

Étude de la formation et de la stabilité des mousses chimiques de surface de la Vienne

Study of the formation and stability of chemical foam on the Vienne river between Limoges and Confolens

L. MADRANGE¹, P. CHABOURY¹, O. FERRANDON¹, M. MAZET¹, J. RODEAUD²

Reçu le 15 octobre 1992, accepté pour publication le 17 juin 1993.*

SUMMARY

The study reported here considers of the formation and stability of foam on the Vienne river. Foaming is frequently encountered in relation to the discharge of industrial effluents, especially from the paper industry (CRAIG *and al.*, 1990). Earlier papers have investigated the consequences of such discharges (NEILSON *and al.*, 1990 ; KALLOVIST *and al.*, 1989 ; SRIVASTAVA *and al.* 1988).

The extent of foam formation is determined by a number of factors, including effluent composition, turbulence of the stream, etc. Foams stability requires the presence of long chain fatty acids, amino acids, tannins etc. Many industries discharge their effluents into the Vienne river (paper and cardboard industries, leather dressing plants and tanneries).

An inventory of the main urban and industrial discharges has been established (*Map 1*). The effluents from the pulp, paper and cardboard industries provide the main pollution load in terms of volume, COD, suspended solids (SS) and anionic surfactants.

A visual survey allowed us to focus our investigations on the places where persistent foams appear, especially downstream of Saillat below the discharges from Aussedat Rey and SGPL (*Picture 1*), and below small waterfalls (Pont de Pifas, Chabanais, Ansac...). At Confolens, the foams are most stable and form stable drifting foam residues.

Synergistic foaming effects have been reported due to the combination of polyamides and tannins (BIKERMAN, 1953). We have chosen to analyze the main effluents (*Table 1*) and their mixtures in relation to foaming (foaming capacity, foaming stability and surfactant analysis). The method used for foaming capacity determination was based on the hand shaking of 250 ml bottles. The stability of the foam was defined as the time for which the height of foam persists. Anionic surfactants were present at significant concentrations, varying from 1 mg/l (as sodium dodecyl sulphate) in the Aussedat Rey effluent to 4 mg/l in the SGPL effluent and 7 mg/l in the St Junien wastewater treatment plant

1. Laboratoire de Génie Chimique – Traitement des Eaux, Faculté des Sciences, 123 Avenue Albert Thomas, 87060 LIMOGES Cédex (France).
2. Société International Paper, Aussedat - Rey, 87720 SAILLAT SUR VIENNE (France).

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 mars 1994.

effluent. The maximum foaming capacity was obtained for a 70/30 Aussedat Rey/SGPL effluent mixture (Fig. 1). The foaming capacity persists over time, remaining practically unchanged for three days. After 6 days, the maximum foaming capacity appears to be reduced. Foam stability is also maximum for the same 70/30 mixture (Fig. 2). After 6 days, the 50/50 and 70/30 mixtures can still produce 3 cm of foam that persist for 2 hours (Fig. 3).

For HPLC analysis (20 μ l samples), the effluents from AR and the effluents from SGPL (or the mixture of the two) were diluted in 10 times their volume of distilled water prior to analysis. Concerning the mixture 95 % AR - 5 % SGPL (95/5) the peak that characterizes the SGPL effluent starts appearing and growing at 6.76 min. With the proportions : 90/10 and 70/30, its retention time respectively diminishes from 6.34 min. to 5.58 min. Moreover an extra peak appears with the 70/30 mixture at 5.02 min. This extra peak is at its highest at 4.96 min. for a 50/50 mixture. At the same time the initial AR peak is decreasing. It is thus confirmed that one or more constituents are formed on mixing the two effluents, as indicated by the synergistic effect described earlier for the foam capacity and stability analysis.

Anionic surfactants were analyzed in the Vienne river (Fig. 5). Their concentration dramatically increase at point (4) (Pont de Pilas), just below the discharges from AR and SGPL. When the river flow increases, dilution masks the phenomenon. A drastic decrease in pollution appears in August when the industrial activity is reduced because of holidays (Fig. 7).

The HPLC Vienne river analysis (Fig. 6) shows an important peak of pollution at point (4) (Pont de Pilas) characteristic of the AR effluent. At Chabanais point (5), the AR/SGPL ratio is 95/5 and the peak of SGPL appears, perhaps, at 6.12 min (in the diluted effluents in the same ratio 95/5, it appears at 6.34 min). At Confolens (10), the intensity has diminished (after two days) and the Confolens foams are the same as those produced by a river sample without concentrated effect. No appreciable degradation has occurred, since the height of the peaks point 10 is similar as those of the chromatogram of point (5) in accord with the literature (LESZKIEWICZ and KINNER, 1988 ; COTE and OTIS, 1989).

Key-words : river pollution, chemical foams, foaming capacity, tracers, paper industry .

RÉSUMÉ

Le recensement de la charge polluante rejetée dans la rivière Vienne (France) par les usines et les stations d'épuration de Limoges à Confolens a été effectué. Des campagnes de prélèvement et d'observations visuelles ont permis de localiser les lieux d'apparition de mousses en aval d'usines de fabrication de pâte à papier et de cartons. L'étude du pouvoir moussant des mélanges des deux principaux rejets polluants (papeterie et cartonnerie) a permis de mettre en évidence des phénomènes de synergie entre certains mélanges se traduisant à la fois par une augmentation du pouvoir moussant et de la stabilité de la mousse dans le temps. L'étude par « HPLC » montre l'apparition de pics supplémentaires confirmant l'interaction entre les constituants des rejets ; le principal effluent a pu être suivi à l'aide de ses caractéristiques chimiques dans la rivière et dans les mousses jusqu'à Confolens.

Mots clés : pollution rivière, mousses chimiques, pouvoir moussant, traceur, industrie papier .

INTRODUCTION

La pollution des eaux de surface, en particulier celle induite par les industries de fabrication de pâte à papier, est extrêmement préoccupante ; un certain nombre de pays comme la Finlande (JUNNA et RUONALA, 1991), les Etats-Unis (MINER et UNWIN, 1991) ou le Canada (CRAIG *et al.*, 1990) réalisent l'inventaire des rejets polluants et mettent en place un suivi de la qualité des eaux sur plusieurs années. Le suivi porte sur l'analyse des paramètres chimiques (DCO, ions minéraux) (SRIVASTAVA *et al.*, 1988, KALLQVIST *et al.*, 1989) ou sur le dosage de certains toxiques présents dans les eaux usées d'industries de pâtes à papier, comme le pentachlorophénol (CAMPBELL et RIDGWAY, 1989) ou le chloroguaïcole (NEILSON *et al.*, 1990). Certaines études concernent la biodégradation de la lignine (LESZKIEWICZ et KINNER, 1988) ou des composés présents également dans les rejets, tels les acides résiniques (COTE et OTIS, 1989) ; les études d'impact (COUILLARD et TRUDEL, 1980 ; EYSENBACH *et al.*, 1990) sont mises en place et les effets de la pollution sur la faune et la flore sont de plus en plus suivis (LEYTINEN *et al.*, 1990 ; AL-SABTI et HARDIG, 1990 ; BIRTWELL et KRZYNSKI, 1989. Par contre, l'étude des phénomènes de moussage a été peu abordée si ce n'est par BIKERMAN (1953) qui constate un effet de synergie entre des polyamides et des tannins.

Or, depuis de nombreuses années, on peut constater sur la Vienne la présence de mousses stables d'origine chimique, en quantités parfois importantes, surtout en période d'étiage et en aval d'un groupe de papeteries. Ces mousses se forment au niveau des seuils existant sur la rivière (*photo n° 1*) et sont de plus en plus persistantes quand on arrive aux seuils de Confolens où elles forment des « crasses » (*photo n° 2*). Cette nuisance est vraisemblablement occasionnée par les rejets d'eaux usées provenant des papeteries, mais également des autres usines situées sur le bord de la Vienne (*carte n° 1*).

Des phénomènes de même nature ont été observés aux Etats-Unis sur la rivière Androscogin (Maine) où, dès 1983, un vaste programme d'observations sur la formation de mousses en rivière a été réalisé. De nombreuses analyses ont été faites sur l'eau de la rivière pour tenter de corréliser leur apparition et leur nature à des rejets d'usines de pâtes à papier, mais la masse des résultats n'a pas été exploitable.

Pour ce travail, dans un premier temps, les principaux lieux d'apparition des mousses sur la Vienne entre Limoges et Confolens ont été localisés au cours de trois campagnes de prélèvements au mois d'octobre et de novembre 1990.

Dans un second temps, un inventaire des différentes usines et des principales collectivités locales ainsi qu'une estimation de leurs rejets dans la Vienne ont été réalisés.

Des caractérisations physico-chimiques ont été effectuées sur les principaux rejets industriels et urbains ainsi que la recherche de traceurs spécifiques non seulement des effluents de la papeterie Aussedat Rey mais aussi des effluents des papeteries, cartonneries et autres usines situées sur le parcours Saillat - Confolens.

Des essais de mesure de la stabilité de mousses dans le temps ont été réalisés sur les effluents bruts d'usines ainsi que sur des mélanges de divers rejets d'usines susceptibles d'intervenir dans la formation et la stabilité des mousses.

La séparation des produits entrant dans la constitution de chacun des effluents liquides et des mousses par chromatographie liquide haute performance a également été réalisée (ce qui permet d'établir la fiche d'identité de chaque effluent) afin d'essayer d'identifier des traceurs dans les principaux rejets. Ces traceurs permettent, par leur présence et leur importance relative dans l'eau et dans les mousses, d'identifier l'effluent responsable de la formation et de la stabilité des mousses. Cependant, la nature chimique très complexe des différents composés n'a pas été recherchée dans ce travail et interviendra lors d'études ultérieures.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dosage des substances tensioactives anioniques ou MBAS (Methylene Blue Active Substance) et des tensioactifs non ioniques

Le dosage est effectué selon la méthode de complexation au bleu de méthylène (norme AFNOR). Les résultats sont exprimés en mg. l^{-1} de dodécylsulfate de sodium (DSS). La droite d'étalonnage a pour équation : Absorbance = 0,5. Concentration (mg. l^{-1} de DSS pour $A < 1$). La précision sur le dosage est de $\pm 20 \text{ mg. l}^{-1}$. Il a été vérifié, par un essai sans ajout de bleu de méthylène, que la couleur marron provenant de la lignine du bois n'était pas extraite par le chloroforme.

Les tensioactifs non ioniques ont été dosés par la méthode de MURAI (1984) utilisant le thiocyanate ferrique. Aucun résultat significatif n'a été obtenu par cette méthode sur les effluents et l'eau de la Vienne pour ce type de tensioactif.

Pouvoir moussant et stabilité de la mousse

Le pouvoir moussant d'un échantillon est son aptitude à former de la mousse. La stabilité de cette dernière est son aptitude à la persistance. Trois méthodes de moussage ont été essayées avec :

- une colonne de verre avec diffuseur d'air (Norme T 73413 Mai 1983) ;
- une agitation mécanique de flacons cylindriques de 500 ml ($H = 17,5 \text{ cm}$, $\varnothing = 6,2 \text{ cm}$) remplis par 250 ml de solution et, enfin,
- l'agitation plus énergique de ces flacons tenus verticalement (manuellement) pendant 5 min., afin d'augmenter la hauteur de mousse et d'obtenir plus de sensibilité.

Le pouvoir moussant est la hauteur de mousse exprimée en cm ($\pm 0,2$ cm) et la stabilité de la mousse est sa hauteur mesurée au cours du temps. On considère que celle-ci n'est plus stable lorsque sa surface se trouble.

Analyses par chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Elles ont été effectuées à l'aide d'un ensemble Merck (655 A-12) équipé d'un spectromètre UV-visible LC 313 et d'un intégrateur D 2000. La colonne, de longueur 12,5 cm (Merck RP8 select B) a été choisie relativement courte afin d'éviter sa saturation avec les dérivés provenant de la lignine et pour conserver des temps d'éluion raisonnables. Pour chaque échantillon testé et filtré sur membrane 0,45 μm , trois injections ont été réalisées afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Les échantillons de rejets des usines (ont été dilués 10 fois avant injection dans la boucle de 200 μl afin de conserver les mêmes réglages qu'avec ceux de l'eau de rivière.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Localisation des mousses

La localisation visuelle des mousses, a permis de confirmer les résultats de la littérature (Agence de Bassin, 1989, DDE Charente, 1989, Fondation de l'Eau, 1990). Elles apparaissent surtout à partir du seuil de Pilas, mais les mousses du tronçon Pilas-Exideuil (*photo n° 1*) n'ont pas l'aspect des crasses persistantes du tronçon Manot-Confolens (*photo n° 2*).



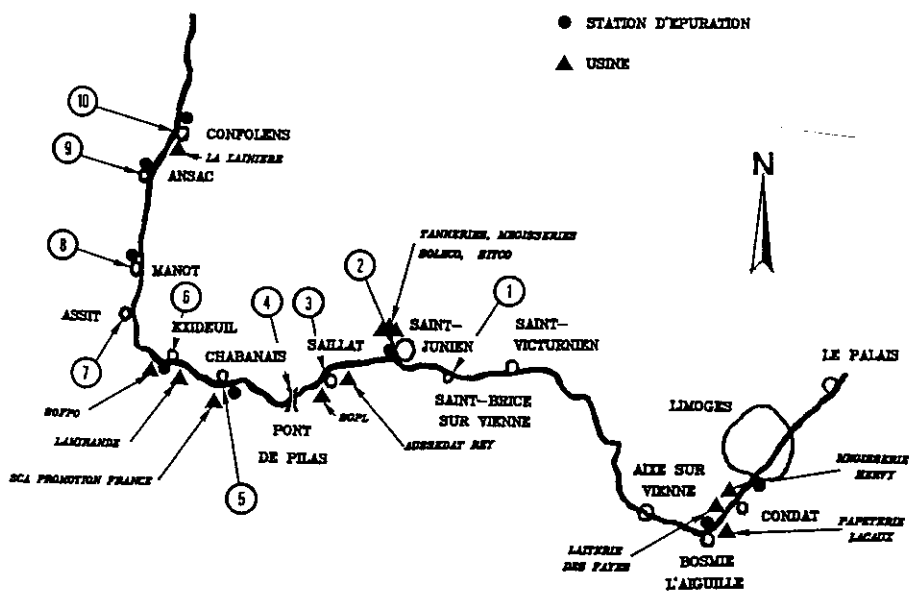
Photographie 1 Pilas, barrage de l'ancienne usine électrique (rive droite).
Campagne du samedi 27 octobre 1990.
Pilas, the old electric plant dam (right bank).
Sampling campaign of Saturday, Oct. 27, 1990.



Photographie 2 Confolens, la Vienne vue du pont Babaud Larivière.
Campagne du mardi 3 septembre 1991.
Confolens, view from the Babaud Larivière bridge .
(Tuesday, Sept. 3, 1991).

Ces campagnes d'investigation ont permis de choisir dix points de prélèvement (*carte n° 1*) qui sont :

1. Pont de Saint-Brice/Vienne
2. Saint-Junien (Le Moulin de Pelgres)
3. Pont de Saillat
4. Pont de Pilas
5. Pont de Chabanais
6. Pont d'Exideuil
7. Le Moulin d'Assit (rive gauche)
8. Pont de Manot
9. Pont d'Ansac
10. Pont de Confolens (pont Babaud Larivière).



Carte 1 La Vienne entre Limoges et Confolens avec les points de prélèvement et les principaux rejets urbains et industriels.

Vienne river between Limoges and Confolens with sampling points and the main urban () and industrial discharges (▲).*

Ils sont à peu près identiques à ceux retenus lors d'une précédente campagne (Agence de Bassin Loire-Bretagne, 1989).

Inventaire des rejets industriels et urbains et essais de caractérisation des effluents

Parallèlement, un inventaire des sites industriels et des stations d'épuration a été effectué (*carte n° 1*). La charge polluante des effluents des principaux rejets en aval de la ville de St Junien (à partir de laquelle commencent à apparaître des mousses persistantes) a été recensée ; les principaux résultats sont dans le tableau 1 et concernent le débit, les matières en suspension (MES), la demande chimique en oxygène (DCO) et les tensioactifs anioniques exprimés en concentration de dodécylsulfate de sodium (DSS) et en charge rejetée (kg par jour), le pouvoir moussant et la stabilité de la mousse : (+++) signifiant plus de 10 min. de stabilité ; (++) , 5 min., (+) , 2 min. ; (-) 10 secondes.

D'après les résultats du tableau 1 ont été choisis pour l'étude trois types d'effluents provenant des usines Aussedat-Rey, de la Société Générale des Papeteries du Limousin et de la station d'épuration de St Junien, effluent pour lequel le dosage des tensioactifs non ioniques n'a pas permis d'obtenir de résultats significatifs.

Tableau 1 Principaux résultats caractérisant les effluents des différentes usines et de la station d'épuration de St Junien. (Moyenne des valeurs effectuées sur 3 ou 4 prélèvements ponctuels).

Table 1 Main results on the characterization of the different industrial effluents and of St Junien wastewater treatment plant effluent (average of 3 to 4 grab samples).

	Débit	MES		DCO		TA anion		Pouvoir moussant	Stabilité de la mousse
	m ³ /h	mg/l	kg/j	mg/l	kg/j	mg/l de DSS	kg/j de DSS		
Station d'épuration de St-Junien	175	350	1 500	1 500	8 300	7,00	29,4	3,2	+++
Aussedat Rey	3 500	55	4 800	500	42 000	1,10	92,4	2,0	++
Société Générale des Papeteries du Limousin	138	300	1 000	2 200	7 300	4,00	13,3	2,2	+
SCA Promotion France	0,2	500	2,4	1 300	8,3	2,40	0,01	2,0	+
Lamirande	3,5	80	5,0	130	10,9	< Sd	< Sd	-	-
SOFPO	-	55	-	110	-	-	-	-	-

On peut remarquer (*tableau 1*) que la plus forte charge polluante provient de la papeterie Aussedat-Rey tant en DCO qu'en produits tensioactifs anioniques bien que les eaux usées de l'usine subissent un traitement primaire dans un décanteur circulaire avec raclage de surface et de fond. L'eau est ensuite transférée gravitairement vers une lagune de 550 000 m³, 14 hectares de superficie et aérée par quinze aérateurs. Le temps de séjour de l'effluent est d'environ 5 jours. La Société générale des papeteries du Limousin située

sur la rive gauche (rive opposée à AR) possède une petite lagune mais en partie comblée par des MES. La station d'épuration de St Junien rejette des tensioactifs anioniques qui doivent jouer un rôle dans l'apparition des mousses.

Des analyses UV, IR, extraction au chloroforme, à l'hexane etc. en vue de caractériser chaque effluent n'ont pas donné de résultats permettant d'identifier le rôle de chacun de ces effluents dans la formation et la stabilité des mousses. La stabilité plus ou moins grande de celles-ci est probablement due à la présence de molécules ayant une structure particulière (longue chaîne aliphatique, charge ou fonction chimique spécifique, etc.) conférant une certaine rigidité à la couche de surface ou à des réactions entre les composés de plusieurs effluents.

L'étude a été orientée plus spécifiquement sur la mesure du pouvoir moussant et des analyses par chromatographie liquide haute performance.

Des essais ont donc été réalisés sur des effluents bruts et mélangés des principaux effluents industriels, d'Aussedat-Rey (AR), de la Société Générale des Papeteries du Limousin (SGPL) et de l'effluent de la station d'épuration de St-Junien. Ici ne seront présentés, à titre d'exemple, que les résultats concernant les deux principaux rejets ; les autres sont consignés dans un rapport d'étude (MADRANGE, 1992).

Pouvoir moussant et stabilité de la mousse

Huit mélanges d'effluents AR et SGPL de rapports volumiques différents ont été réalisés et mis sous agitation magnétique : les rapports volumiques sont :

AR/SGPL : 100/0 ; 95/5¹ ; 90/10 ; 70/30 ; 50/50 ; 30/70 ; 10/90 ; 0/100

Les résultats sont représentés sur la fig. 1 pour le pouvoir moussant, sur la figure 2 pour la stabilité immédiate ($J = 0$) et sur la figure 3 pour la stabilité de la mousse au bout de 6 jours ($J = 6$).

Les courbes obtenues montrent un maximum pour le mélange AR/SGPL : 70/30. Au cours du temps, l'épaisseur maximum de mousse diminue, passant de 4 à 2,5 cm en 6 jours, le maximum se déplaçant même le dernier jour vers le mélange 50/50. Initialement, l'effluent brut d'Aussedat-Rey présente un pouvoir moussant plus élevé que celui de l'effluent brut de la Société Générale des Papeteries du Limousin. Mais si le premier subit un abatement non-linéaire de 60 % de son pouvoir moussant en 6 jours, le second voit le sien augmenter linéairement de 20 % dans le même temps. La stabilité de la mousse présente une évolution similaire (fig. 2) : les mélanges 70/30 et 50/50

1. Le mélange 95/5 représente à peu de chose près le rapport entre les débits de sortie d'AR et de la SGPL. Le pouvoir moussant et la stabilité de la mousse ont été suivis au cours du temps (ici 6 jours) pour chaque échantillon. L'étude cinétique a été réalisée sur des échantillons prélevés le mardi 12.03.91 entre 7 et 8 heures du matin et ils ont été caractérisés également par leurs MBAS (Methylene Blue Active Substance). La concentration de chaque effluent pur (exprimée en mg.l^{-1} de DSS) étant de 1,0 mg.l^{-1} pour AR et 5,4 mg.l^{-1} pour SGPL.

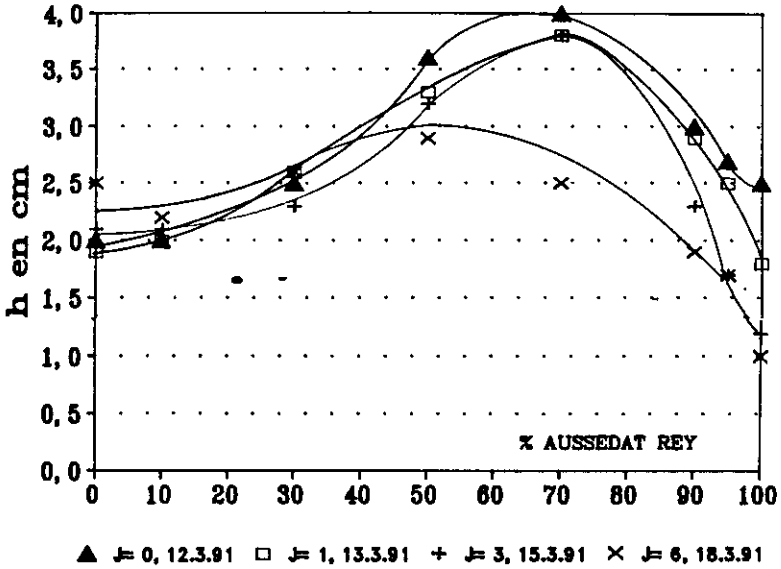


Figure 1 Évolution du pouvoir moussant des mélanges AR/SGPL, au cours du temps.
 Evolution of the foaming capacity for AR/SGPL mixtures versus time.

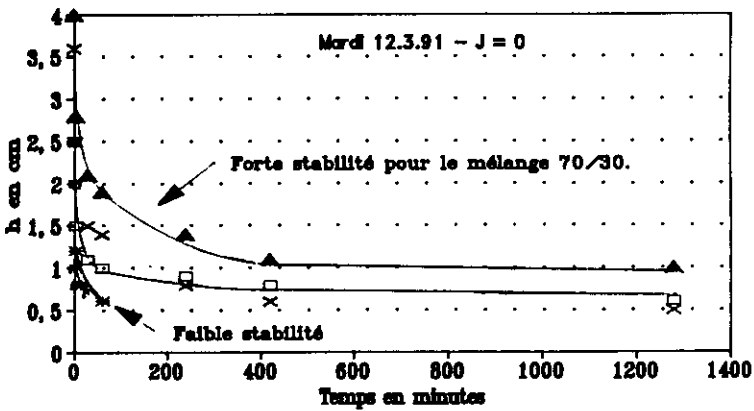


Figure 2 Étude de la stabilité de la mousse pour des mélanges AR/SGPL le jour du prélèvement (J = 0) (□ 100/0) (▲ 70/30) (× 50/50) (+ 30/70) (■ 0/100)
 Study of the foam stability for different mixtures AR/SGPL on sampling day (D = 0). (□ 100/0) (▲ 70/30) (× 50/50) (+ 30/70) (■ 0/100).

ont une stabilité supérieure à celle de chaque effluent pris séparément et, au bout de 6 jours de temps de contact, ces mélanges, agités, produisent encore une mousse de 1 cm de hauteur au bout de 12 h. Ceci peut expliquer en partie pourquoi à partir de mousses peu stables obtenues après les rejets d'AR et SGPL on obtient les « crasses » persistantes de Confolens et Lussac les Châteaux (en aval de Confolens).

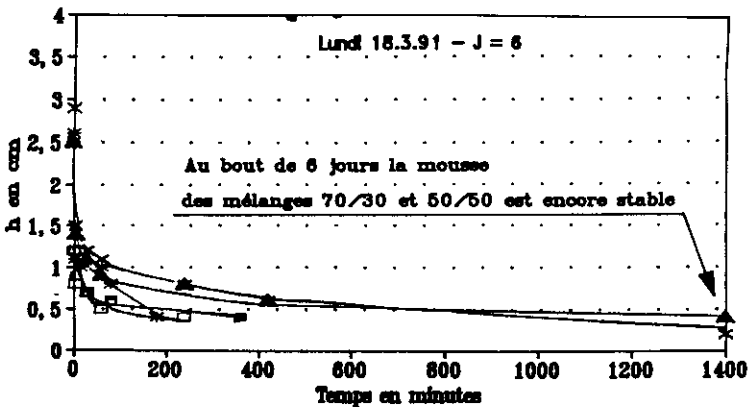


Figure 3 Étude de la stabilité de la mousse vieillie (J = 6 jours) pour les mélanges de la figure 2 AR/SGPL.

Study fo the stability of the aged foam (D = 6 days) for the mixtures from fig. 2.

Analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Faisant suite aux essais précédemment réalisés qui indiquent des effets de synergie entre les effluents AR et SGPL, il était intéressant de connaître si ce phénomène pouvait être caractérisé par HPLC.

Pour pouvoir détecter les produits contenus dans l'eau de la rivière, il est nécessaire d'injecter un volume de 200 μl étant donnée la grande dilution des effluents (le débit d'AR en période d'étiage ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est environ égal au dixième du débit de la Vienne).

Pour cela, deux types d'essais ont été réalisés sur les mélanges. Avec un volume d'injection de 200 μl , les échantillons de rejet des usines doivent être dilués 10 fois ; cette dilution a été effectuée soit avec de l'eau distillée afin de simplifier l'interprétation des résultats soit avec de l'eau de la rivière (prélevée au pont de Saillat) ce qui est plus proche de la réalité.

Dilution des effluents des usines avec de l'eau distillée

Le chromatogramme obtenu sur une colonne RP 8 de l'effluent pur AR correspond à la figure 4-1 ; celui de SGPL à la figure 4-8.

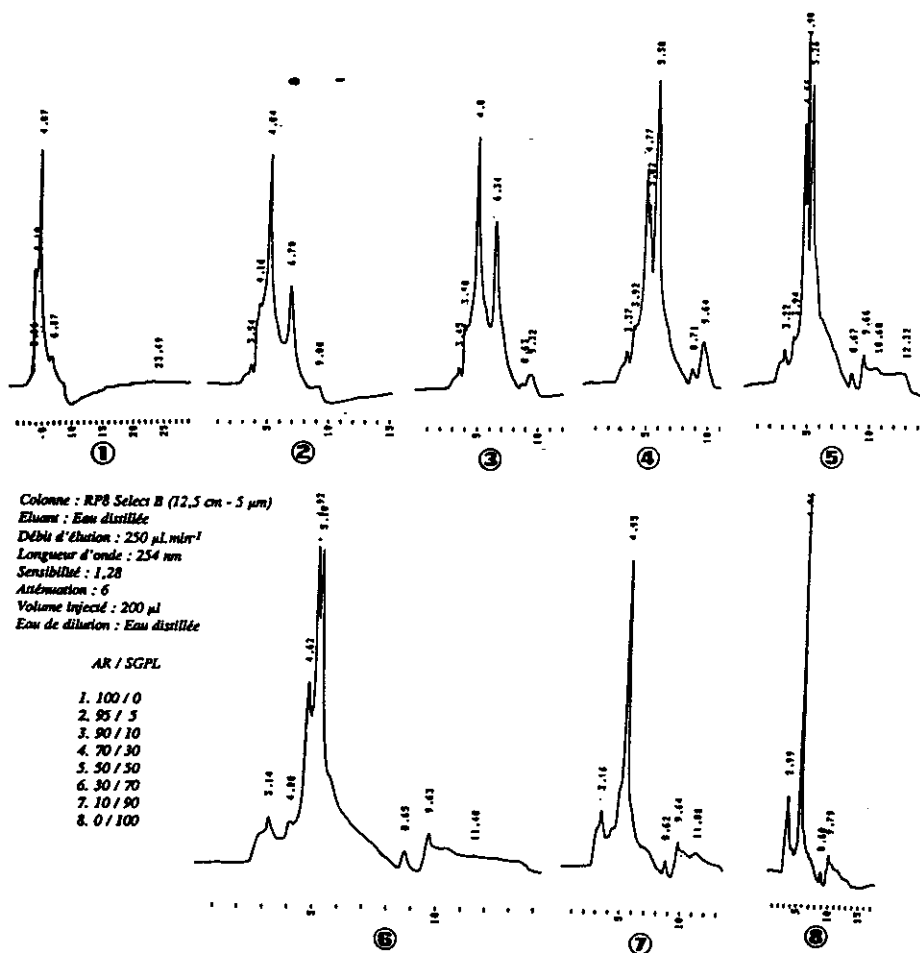


Figure 4 Chromatogramme HPLC des mélanges AR/SGPL. (échantillons du mardi 1^{er} octobre 1991).

HPLC chromatography for AR/SGPL mixtures (samples of Tuesday Oct. 1, 1991).

Pour ces effluents, les pics principaux ont un temps de rétention très voisin (4,87 et 4,96 min. respectivement).

On remarque sur les chromatogrammes 2 à 6 que le temps de rétention du produit correspondant au pic principal de l'échantillon d'Aussedat-Rey, à TR = 4,87 min. décroît régulièrement dans les mélanges (4,62 min. pour le mélange 30/70). On ne peut plus le distinguer du pic SGPL (4,96 min.) du fait de la dilution à partir du mélange 30/70.

Le chromatogramme de l'effluent SGPL subit une plus grande modification ; en effet, le plus grand pic à 4,96 min. se dédouble pour le mélange 30/70 en deux pics apparaissant respectivement à 4,92 et 5,10 min.

Le pic à 5,10 min. voit son temps de rétention augmenter par la suite (5,26, 5,38, 6,34 et enfin 6,70 min.) et son intensité diminuer (comme le pourcentage de SGPL) ce qui est sans doute dû à la formation d'un composé à partir du mélange des produits entre l'effluent Aussedat-Rey et celui de SGPL.

Les expériences ont été réalisées avec des effluents prélevés depuis quelques heures mais aussi avec des effluents prélevés depuis plus de 72 heures et conservés au froid. Les pics supplémentaires apparaissent bien lorsque l'on mélange les deux types d'effluents et ne peuvent pas résulter d'une transformation biologique des produits initiaux au cours du temps.

Le pic correspondant à l'effluent de SGPL et dont le temps de rétention était de 4,92 min. voit son temps de rétention diminuer lentement et il se confond avec le pic Aussedat-Rey pour le mélange 70/30.

On note également que le mélange 95/5 qui représente en gros le rapport des volumes rejetés par Aussedat-Rey et SGPL permet de distinguer le rejet SGPL par le pic à 6,70 min.

Dans ce présent travail, n'a pas été abordée la caractérisation ou l'identification chimique du ou des constituants responsables du phénomène de synergie. Nous pouvons juste évoquer l'influence des acides gras, de protéines, connus pour stabiliser les couches de surface et/ou l'influence d'anions bivalents comme les ions sulfate qui augmenteraient par leur présence la rigidité des couches de surface des mousses.

Dilution des effluents avec de l'eau de rivière

L'eau de dilution provient de l'amont du rejet AR, (Pont de Saillat) (fig. 6-3). La présence de pics supplémentaires rend la séparation des 3 pics de la figure 4-4 moins nette, (MADRANGE, 1992) mais globalement le phénomène est le même. On peut donc conclure que le mélange des effluents conduit à la formation de composés différents de ceux existant initialement, provoquant très probablement la stabilisation des mousses.

Application aux prélèvements sur la Vienne en période d'étiage

Six campagnes de prélèvement ont été réalisées entre les mois de juillet et octobre 1991, période durant laquelle le débit de la Vienne était voisin de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La campagne du mois d'août a permis d'effectuer un suivi de la

qualité de l'eau pendant l'arrêt annuel des usines qui se trouvent au bord de la Vienne. En dehors des mesures de conductivité, de pH et de température, les analyses complémentaires sont réalisées au laboratoire : le dosage des tensioactifs anioniques, la mesure de la tension superficielle et l'analyse HPLC des échantillons prélevés. On note sur la figure 5 la forte augmentation de la concentration en tensioactifs anioniques au point de prélèvement n° 4 (rejets Aussedat-Rey et SGPL). Cette concentration ne décroît que faiblement jusqu'à Confolens. On note également qu'au mois d'août (fermeture des papeteries), les valeurs mesurées au même endroit se situent au-dessous ou sont proches du seuil de détection (défini par la norme) ; l'évolution de la conductivité est identique à celle observée pour les tensioactifs.

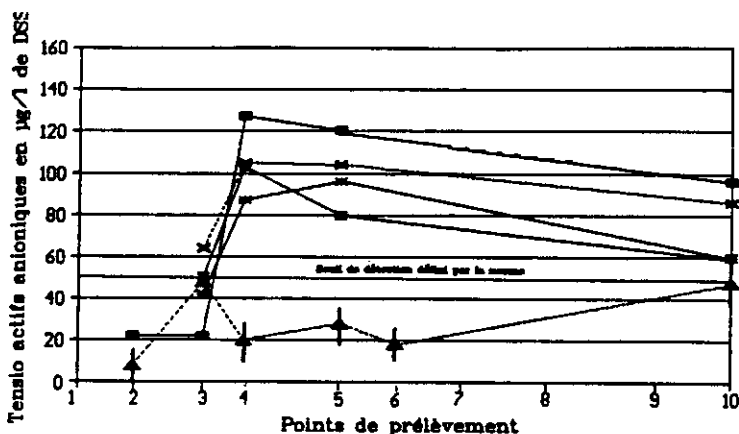


Figure 5 Évolution de la quantité de tensioactifs anioniques en fonction des points de prélèvement de St Junien (n° 2) à Confolens (n° 10). Campagne du 24-07 (■) ; 21-08 (▲) ; 0,3-09 (▶◀) ; 17-09 (*) ; 1-10-1991 (■-■).

Evolution of anionic surfactant concentrations versus sampling points (St Junien = No 2, Confolens No 10). Sampling campaigns of 24-07 (■) ; 21-08 (▲) ; 0,3-09 (▶◀) ; 17-09 () ; 01-10-1991 (■-■).*

Par contre, l'intensité des pics obtenus au mois d'août (fig. 7) est bien moindre, montrant la différence de pollution de l'eau entre les périodes de fonctionnement et d'arrêt des usines.

L'analyse par HPLC (fig. 6) de l'eau de la Vienne montre bien l'influence du rejet d'Aussedat-Rey (point n° 4), influence qui se retrouve pratiquement inchangée (sans dilution ou dégradation) jusqu'à Confolens ainsi que dans les mousses de Confolens.

Il semble difficile de dissocier les pics des effluents des usines AR et SGPL pour de telles dilutions et avec une colonne aussi courte (12,5 cm).

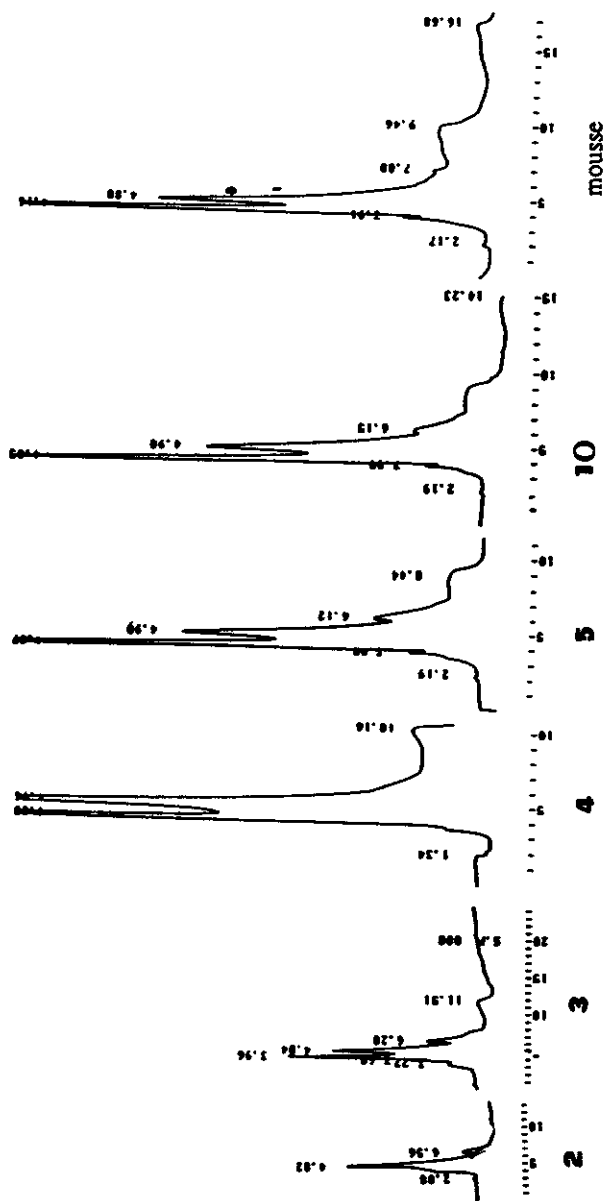


Figure 6 Chromatogrammes HPLC de l'Eau de la Vienne en fonction des points de prélèvement. Campagne du 1^{er} octobre 1991.
 HPLC chromatography of Vienne water versus sampling points. Sampling campaign of Oct. 1, 1991.

Au cours de la campagne du mardi 17 septembre 1991, la mesure de la conductivité et le dosage des tensioactifs anioniques ont été réalisés sur des échantillons prélevés au point 10, toutes les deux heures, entre 6 h et 16 h, ceci afin d'observer si le flux de pollution variait dans la journée ou, plus précisément entre le matin et l'après-midi. Ces essais montrent qu'il n'y a pas de variation significative de ces paramètres pour cette plage horaire.

Les essais de moussage à différentes températures ont montré que le pouvoir moussant et la stabilité de la mousse augmentent lorsque la température diminue, ce qui peut expliquer qu'il y ait plus de mousse le matin en période d'hiver sur la Vienne et sur la lagune d'Aussedat-Rey.

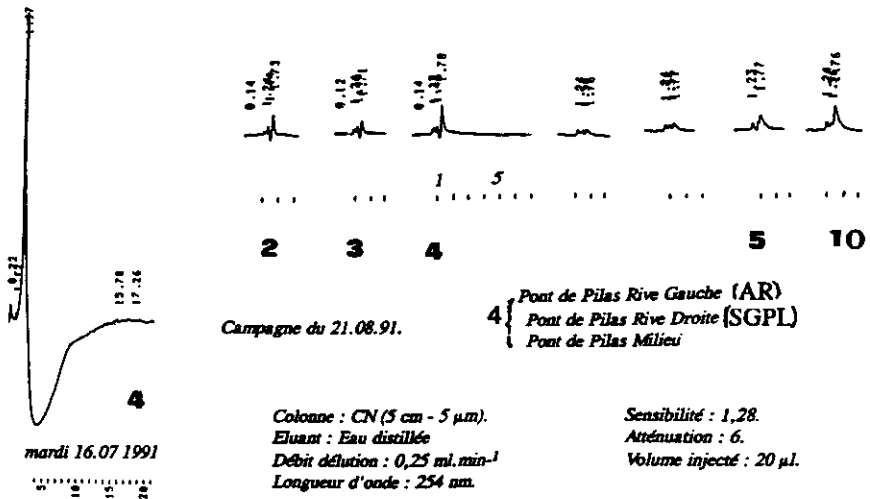


Figure 7 Chromatogrammes HPLC de l'Eau de la Vienne en fonction des points de prélèvement. Campagne du 21/08/1991 (arrêt des usines). Pour le point d'échantillonnage n° 4, la valeur mesurée le 16/07/1991 est donnée à titre de comparaison (rejets des usines AR et SGPL).

HPLC chromatography of Vienne water versus sampling points ; sampling campaign of August 21, 1991. (paper plants inactive). For sampling point No 4, the chromatogram for July 16 is given as a comparison.

CONCLUSION

Cette étude concerne la formation et la stabilité de mousses d'origine chimique sur la rivière Vienne.

Des campagnes de prélèvements réalisées sur la Vienne entre Limoges et Confolens ont permis de localiser les principaux lieux d'apparition des mousses. Elles se forment surtout en aval du pont de Pilas et, de façon persistante, sous forme de « crasses », à partir de Chabanais (en période d'étiage). Elles sont ensuite de plus en plus persistantes jusqu'à Confolens et même jusqu'à Lussac-les-Châteaux (en aval de Confolens), où une assez grande quantité de mousses et de « crasses » flottent sur la rivière.

Les observations visuelles confirment ces essais : – la diminution de la formation des mousses lorsque le débit de la Vienne augmente, – la disparition de celles-ci lorsque l'activité industrielle cesse au mois d'août. Après un relevé relativement exhaustif des effluents émis par les différentes collectivités urbaines et des industries qui bordent la Vienne entre Limoges et Confolens, une caractérisation physico-chimique de la plupart de ces effluents conduit à cerner les principales sources de pollution entraînant la formation de mousses persistantes.

La mise au point d'une méthode originale de détermination du pouvoir moussant des effluents et de la stabilité de la mousse formée a permis de mettre en évidence des effets de synergie entre :

– les effluents d'Aussedat Rey et de la Société Générale des Papeteries du Limousin, le maximum d'effet étant obtenu pour le mélange 70 % AR/30 % SGPL spécifiquement, et ceci pour les rejets étudiés.

– les effluents de la station d'épuration de St Junien et de la Société Générale des Papeteries du Limousin au niveau uniquement de la stabilité de la mousse.

L'apparition plus ou moins importante des mousses au cours de la journée pourrait également correspondre en partie à la variabilité de composition des différents effluents se rejetant dans la Vienne (sauf, en principe, le cas des effluents traités d'AR et SGPL) et à l'hygrométrie et/ou à la température de l'air.

L'analyse des effluents par HPLC a été réalisée sur les principaux rejets polluants. L'effet de synergie déjà observé entre les composés contenus dans les effluents d'Aussedat Rey et ceux contenus dans les effluents de la Société Générale des Papeteries du Limousin est confirmé par HPLC, avec la formation de composé ayant un temps de rétention variant suivant les proportions du mélange des effluents des deux usines.

Ces résultats obtenus en laboratoire, doivent représenter sensiblement ce qui se passe sur la rivière ; ils montrent l'importance des effets de synergie entre les constituants chimiques de plusieurs effluents.

La limite de détection entre les effluents d'AR et SGPL (proportion AR/SGPL). est de 95/5. Cependant, en raison de l'importance en volume du rejet Aussedat Rey et de la dilution, il semble assez difficile de détecter l'impact des effluents de toutes les autres usines, même en période de faible débit de la Vienne. Les résultats obtenus peuvent être variables selon la composition chimique des effluents. Dans ce travail, ils correspondent à des prélèvements ponctuels.

En période d'étiage les analyses par HPLC ont été appliquées à des échantillons prélevés dans la Vienne. Le rejet Aussedat-Rey peut être suivi

tout au long de la rivière. Il semble que l'effluent seul d'Aussedat Rey ne puisse pas à lui seul générer la formation de mousses de grande stabilité qui apparaissent en aval de Saillat. Cette étude démontre également que le mélange de l'effluent d'Aussedat-Rey avec celui de certaines usines conduit effectivement à la formation de mousses non seulement plus importantes mais aussi beaucoup plus stables.

Comme la dilution n'est pas une solution, toute diminution de la charge polluante rejetée aura un effet favorable. Les nouvelles installations doivent répondre à cet objectif compte tenu de la grande quantité de pâte à papier devant être produite par jour (1 000 t. j⁻¹).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AGENCE DE BASSIN LOIRE-BRETAGNE « Etude de la qualité de la Vienne de l'amont de Limoges à Lussac-les-Châteaux ». 1989. Rapport.
- AL-SABTI K., HARDIG J., 1990. Micronucleus test in fish for monitoring the genotoxic effects of industrial waste products in the Baltic sea, Sweden. *Comparative biochemistry and physiology C.*, 97 (1), 179-182.
- BIKERMAN J.J., 1953. Foams, Theor. and industrial Applications, Reinhold Publ. Corp. New York.
- BIRTWELL I.K., KRZYNSKI G.M., 1989. In situ laboratory studies on the behaviour of Pacific salmon (genus *Oncorhynchus*). *Hydrobiologie*, Vol. 188, 543-560.
- CAMPBELL D., RIDGWAY I.M., 1989. The elimination of pentachlorophenol pollution from the forth catchment. *T of the Inst. of water and Environ. Management.*, 3 (6), 599-603.
- COUILLARD D., TRUDEL R., 1981. Influence des rejets d'usines de pâtes à papier sur les macroinvertébrés, les bactéries et l'eutrophisation d'une rivière. *Water Research*, 15, 1331-1342.
- COTE R., OTIS C., 1989. Etude de la biodégradation de l'acide déhydroabiétique par *Bacillus psychrophilus*. *Revue des Sciences de l'Eau*, 2, 313-324.
- CRAIG G.R., ORR P.L., ROBERTSON J.L., VROOMAN W.M., 1990. Toxicity and bioaccumulation of AOX and EOX. *Pulp and Paper Canada*, 91(9), 39-45.
- DIRECTION DEPARTEMENTALE DE L'EQUIPEMENT Rivière « La Vienne ». Compte rendu - Surveillance du 6 au 19 décembre 1989 - *Document DDE Charente*.
- DIRECTION DEPARTEMENTALE DE L'EQUIPEMENT Rivière « La Vienne ». Surveillance de la pollution entre Exideuil/Vienne et St Germain de Confolens. Période du 8 au 15 décembre 1989. *Document DDE Charente*.
- FONDATION DE L'EAU « Etude de la qualité de la Vienne. Point zéro. Résultats de la campagne de mesures des 23 et 24 août 1990 ». *Rapport 0647s*. Limoges.
- EYSENBACH E.J., NEAL L.W., OWENS J.W., 1990. Pulping effluents in the aquatic environment : data compilation and scientific panel report. *Tappi Journal*, 73 (8) 104-106.
- JUNNA J., RUONALA S., 1991. Trends and guidelines in water pollution control in the Finnish pulp and paper industry. *Tappi Journal*, 74 (7) 105-111.
- KALLQVIST T., CARLBERG G.E., KRINGS-TAD A., 1989. Ecotoxicological characterization of industrial wastewater : sulfite pulp mill with bleaching. *Ecotoxicology and Environ. Safety*, 18 (3) 321-336.
- LEHTINEN K.J., KIERKEGAARD A., JAKOBSON E., WANDELL A., 1990. Physiological effects in fish exposed to effluents from mills with six different bleaching processes. *Ecotoxicology and Environ. Safety*, 19 (1) 33-46.
- LESZKIEWICZ C.G., KINNER N.E., 1988. The effect of temperature and oxygen concen-

- tration on lignin biodegradation. *Environ. Technol. Letters*, 9, 359-368.
- MADRANGE L., 1992. « La pollution de la Vienne par des mousses d'origine chimique entre Limoges et Confolens ». DUESS, Université de Limoges.
- MINER R., UNWIN J., 1991. Progress in reducing water use and wastewater loads in the U.S. paper industry, *Tappi Journal USA*, 74, (8) 127-131.
- MURAI S., 1984. Spectrometric determination fo polyoxyethylene nonionic surfactants with thiocyanate – iron (III). *Bunseki Kagaku*, 33 (3), 18-21.
- NEILSON A.H., ALLARD A.S., HYNNING P., REMBERGER M., VIKTOR T., 1990. The environmental fate of chlorophenolic constituents of bleachery effluents. *Tappi Journal*, 73 (3), 239-247.
- SRIVASTAVA R.K., FARGO W.S., SAI V.S., MATHUR K.C., 1988. Water quality along the Sone river polluted by the Orient paper mill. *Water, air and Soil pollution*, 39 (1-2), 75-80.