

[5] <http://eduscol.education.fr/rnchimie/phys/spectro/cours/spectro.html>. Consulté le : 4/4/2018.

[6] D. Günther, B. Hattendorf, TrAC (2005) 24(3), 255-265.

[7] <https://www.2000neu.ch/index0.php?id=908&abcd=92>. Consulté le : 4/4/2018.

[8] <http://hmf.enseiht.fr/travaux/bei/beiere/book/export/html/2371>. Consulté le : 4/4/2018.

- [9] <https://www.slideshare.net/yassineavril89/traitement-des-eaux-uses>. Consulté le : 4/4/2018.
- [10] Louise Bibeau (2012), Notes de cours, Le traitement des eaux usées industrielles GCH-736, Université de Sherbrooke.
- [11] Prudencio PERERA et Bernard BAUDOT (2001), Guide des procédés extensifs d'épuration des eaux usées, adaptés aux petites et moyennes collectivités, Office des publications officielles des Communautés européennes.
- [12] <http://upchaux.fr/evaluation-risques-ecotoxicologues-lies-a-lepandage-de-boues-de-step-chaulees-parcelle-agricole/>. Consulté le : 4/4/2018.
- [13] Jean-Claude BOEGLIN, Traitements et destinations finales des boues résiduaires, Technique de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 3 944.
- [14] <http://huile-du-mazet.com/3.html>. Consulté le : 4/4/2018.
- [15] <http://cedat-conseil.com/gestion-des-dechets/epandage-des-effluents/>. Consulté le : 4/4/2018.
- [16] <https://wildrheality.wordpress.com/2015/12/01/les-differents-types-de-sucre/>. Consulté le : 4/4/2018.
- [17] <http://awarestudios.blogspot.com/2016/05/cthulhutech-ep-2-la-melasse-fantome.html>. Consulté le : 4/4/2018.
- [18] <http://wood-pellet-line.com/make-biomass-pellets-from-sugarcane-bagasse/>. Consulté le : 4/4/2018.