

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
ÉCOLE DOCTORALE INGÉNIERIE & ENVIRONNEMENT
OPTION : Biotechnologie et Environnement



Mémoire de Magister

Présenté par :

Mme YALA Amal

THÈME :

*Dénitrification d'un concentrât d'électrodialyse
par une biomasse fixée sur trois supports en
plastique*

Soutenu en juin 2011 devant le Jury:

Président	Mr.	R. BOUARAB	Professeur	ENP
Examineurs	Mr.	T. AHMED ZAID	Professeur	ENP
	Mr.	O. AROUS	Directeur de Recherche/A	CRAPC
	Mr.	H. GRIB	Maître de conférences/A	ENP
Rapporteur	Mme.	N. ABDI	Professeur	ENP
Invitée	Melle.	A. CHEIKH	Maître Assistante/A	UMMTO

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة عملية التخلص من النترات المتواجدة في مقصورة مركز الالكترودياليز بواسطة الكتلة الحيوية المثبتة على ركائز بلاستيكية مختلفة (PEHD, PEBD, PVC) ، و كذلك مقارنة فعالية هذه الركائز مع حبيبات الفحم المنشط.

قمنا في مرحلة أولى بدراسة تأثير العوامل الرئيسية على فعالية المفاعل البيولوجي حيث أن سرعة المرور تتراوح بين 0.3 م/سا و 1 م/سا و التركيز الأول للنترات (100، 200، 400، و 600 ملغ / ل) . أظهرت النتائج أن العمل وفق سرعة مرتفعة ليس له تأثير على فعالية الكتلة الحيوية، كما أن PEBD بإمكانه منافسة حبيبات الكربون المنشط.

بما أن مقصورة مركز الالكترودياليز مشبعة بشوارد الكلور و الكبريت ناتجة عن تراكيزها المرتفعة في المياه الجزائرية، ارتأينا دراسة تأثير هذه الأخيرة على حركية نزع النترات حيث تبين أن شوارد الكبريت لا تؤثر على حركية نزع النترات في حين شوارد الكلور تبطئها.

كلمات البحث : نزع النترات ،النترت ، النترات، الحمأة المنشطة، الكتلة الحيوية الثابتة ، البلاستيك.

Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier la dénitrification d'un concentrât d'électrodialyse par biomasse fixée sur différents supports plastiques (PVC, PEHD et PEBD) et de comparer l'efficacité de ces derniers au charbon actif en grain.

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence des principaux paramètres de fonctionnement du bioréacteur à savoir la vitesse de passage qui varie entre 0.3 et 1 m/h et la concentration initiale des nitrates (100, 200, 400 et 600 mg/l). Les résultats obtenus montrent que travailler à une vitesse élevée n'influe pas sur le comportement bactérien et que le PEBD peut concurrencer le CAG.

Etant donné que le concentrât d'électrodialyse est chargé en ions chlorures et sulfates dû aux fortes concentrations de ces derniers dans les eaux Algériennes, l'étude de leurs influence sur la cinétique de dénitrification a été effectuée. Nous avons constaté que la présence des ions sulfates n'influe pas sur la cinétique et celle des ions chlorures la ralentit.

Mots clés : dénitrification, nitrates, nitrites, boues activées, biomasse fixée, plastique.

Abstract:

The aim of this work is to study the denitrification of electro dialysis concentrate by fixed biomass on various plastic mediums (PVC, HDPE and LDPE) and compare their effectiveness with the granular activated carbon.

First, the influence of major operating parameters of the bioreactor has been studied, such the passage speed ranging between 0.3 and 1 m / h and the initial concentration of nitrate (100, 200, 400 and 600 mg / l). The obtained results show that working at high speed does not affect on bacterial behavior and HDPE can be in competition with GAC.

Considering that the electro dialysis concentrate is charged in chloride and sulfate ions due to their higher concentrations in Algerian waters, the study of their influence on the denitrification kinetics was carried out. Note that the presence of sulfate ions does not affect the kinetics, however those of chloride ions reduce it.

Keywords: denitrification, nitrate, nitrite, activated sludge, fixed biomass, plastic.

A Mama et Yéma ...

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de Biotechnologie et Environnement du département de Génie de l'environnement de L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et mes chaleureux remerciements à madame N.ABDI, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, et mademoiselle A.CHEIKH, maître assistante à l'université de Tizi Ouzou pour leurs disponibilité, sollicitude et la qualité de leurs recommandations et avis sur les travaux que j'ai menés. Elles m'ont guidée et orientée jusqu'à l'achèvement de mon travail en prodiguant leurs précieux conseils.

Je tiens à remercier Monsieur R. BOUARAB, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance

Mes remerciements aussi sont adressés à Messieurs :
T. AHMED ZAID professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique,
O. AROUS directeur de recherche au CRAPC,
H.GRIB maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique,
pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont également à Mesdemoiselles Oummessad ALI et Assira CHEIKH pour leurs aides, leurs générosités, leurs précieux conseils et leurs encouragements pour la réalisation de ce travail. Je tiens à remercier aussi monsieur H.LOUNICI de m'avoir permis d'intégrer son équipe sans quoi ce travail n'aurait pas pu être réalisé.

Je remercie mon époux et mes enfants : Aicha, Ilyes et zakaria pour m'avoir donné courage et inspiration et le soutien nécessaire tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie également toute ma famille : Mes parents, mes frères et sœurs et mes beaux parents pour leur aide et leurs encouragements.

Un grand merci aussi à mon oncle Pr. YALA et sa femme de l'Institut Pasteur d'Algérie pour leur disponibilité et leur aide.

Un grand merci à l'ensemble des enseignants et étudiantes du laboratoire ainsi qu'à tous ceux qui de près ou de loin ont participé à la réussite de ce travail. A toutes les personnes qui m'ont aidé à la réalisation de ce mémoire,

Merci

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
1 . GENERALITES SUR LES NITRATES	3
1.1. Cycle de l'azote.....	3
1.2. Origine de la pollution par les nitrates.....	4
1.3. Impact de la pollution par les nitrates sur l'homme.....	6
1.4. Impact de la pollution par les nitrates sur l'environnement.....	7
1.5. Réglementation.....	8
1.6. Les nitrates en Algérie.....	8
2 TECHNIQUES D'ELIMINATION DES NITRATES DANS LES EAUX	10
2.1. Traitement par procédé biologique.....	10
2.1.1. Dénitrification hétérotrophe.....	10
2.1.2. Dénitrification autotrophe.....	12
2.2. Traitement par résines échangeuses d'ions.....	13
2.3 Traitement par membranes.....	14
2.3.1. La nanofiltration.....	15
2.3.2. L'osmose inverse.....	16
2.3.3. L'électrodialyse.....	16
3 PROCEDES A BIOMASSE FIXEE	18
3.1. Les boues activées.....	18
3.2. Procédés à cultures fixées.....	18
3.3. Supports bactériens.....	19
3.3.1. Les cultures fixées sur supports grossiers.....	19
3.3.2. Les cultures fixées sur supports fins.....	19
3.4. Composition et structure du biofilm.....	20
3.4.1. Définition du biofilm.....	20
3.4.2. Formation du biofilm.....	20
3.4.3. Facteurs d'influence sur la formation du biofilm.....	22
4 LES PLASTIQUES	24
4.1. Définition.....	24
4.2. Constitution chimique des plastiques.....	24
4.3. Identification.....	25
4.3.1. Les thermodurcissables.....	25
4.3.2. Les thermoplastiques.....	25
4.4. Recyclage des plastiques en Algérie.....	31
5 MATERIELS ET METHODES	32
5.1. Sélection des bactéries.....	32
5.1.1. Réacteur semi-continu.....	32
5.1.2. Réacteur en continu.....	33
5.2. Système de biomasse fixée.....	35
5.2.1. Les supports.....	35
5.2.2. Les colonnes.....	39

5.2.3.	Ensemencement du réacteur.....	39
5.2.4.	L'alimentation.....	39
5.3.	Influence des ions chlorures et sulfates.....	41
5.4.	Les méthodes d'analyse physico-chimique.....	41
6	RESULTATS ET DISCUSSION	42
6.1.	Optimisation de paramètres de dénitrification.....	42
6.1.1.	Relation entre vitesse de passage et TRH	42
6.1.2.	Influence de la vitesse de passage.....	43
6.1.3.	Influence du pH.....	48
6.1.4.	Influence de la concentration initiale des nitrates.....	49
6.2.	Influence de la formation du biofilm.....	53
6.3.	Observation microscopique des supports colonisés.....	56
6.4.	Influence des ions chlorures.....	59
6.5.	Influence des sulfates.....	61
	CONCLUSION	65

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	cycle de l'azote (McKague et al. 2005)	04
Figure 5.1	Dispositif du réacteur semi-continu	33
Figure 5.2	Dispositif du réacteur en continu	34
Figure 5.3	observation par MEB du support S1 vierge à 100 μ m (a) et 20 μ m (b).	37
Figure 5.4	observation par MEB du support S2 vierge à 100 μ m (a) et 20 μ m (b).	37
Figure 5.5	observation par MEB du support S3 vierge à 100 μ m (a) et 100 μ m (b).	38
Figure 5.6	observation par MEB du support S4 vierge à 50 μ m (a) et 20 μ m (b).	38
Figure 5.7	Dispositif expérimental.	40
Figures 6.1a et 6.1b	Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. C0=100mg/l ; V= 0,3m/h.	43
Figures 6.2a et 6.2b	Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. C0=100mg/l ; V= 0,45m/h.	44
Figures 6.3a et 6.3b	Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. C0=100mg/l ; V= 0,6m/h.	44
Figures 6.4a et 6.4b	Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. C0=100mg/l ; V= 0,8m/h.	45
Figures 6.5a et 6.5b	Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. C0=100mg/l ; V= 1m/h.	45
Figure 6.6	Evolution du pH en fonction de la hauteur de la colonne. V=1m/h et ; C0 = 400mg/l	49
Figures 6.7a et 6.7b	Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. V= 1m/h ; C0= 100mg/l.	50
Figures 6.8a et 6.8b	Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. V= 1m/h ; C0= 200mg/l.	50
Figures 6.9a et 6.9b	Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. V= 1m/h ; C0= 400mg/l.	51
Figures 6.10a et 6.10b	Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. V= 1m/h ; C0= 600mg/l.	51
Figure 6.11	traçage en régime permanent des quatre supports vierges.	53
Figure 6.12	traçage en régime permanent des quatre supports colonisés.	54
Figure 6.13	Traçage du réacteur garni du support S1 vierge et colonisé.	55
Figure 6.14	Traçage du réacteur garni du support S2 vierge et colonisé.	55
Figure 6.15	Traçage du réacteur garni du support S3 vierge et colonisé.	55
Figure 6.16	Traçage du réacteur garni du support S4 vierge et colonisé.	56
Figure 6.17	Observation microscopique du support S1 colonisé	57
Figure 6.18	Observation microscopique du support S2 colonisé	57
Figure 6.19	Observation microscopique du support S3 colonisé	58
Figure 6.20	Observation microscopique du support S4 colonisé	58
Figure 6.21	Evolution de la concentration des nitrates en fonction du temps à différentes concentrations en ions chlorures.	59
Figure 6.22	Evolution de la concentration des nitrites en fonction du temps à différentes concentrations en ions chlorures.	60

Figure 6.23	Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps.	60
Figure 6.24	Evolution de la concentration des nitrates en fonction du temps à différentes concentrations en ions sulfates.	62
Figure 6.25	Evolution de la concentration des nitrites en fonction du temps à différentes concentrations en ions sulfates.	62
Figure 6.26	Evolution de la concentration des ions sulfates en fonction du temps	63

LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau 1.1	Principales origines des NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ et NH ₄ ⁺ dans l'environnement (Ratel 1992).	05
Tableau 1.2	Résultats d'analyse d'eau de certaines régions en Algérie.	09
Tableau 2.1	Genres de bactéries de boue activée qui présentent des espèces dénitrifiantes (Michael 2006).	11
Tableau 2.2	Taux d'abattement des paramètres qui caractérisent la membrane.	15
Tableau 3.1	Facteurs d'influence sur l'adhésion de biofilm	23
Tableau 4.1	Propriétés physiques des PVC	26
Tableau 4.2	Propriétés physiques des PEBD	28
Tableau 4.3	Propriétés physiques des PEHD	29
Tableau 4.4	Les applications des PEHD et PEBD	29
Tableau 5.1	Composition de l'alimentation en continu et en discontinu.	34
Tableau 5.2	Caractéristiques des trois supports plastiques.	36
Tableau 5.3	Caractéristiques du charbon actif en grain S4.	36
Tableau 6.1	TRH de chaque support à différentes vitesses avant colonisation.	42
Tableau 6.2	TRH de chaque support à différentes vitesses après colonisation.	42

LISTE DES ABREVIATIONS

OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ANRH	Agence Nationale des Ressources Hydriques
AEP	Approvisionnement en Eau Potable
CAG	Charbon Actif en Grain
PVC	Polychlorure de Vinyle
PEHD	Polyéthylène Haute Densité
PEBD	Polyéthylène Basse Densité
MEB	Microscope Electronique à Balayage
BET	Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

Introduction

INTRODUCTION

Les nitrates (NO_3^-) sont présents naturellement dans l'eau. Ils sont en effet issus du cycle naturel de dégradation de la matière organique. Mais la teneur en nitrate des eaux souterraines ou de surface sont en augmentation continue. Ces dernières années avec l'intensification de l'agriculture, de l'industrialisation et de l'urbanisation. Environ 30% à 70% des fertilisants azotés utilisés en agriculture sont perdus dans l'environnement sous forme de nitrates que l'on retrouve dans les eaux de surface et souterraines. Et pourtant, ces eaux sont exploitées pour l'eau potable.

Pour les nitrates, la norme de potabilité est fixée par l'OMS à 50 mg/L. Cependant, en Algérie comme ailleurs, ce seuil tend à être dépassé.

A des concentrations élevées, la consommation des nitrates provoque la méthémoglobinémie chez les nourissants (Blue-Baby). Les nitrates sont réduits en nitrites dans l'intestin lesquels sont à l'origine de plusieurs cancers; entre autres les nitrosamines sont des composés cancérigènes qui peuvent être formés à partir des nitrites dans l'estomac.

De plus, dernièrement, il a été montré que le risque de méthémoglobinémie était en réalité plus lié à la pollution bactériologique de l'eau, qu'à la présence de nitrates (Testud, 2004). Ceci car la transformation des nitrates en nitrites pourrait également avoir lieu dans l'eau, avant ingestion, quand celle-ci est fortement chargée en microorganismes.

L'élimination des nitrates peut être réalisée soit par des traitements physico-chimiques: échange sélectif d'ions, procédés membranaires, soit par des procédés biologiques: dénitrification autotrophe ou hétérotrophe.

L'électrodialyse est un procédé électromembranaire efficace mais il génère un déchet très concentré en nitrates, chlorures et sulfates. Le traitement biologique de ce concentrat peut résoudre le problème en tenant compte de l'influence des chlorures et sulfates.

La dénitrification hétérotrophe est un processus au cours duquel les bactéries hétérotrophes vont modifier leur métabolisme pour utiliser les formes oxydées d'azote (nitrite, nitrate) comme accepteurs d'électron au lieu de l'oxygène moléculaire. La réduction biologique du nitrate au cours de la dénitrification mènera à la production finale d'azote gazeux. Ce processus ne s'effectue qu'en anaérobiose.

Lorsque le milieu est totalement désoxygéné les vitesses de minéralisation sont inférieures à ce qu'elles sont en conditions normales (aérobies): la source d'oxygène est constituée par les nitrates ou l'un des intermédiaires utilisés comme accepteurs finals d'électrons.

Durant ce processus, les produits intermédiaires (nitrite, oxyde nitrique, oxyde nitreux) sont catalysés par des enzymes réductases secrétées par les bactéries (*Bacillus prodigiosus*, pour les nitrites et *Bacillus dénitrificans*, pour les nitrates). Certaines bactéries sont capables de réaliser toutes les étapes de la dénitrification; d'autres, les bactéries facultatives dont le bagage enzymatique est plus limité, ne participent qu'à certaines étapes. Les bactéries impliquées dans ce processus sont des hétérotrophes, aérobies facultatives telles que *Pseudomonas*, *Bacillus*.

Notre étude porte sur l'élimination biologique des nitrates d'un concentrât d'électrodialyse.

Dans un premier temps, nous avons étudié les performances de trois supports plastiques, et nous les avons comparé au charbon actif en grain en étudiant les différents paramètres influençant ce procédé à savoir la vitesse de passage et concentration initiale en nitrate.

Dans la seconde partie nous avons étudié l'influence des ions chlorures et des ions sulfates sur le procédé étant donné que l'eau à traité est le concentrât d'électrodialyse et c'est une eau chargée en sulfates et chlorures.

Partie Bibliographique

Chapitre 1

Généralité sur les nitrates

1 . GENERALITES SUR LES NITRATES

1.1. Cycle de l'azote (Martin 1979, Kevin 2005) :

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. Il constitue 78 % de l'atmosphère. C'est un élément essentiel de la matière vivante. Il est indispensable à la vie de l'homme. Dans l'eau, l'azote se trouve en solution sous forme combinée : nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), azote ammoniacal (NH_3 , NH_4^+), azote organique.

Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification (figure 1.1).

- **La fixation** correspond au passage de l'azote atmosphérique (N_2) en azote combiné sous l'action de certains organismes.
- **L'assimilation** est la transformation de la matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante.
- **L'ammonification** conduit à partir de matières organiques azotées à la libération d'ammoniac. Elle peut être également appelée "minéralisation" dans la mesure où l'azote impliqué dans des molécules organiques est transformé en azote minéral.
- **La nitrification** est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes.
- **La dénitrification** est un processus par lequel l'azote nitrique est transformé en azote gazeux par des bactéries anaérobies. La première étape, la réduction du nitrate en nitrite, ne nécessite pas une microflore spécifique. Par contre, la réduction du nitrite en azote gazeux est réalisée par un nombre restreint de bactéries telles que *Pseudomonas* sp., *Agrobacterium* sp., *Bacillus* sp.. La dénitrification intervient en milieu pauvre en oxygène et se produit lorsque ces bactéries utilisent l'oxygène du NO_3^- au lieu de l'oxygène comme accepteur final d'électrons dans leur chaîne respiratoire. (Pomare, 2001)

Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre l'évolution des teneurs dans les nappes qui sont observées ces dernières années :

- Les nitrates sont très stables et très solubles dans l'eau.
- La pénétration dans les sols est lente. La vitesse de migration serait environ de 1 m par an.

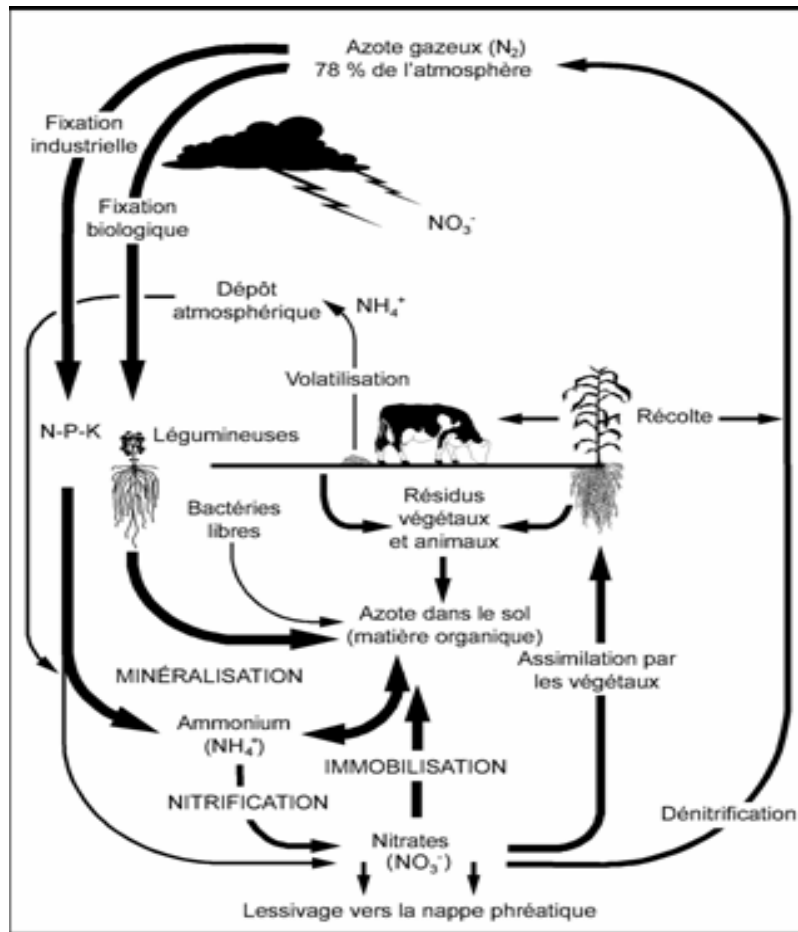


Figure 1.1 : cycle de l'azote (McKague et al. 2005)

1.2. Origine de la pollution par les nitrates

Les nitrates (NO_3^-) sont présents naturellement dans l'eau. Ils sont en effet issus du cycle naturel de dégradation de la matière organique. Cependant les apports dus aux activités agricoles (fertilisants et élevages), industrielles et domestiques (rejets non traités), restent prépondérants.

1. Généralités sur les nitrates

Les engrais à l'azote ne sont pas absorbés par les plantes, volatilisés, ou emportés par le nettoyage des surfaces dans les eaux souterraines sous forme de nitrate. Ceci rend l'azote non disponible pour les plantes, et peut également augmenter la concentration dans les eaux souterraines au-dessus des niveaux admissibles pour la qualité de l'eau potable. Les systèmes septiques éliminent seulement la moitié de l'azote des eaux usées, laissant l'autre moitié dans les eaux souterraines, ceci conduit à une augmentation des concentrations en nitrate.

Tableau 1.1 : Principales origines des NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+ dans l'environnement (Ratel 1992).

Eaux	Composés azotés concernés	Type de pollution	Source de pollution
Eaux superficielles des rivières, canaux, lacs, étangs	Ammonium Ammoniaque dissous Azote organique	Ponctuelle	Rejets industriels et domestiques Rejets d'effluents d'élevage
	Nitrates Nitrites	Ponctuelle et diffuse	Alimentation des eaux superficielle par des nappes polluées
Eaux souterraines	NO_3^- presque uniquement	Diffuse	« Fuites » des zones industrielles et habitées Activités agricoles intensives
		Macroponctuelle ou macrodiffuse	Même source que ci-dessus Rejets industriels, domestiques de l'agriculture ou des élevages

1.3. Impact de la pollution par les nitrates sur l'homme

L'homme produit naturellement entre 60 et 70 milligrammes (mg) par jour de nitrates qui sont retrouvés dans le sang, les urines, la sueur, les larmes, *etc.* Les apports extérieurs, environ 150 mg par jour, concernent la voie digestive, par ingestion d'eau ou d'aliments. Les apports se répartissent entre 70 à 80 % pour l'alimentation et entre 20 à 30 % pour l'eau (Miquel et al. 2003) Les aliments constituent la source d'exposition la plus importante. Certains légumes (salades, épinards, betteraves, carottes, *etc.*) peuvent être très chargés en nitrates (de 2 000 à 4 500 mg/kg) (Zmirou et al. 2000, Miquel et al. 2003).

Un végétarien absorbe entre 175 et 195 mg de nitrates par jour (Miquel et al. 2003). D'autres aliments, conservés en saumure tels que les charcuteries, fromages, poissons, *etc.* sont également pourvoyeurs de nitrates.

L'étude de la toxicité des nitrates et de leurs dérivés transformés dans l'organisme, a savoir les nitrites et les nitrosamines, a donné lieu à de très nombreuses publications scientifiques, souvent contradictoires. Historiquement, les nitrates et leurs dérivés ont été incriminés dans la survenue d'une intoxication aiguë méthémoglobinémie, chez les nouveau-nés et dans la survenue de cancers à long terme, en particulier digestifs, dans la population générale (Testud 2004, Vilaginès 2003 et Zmirou et al. 2000). Les acquisitions récentes concernant le métabolisme des nitrates ainsi que l'analyse des données expérimentales et de la littérature épidémiologique accumulée depuis une trentaine d'années montrent cependant que leur toxicité pour l'homme a été largement surestimée (Testud 2004).

Chez le nourrisson, les nitrates ont été incriminés dans la survenue de la méthémoglobinémie (ou maladie bleue). La formation des nitrites, à partir des nitrates ingérés, est réalisée par la flore bactérienne intestinale. Chez les enfants, les nitrites en excès provoquent une moindre capacité des globules rouges à fixer et transporter l'oxygène d'où une cyanose. L'effet produit est proche de celui lié à l'intoxication par le monoxyde de carbone. Cet effet est bien démontré lorsque les taux de nitrates sont très élevés.

De plus, dernièrement, il a été montré que le risque de méthémoglobinémie était en réalité plus lié à la pollution bactériologique de l'eau, qu'à la présence de nitrates (Testud 2004). Ceci car la transformation des nitrates en nitrites pourrait également avoir lieu dans l'eau, avant ingestion, quand celle-ci est fortement chargée en microorganismes.

En population générale, les nitrates ne sont pas directement cancérigènes alors que les nitrites, de forme transitoire et instable, seraient associés à certaines formes de cancers, notamment des cancers digestifs, de l'estomac et de l'œsophage. En effet, dans un milieu acide comme celui de l'estomac, les nitrites réagissent avec différents produits de décomposition des protéines de la viande : polyamines, proline, amines diverses (FNCLCC 2005). Il s'ensuit la production de nitrosamines, dont la première cible est l'estomac et dont le pouvoir cancérigène a été montré chez l'homme en exposition professionnelle (Testud 2004, Zmirou et al. 2000).

1.4. Impact de la pollution par les nitrates sur l'environnement

Dans les conditions normales du milieu marin, la production de matières organiques par photosynthèse est limitée par les quantités des sources d'azote et de phosphore disponibles (nitrates et phosphates). Ces deux facteurs limitants empêchent la prolifération des organismes chlorophylliens et la consommation totale de l'oxygène dissous: les eaux restent suffisamment oxygénées. La dégradation des matières organiques par les bactéries du fond se fait par des réactions d'oxydation qui restituent au milieu le gaz carbonique et les sels nutritifs précédemment prélevés.

Les effluents déversés dans la mer sont également riches en sels nutritifs comme les nitrates, les phosphates, l'ammoniaque. Dans ce milieu, l'azote et le phosphore ne sont plus des facteurs limitants, les microorganismes du plancton prolifèrent; la quantité d'oxygène dissous ne répond plus à la demande biologique. Les mécanismes de dégradation bactérienne s'orientent vers l'utilisation de l'oxygène contenus dans les nitrates qui sont réduits en nitrites puis en ammoniaque, puis de celui des sulfates qui sont réduits à leur tour en hydrogène sulfuré et en méthane nuisibles aux autres organismes. De nombreuses espèces planctoniques exigeantes en oxygène, et les organismes supérieurs, disparaissent au profit d'espèces nitrophiles. Les cycles biologiques s'accélèrent, la production de matière organique et de déchets, augmentent; leur dégradation appauvrit encore plus le milieu en oxygène. La production d'oxygène par photosynthèse reste importante en surface seulement, la turbidité de l'eau ne permettant pas la pénétration des rayons lumineux en profondeur.

1.5. Réglementation (Zmirou et al. 2000)

L'OMS a fixé la dose de nitrates journalière admissible (DJA) en fonction des risques mesurés ou supposés à 3,65 mg/kg de poids corporel. La limite maximale autorisée à **50 mg de nitrates par litre** dans les adductions d'eau potable a été précisée en fonction des recommandations suivantes :

- Le seuil d'ingestion de nitrates par l'homme est fixé à 3,65 mg/kg de poids corporel (dose journalière admissible), soit un seuil de 250 mg/jour pour un poids moyen de 70 kg ;
- La quantité moyenne de nitrates ingérée est évaluée dans une alimentation de type occidental à 175 mg/jour ;
- On estime la consommation quotidienne moyenne en eau à 1,5 litres, ce qui permet alors de préciser la norme suivante : 75 mg de nitrates pour 1,5 litres d'eau **soit 50 mg/l.**

1.6. Les nitrates en Algérie

L'Algérie compte 17 bassins-versants. Les ressources en eau proviennent des eaux de surface et des eaux souterraines renouvelables et non renouvelables. Il est à noter que ces ressources sont très variables notamment celles qui proviennent des nappes tributaires des aléas climatiques. L'exploitation de ces ressources est très intense avec les besoins grandissants. Mais malheureusement ces dernières décennies la qualité de l'eau ne cesse de se détériorer et le besoin en eau potable ne cesse d'augmenter.

Il y a encore quelques années, la qualité chimique des eaux d'Algérie du nord fut appréciée par les teneurs en nitrates et en chlorures des aquifères côtiers. Cependant le développement économique et social conduit à une dégradation rapide de cette qualité des eaux.

Voici donc quelques résultats d'analyses d'eaux dans certaines de nos régions appuyant le fait que l'on doit s'intéresser de plus près à la pollution azotée dans notre pays.

Tableau 1.2 : Résultats d'analyse d'eau de certaines régions en Algérie.(ANRH)

Région	Taux de nitrates (mg/l)	Taux de sulfates (mg/l)	Taux de chlorures (mg/l)	Utilisation	Date de prélèvement
O. El Nador	205	275	1	AEP	29/05/2007
	110	174	197	AEP+IRRIG	03/06/2008
	165	145	346	AEP+IRRIG	19/10/2008
	450	111	281	AEP	20/10/2008
	110	172	179	AEP+IRRIG	20/05/2009
Mitidja	820	364	206	Non déterminée	30/04/2006
	235,7	259	263		06/05/2006
	600	435	198		17/07/2006
	291,1	342	211		23/05/2009
Cheliff	320	348	1,01	Non déterminée	21/05/2007
	200	283	460		20/05/2007
	245	550	1,30		18/05/2009
	385	166	350		20/05/2009

Nous pouvons donc remarquer que ces quelques analyses d'eaux, dont les prélèvements ont été effectués dans des puits, en majeure partie dépassent de loin la norme autorisée par l'OMS qui est de 50mg/l, cela étant probablement dû à l'activité agricole. On peut également noter que certaines de ces eaux sont utilisées à des fins domestiques en tant qu'eau potable.

Chapitre 2

Techniques d'élimination des nitrates dans les eaux

2. TECHNIQUES D'ELIMINATION DES NITRATES DANS LES EAUX

Concernant le traitement des nitrates, trois techniques sont généralement utilisées :

2.1. Traitement par procédé biologique

Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates. La dénitrification biologique permet l'élimination des nitrates par leur réduction en azote gazeux.

Lors de la dénitrification au sens strict (respiration des nitrates, ou réduction véritable) le nitrate joue le rôle d'accepteur d'électrons dans l'oxydation de composés oxydables sous des conditions anaérobies. Le produit ultime de la réduction est l'azote gazeux.

Les bactéries hétérotrophes utilisent comme source de carbone et d'énergie un substrat carboné organique. Les bactéries autotrophes utilisent une source de carbone minérale et tirent leur énergie de l'oxydation d'un substrat inorganique, hydrogène ou soufre.

2.1.1. Dénitrification hétérotrophe

Ce processus de dénitrification est connu depuis fort longtemps, Gayon et Dupetit en 1882, à la suite des travaux de Schonbein en 1868.

La dénitrification s'effectue en **condition anoxique** (hors oxygène gazeux) sous l'action de bactéries hétérotrophes qui utilisent l'oxygène des nitrates pour oxyder un substrat carboné organique.

Principe

La dénitrification hétérotrophe est la réaction la plus utilisée dans les procédés biologiques mis en œuvre à l'échelle industrielle. La réaction peut se schématiser ainsi:



Il existe une vingtaine d'espèces de bactéries strictement dénitrifiantes. Généralement non sporulées, à Gram négatif et anaérobies facultatives, elles appartiennent notamment aux genres *Bacillus*, *Paracoccus* et *Pseudomonas* (*P. denitrificans*, *P. Stutzeri*, *B. Licheniformis*).

2. Techniques d'élimination des nitrates dans les eaux

Ces bactéries peuvent oxyder un grand nombre de substrats carbonés. Le substrat carboné fournit à la fois l'énergie et le carbone nécessaire au métabolisme et aux synthèses cellulaires. Pour un même nombre d'atomes de carbone, plus le substrat sera réduit, plus grand sera le nombre d'électrons libérés, et plus la chaîne sera courte, plus rapide sera sa dégradation.

Les bactéries dénitrifiantes sont présentes en milliard dans un gramme de particules et représentent environ 80% de toutes les bactéries présentes dans une boue activée.

Le tableau (2.1) représente les nombreux genres de bactéries qui contiennent des espèces dénitrifiantes. (Michael 2006)

Tableau 2.1 : Genres de bactéries de boue activée qui présentent des espèces dénitrifiantes (Michael 2006).

<i>Achromobacter</i>	<i>Escherichia</i>	<i>Neisseria</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Flavobacterium</i>	<i>Paracoccus</i>
<i>Agrobacterium</i>	<i>Gluconobacter</i>	<i>Propionibacterium</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Holobacterium</i>	<i>Pseudomonas</i>
<i>Bacillus</i>	<i>Hyphomicrobium</i>	<i>Rhizobium</i>
<i>Chromobacterium</i>	<i>Kingella</i>	<i>Rhodopseudomonas</i>
<i>Corynebacterium</i>	<i>Methanonas</i>	<i>Spirillum</i>
<i>Denitrobacillus</i>	<i>Moraxella</i>	<i>Thiobacillus</i>
<i>Enterobacter</i>		<i>Xanthomonas</i>

En dénitrification des eaux potables, le substrat doit bien sûr ne présenter aucune toxicité. A titre d'exemple, le Ministère Chargé de la Santé en France a autorisé l'utilisation de l'éthanol et de l'acide acétique.

Si on compare les rapports stoechiométriques théoriques, on constate une meilleure utilisation du substrat alcool ($C/N = 0.86$) que du substrat acide ($C/N = 2.24$). La consommation théorique du substrat serait de 3.2 mg de NO_3 éliminé (à moduler en particulier en fonction de la concentration en oxygène dissous).

Les paramètres essentiels jouant sur la vitesse de dénitrification sont les suivants :

- L'oxygène dissous, qui doit être présent en concentration suffisamment faible pour ne pas entraver l'activité des micro-organismes, la dénitrification étant un processus anaérobie,
- Le pH, qui se situe optimalement entre 7 et 8,5,
- La température, qui se situe optimalement entre 15° et 20° C,
- Le rapport carbone/nitrate (le taux de dénitrification augmente avec la concentration en carbone jusqu'à une valeur maximale à partir de laquelle l'augmentation des concentrations en carbone n'affecte plus la dénitrification),
- Le phosphate, qui est nécessaire à la croissance bactérienne (environ 0,5 mg/l de PO_4^{3-})

Dans la dénitrification biologique on utilise principalement des lits fixés dans lesquels un matériau granulaire sert de support aux bactéries. Cette technique est efficace mais délicate à mettre en œuvre, car elle suppose de maintenir en équilibre les conditions citées ci-dessus.

2.1.2. Dénitrification autotrophe

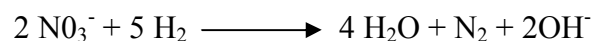
Ces procédés mettent en œuvre la réaction de dénitrification autotrophe avec oxydation d'un substrat inorganique, hydrogène ou soufre ou fer métallique.

Aucune installation industrielle de ce type n'existe actuellement en Europe. En effet, les bactéries impliquées ont une cinétique très lente. Les temps de contact élevés et les vitesses de percolation utilisables faibles (0,5 à 1m/h) rendent donc ces techniques plus difficilement applicables à l'échelle industrielle.

a. Dénitrification à l'hydrogène

Principe

Les bactéries réalisent la réaction suivante :

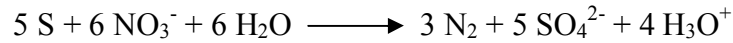


L'oxydation de l'hydrogène fournit aux bactéries l'énergie suffisante à la réduction des nitrates en azote gazeux. Le pH de l'eau augmente au cours de la réaction. En pratique, 9g d' H_2 sont nécessaires pour éliminer 100 g de nitrate.

b. Dénitrification sur support soufré

Principe

La réaction peut être schématisée ainsi :



Les bactéries impliquées sont du genre *Thiobacillus denitrificans*. Elles sont Gram-, sporulées de forme bacillaire. Elles oxydent en sulfate diverses formes de soufre : S^{2-} , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ et SO_3^{2-} . Sans oublier qu'elles ont un pH optimum de croissance qui se situe entre 6,2 et 7,4.

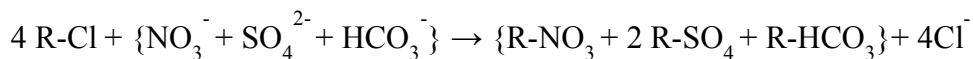
c. Dénitrification par le fer métallique

Principe

Le principe de ce procédé se base sur la dénitrification autotrophe, avec pour accepteur d'électrons le fer métallique. Les différents processus redox pouvant se produire en milieu naturel montrent que la dénitrification d'eaux pauvres en matières organiques est également possible en présence de fer ferreux.

2.2. Traitement par résines échangeuses d'ions

Le principe de ce procédé appelé dénitratation, repose sur l'échange des ions nitrates et autres anions présents dans l'eau avec des ions chlorures contenus dans la résine selon l'équation (2). Les nitrates sont ainsi piégés. L'ordre d'affinité entre les différents anions varie avec les caractéristiques des résines, car il existe des résines plus ou moins sélectives des nitrates.



Pour permettre un bon fonctionnement de ce procédé de traitement, l'eau brute doit contenir peu de sulfates (qu'elle fixe préférentiellement) et de matière organique (qui la colmate). Ainsi, il est parfois utile de prétraiter l'eau par passage sur un filtre bicouches sable/charbon en amont.

Après saturation (dépassement de la capacité de stockage et donc d'échange), les résines sont ensuite régénérées avec une saumure de chlorure de sodium (NaCl) qui élimine les nitrates préalablement fixés et recharge les résines en chlorure. Au cours de cette période, les éluats (saumure résiduelle + eau de lavage), riches en nitrates et sulfates, sont le plus souvent éliminés vers le réseau d'assainissement.

Cette technique nécessite des investissements et engendre des coûts d'exploitation importants (Memotec n°7, 2006).

2.3 Traitement par membranes

Les procédés membranaires sont des procédés physiques de traitement par le fait que l'on fait passer l'eau à traiter au travers d'une membrane en matériau de synthèse, matériau ayant des pores d'une dimension maximale bien définie et qui arrête donc toutes les molécules dont la taille est supérieure à la taille de ces pores.

La technique consiste à filtrer l'eau sur une membrane semi-perméable qui retient les micropolluants dont les pesticides, et laisse passer l'eau. Pour permettre la séparation entre l'eau et les éléments à éliminer, on utilise une force extérieure :

- La pression (30 à 60 bars) pour la nanofiltration et l'osmose inverse,
- Un champ électrique pour l'électrodialyse.

Les membranes utilisées ont des pores extrêmement petits (<0,01 μm pour la nanofiltration et <0,001 μm pour l'osmose inverse), soit 10 000 à 100 000 fois plus petit qu'un cheveu (1 μm = 10⁻⁶ mm).

Lorsque l'on souhaite éliminer (donc arrêter) les nitrates, la membrane utilisée doit avoir des pores relativement petits (inférieurs à la molécule de nitrate), aussi, elle arrête également de très nombreuses autres molécules plus grosses que les nitrates, notamment, les pesticides, les bactéries, les virus, les carbonates et hydrogène carbonates responsables de la dureté de l'eau.

Cette technique est donc particulièrement intéressante lorsque l'on est confronté à un problème de multi-pollution à traiter. (Fiche AEP n° 2)

2.3.1. La nanofiltration

La nanofiltration est une technique de filtration membranaire qui se situe entre l'ultrafiltration (membranes de clarification) et l'osmose inverse (membranes de dessalement). Elle fait appel à des membranes semi-perméables, minérales ou organiques. Ces dernières sont principalement utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine.

Les membranes de la nanofiltration NF se caractérisent par :

- Un bon arrêt des ions bivalents : sulfates, calcium et magnésium, ces deux derniers formant la dureté de l'eau ;
- Un passage important des ions monovalents qui contribuent le plus à la pression osmotique, ce qui entraîne une faible demande énergétique ;
- Une purification vis-à-vis des polluants organiques et notamment la plupart des pesticides, des matières à l'origine de la coloration de l'eau, des précurseurs de trihalométhanés (THM).

Les taux d'abattement de ces paramètres sont donnés dans le tableau (2.2). Ils dépendent de la température de l'eau, de la pression d'alimentation et du facteur de conversion.

Tableau 2.2 : Taux d'abattement des paramètres qui caractérisent la membrane.

Paramètres	Taux d'abattement
Calcium	95% environ
Nitrates	45% environ
Sulfates	90 à 98%
COT	> 95%
Pesticides	90 à 95% des triazines

2.3.2. *L'osmose inverse* (Berland 2002)

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels. L'application d'une pression supérieure à la pression osmotique de l'eau à traiter, riche en nitrates, permet d'obtenir une eau déminéralisée après traversée d'une membrane sélective. Un rejet concentré est évacué devant la membrane.

Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer ;
- Le dessalement des eaux saumâtres ;
- La production d'eau ultra pure ;
- La production d'eau de process...

Les membranes (planes ou fibres creuses) sont assemblées en modules. Le rendement dépend de la pression appliquée, de la concentration du soluté, du flux demandé en eau traitée. Il peut varier de 85 à 95 % (pression 30 à 60 bars).

Les limites d'utilisation du procédé sont les suivantes :

- Le traitement n'est pas spécifique ; il modifie la qualité initiale de l'eau et pourrait provoquer aux dires d'experts certains troubles intestinaux plus ou moins graves,
- Un prétraitement est nécessaire, afin d'éviter le colmatage des modules et la précipitation des espèces dissoutes sur les membranes,
- Il y a présence de rejets concentrés.

Cette technique, bien que développée pour le dessalement des eaux de mer ou saumâtres, reste limitée pour la dénitratisation.

2.3.3. *L'électrodialyse*

Le principe de l'électrodialyse est l'application d'un courant continu entre les électrodes d'une cellule, constituée par un empilage de membranes semi-perméables et alimentée en eau riche en nitrates. On obtient dans certains compartiments un rejet concentré en nitrates et dans d'autre de l'eau déminéralisée.

La mise en œuvre nécessite l'utilisation de membranes sélectives (à base de benzyl-4-pyridinium) qui permettent de retenir les nitrates. Les rendements obtenus pour l'élimination

2. Techniques d'élimination des nitrates dans les eaux

des nitrates peuvent atteindre 40 à 60 %. Ils dépendent de la teneur en ions sulfates (Ratel 1992).

De ces trois procédés, le traitement par membranes est celui qui fournit l'eau de meilleure qualité. Toutefois, les trois techniques nécessitent des investissements importants (entre 850.000 et 1.500.000 euros HT) et représentent un coût d'exploitation évalué entre 60.000 et 85.000 euros /an HT.

Les lavages fréquents des filtres et des membranes représentent une source importante de consommation d'eau et l'évacuation des rejets vers la station d'épuration sont à prendre sérieusement en compte.

Chapitre 3

Procédé à biomasse fixée

3. PROCEDE A BIOMASSE FIXEE

3.1. Les boues activées

Le réacteur à boues activées où s'effectue la dénitrification est couvert pour minimiser l'absorption de l'oxygène atmosphérique par les bactéries dénitrifiantes. Ce type de réacteur nécessite une bonne agitation afin de permettre un bon contact entre les micro-organismes et les nutriments..

La qualité d'une boue est généralement mesurée par l'indice de Mohlman (IM) (ou indice volume des boues (SVI : Sludge Volume Index)). C'est le volume en millilitres qu'occupe 1 gramme de boue (en poids sec) après trente minutes de décantation. Pour une boue qui décante bien, l'indice de Mohlman est inférieur à 150 ml/g et peut atteindre 400 à 500 mL.g-1. Le décanteur secondaire d'une station d'épuration fonctionne correctement pour des valeurs d'indice de Mohlman inférieures à 200 ml/g (Tsang et al. 2006)

3.2. Procédés à cultures fixées

Les procédés à cultures fixées possèdent des avantages par rapport aux procédés à cultures libres. L'hétérogénéité structurelle du biofilm lui confère la possibilité d'abriter différents types de microorganismes dans différentes niches écologiques. Ainsi, une grande diversité d'organismes se développe (Bishop 1997). Il a, par exemple, été prouvé que les bactéries nitrifiantes se développaient plus en profondeur au sein du biofilm où l'oxygène est encore présent pour la nitrification, mais où il n'y a pas de compétition avec les souches hétérotrophes à croissance plus rapide. Cette technologie associe les principaux avantages du biofilm et des procédés classiques à boue activée (Sriwiryarat et al. 2005). Le système à cultures fixées fournit une surface volumique élevée pour les microorganismes par l'attachement naturel du biofilm sur les supports dans le bassin d'aération. En conséquence, l'âge des boues est bien évidemment augmenté, sans modification notable de l'exploitation du système.

La présence de biomasse sur les supports augmente également la stabilité du système biologique en réduisant des problèmes des surcharges organiques et des charges toxiques, et en fournissant un âge de boue plus long pour les bactéries nitrifiantes (Sriwiryarat et al. 2005)

Des études ont été faites sur les effets des types de supports, des types d'effluent et des conditions opératoires sur l'élimination du carbone et de l'azote en boues activées : charge massique, charge volumique en azote, temps de séjour hydraulique (TRH), âge de boue..., et la performance de nitrification et dénitrification dans les zones aérobies et anoxies dans des systèmes à l'échelle pilote et réel.

3.3. Supports bactériens

Deux catégories de supports sont disponibles pour le traitement des eaux usées urbaines et industrielles.

3.3.1. Les cultures fixées sur supports grossiers

Les procédés d'épuration par cultures fixées sur supports grossiers sont principalement représentés par les lits bactériens et disques biologiques.

Les disques biologiques ont été utilisés comme un support de biofilm intégré et ont été évalués par exemple par Kim *et al.*, (1999) en Corée, et Su et Ouyang (1996) à Taiwan, ces derniers ont appliqué des disques biologiques entièrement submergés dans les réacteurs anaérobies et anoxies, et partiellement submergé dans les réacteurs aérobies. Ils ont rapporté un grand taux d'efficacité de l'élimination de l'azote et du phosphore en utilisant ce procédé.

3.3.2. Les cultures fixées sur supports fins

Beaucoup de types de supports ont été étudiés en vertu de leur capacité d'améliorer les performances de la nitrification et la dénitrification.

Des supports bactériens ont été ajoutés à un système à l'échelle réelle dans des conditions aérobies/anoxies intermittentes afin de traiter la DBO et permettre simultanément la nitrification de l'azote ammoniacal de l'effluent, avec une fraction de volume de supports de 30%. Ce système a obtenu des concentrations en DBO et en azote de 20 et de 15 mg.L⁻¹, respectivement, pour une température ambiante variant de 13-30 °C (Kondo et al. 1992). En Allemagne, la Ringlace, qui est un garnissage plastique en forme d'une pièce spirale, a été installé dans le bassin d'aération de la STEP de Geiselbullach pour améliorer la productivité, les performances de nitrification et la qualité de décantation des boues (Lessel 1993).

L'efficacité du biofilm pour la dénitrification dans les réacteurs anoxies a été évaluée à Delft, (Pays Bas), à l'aide de la mise en oeuvre de garnissages fibreux (Hao et al. 1995).

Au Japon, la comparaison entre un système avec un garnissage en polypropylène intégré dans le réacteur anoxie et l'autre sans garnissage a été conduite à une température de 15 °C. Il est rapporté que l'utilisation du garnissage permet des taux élevés de dénitrification et d'ammonification fournissant une haute efficacité de l'élimination d'azote (Takizawa et al. 1996).

3.4. Composition et structure du biofilm

3.4.1. Définition du biofilm

Le biofilm est un film biologique adhérent à une surface (racines, canalisations, tube digestif, dents). Il est constitué de cellules microbiennes, d'exopolymères, et d'eau. Les exopolymères peuvent représenter 50 à 90% du carbone organique présent dans le biofilm (Nicollella et al. 2000).

Il peut donc être considéré comme un gel de polymères adhérent à l'intérieur duquel se trouve des microorganismes. Il présente une structure poreuse et très adsorbante. Les récentes techniques d'analyses et d'observations ont permis de constater que le biofilm n'est pas un empilement régulier de cellules mais qu'il présente une grande hétérogénéité.

3.4.2. Formation du biofilm

La formation du biofilm est un phénomène complexe se déroulant en plusieurs étapes influencées par des facteurs physico-chimiques et biologiques. Cette formation se déroule en cinq étapes :

- le conditionnement organique de la surface,
- l'adhésion primaire des cellules sur le support,
- une phase de croissance caractérisée par la production de biofilm,
- une phase de stabilisation ou « d'équilibre »,
- le détachement.

3.4.2.1. Phase de latence

Les deux premières étapes constituent la phase de latence ; cette période correspond au temps nécessaire pour la formation de la première couche de cellules fixées.

a. Formation d'une couche organique sur le support :

Elle a lieu quelques minutes après l'exposition de la surface propre à un flux de fluide contenant des microorganismes, des molécules organiques et inorganiques. Un solide immergé dans un liquide acquiert une charge de surface, soit par ionisation de groupes de surface, soit par adsorption d'ions présents dans la phase aqueuse. Une fois chargée, cette surface attire des contre-ions correspondant à des nutriments inorganiques et organiques qui peuvent être utilisés par les bactéries.

Par conséquent, la formation de cette couche électrique est indirectement une source potentielle de nutriments. Cette adsorption conditionne la surface du support pour la fixation des microorganismes (Trulear et al. 1982).

b. Adhésion des cellules à la surface

Cette adhésion se déroule en deux étapes, une première réversible de nature physicochimique qui suit les lois d'adsorption avec des forces attractives et répulsive, suivi d'une seconde irréversible de nature biologique avec la production d'exopolymères cellulaires.

Au cours de la première étape, les cellules se rapprochent de la surface du support par interactions attractives gouvernées par les forces de Van Der Waals et les liaisons chimiques hydrophobes et ioniques. Elles peuvent alors s'y fixer de façon réversible. Ces forces sont liées aux propriétés physico-chimiques des cellules et de la surface du solide (Alves et al. 1999).

La seconde étape fait intervenir la production de polysaccharides secondaires ainsi que d'autres polymères biologiques tels que les protéines. Elle est considérée comme responsable de la fixation irréversible entre les cellules et la surface. La force d'adhésion d'un biofilm suit le même phénomène que la densité et augmente avec la profondeur (Alves et al. 1999).

3.4.2.2. Croissance du biofilm

Une fois fixées, les cellules se développent en micro-colonies et se développent rapidement à la surface du support. La phase de croissance est rapide; elle suit une phase exponentielle avec une consommation du substrat qui augmente jusqu'à une épaisseur critique

du biofilm (épaisseur active) au-delà de laquelle le taux de consommation du substrat n'évolue plus (Lazarova et al. 1995).

La durée de la phase de croissance dépend de la quantité de substrat disponible dans le milieu.

3.4.2.3. Phase d'équilibre

Le biofilm atteint son épaisseur maximale avec une stabilisation de la biomasse fixée lorsque la production de la biomasse est compensée par le détachement (Heijnen et al. 1989). Lorsque les contraintes hydrodynamiques dans le réacteur ne sont pas suffisamment importantes, le biofilm continue sa croissance en épaisseur. L'activité spécifique du biofilm tend à l'abaisser lorsque l'épaisseur du biofilm biologique dépasse une valeur critique (Buffière 1995).

3.4.2.4. Détachement

Bien que le phénomène de détachement soit impliqué dans l'ensemble des processus de la formation du biofilm, il est généralement décrit de façon indépendante et son étude se limite souvent à celle de la phase de stabilisation du biofilm.

Le détachement est le résultat de plusieurs phénomènes (Nicoletta et al. 2000) :

- La consommation des bactéries de la surface du biofilm par les protozoaires.
- La mort cellulaire.
- La perte rapide et massive de biofilm surtout avec des biofilms épais lors de changements environnementaux brutaux comme une forte diminution de la charge ou la présence d'un toxique.
- L'érosion (la perte permanente de petites particules de la surface du biofilm, essentiellement provoquée par les forces de cisaillement).
- L'abrasion (analogue à l'érosion, mais provoquée par les collisions de particules).

Les données expérimentales sur le taux de détachement du biofilm dans les réacteurs à lit fluidisés signalés par Nicoletta *et al.*, (2000) ont montré que le coefficient du taux de détachement spécifique augmente fortement avec l'augmentation de la vitesse l'écoulement.

3.4.3. Facteurs d'influence sur la formation du biofilm

De nombreux facteurs cellulaires, de surface ou environnementaux sont cités dans la littérature comme ayant une influence sur l'adhésion microbienne. Le tableau (3.1) regroupe les différents facteurs mis en évidence par différents auteurs (Annachhatreet al. 1992). La

présence de micro-crevasses et de rugosités permet semble-t-il, de favoriser l'adhésion initiale en protégeant des phénomènes de cisaillement hydraulique.

La température joue un rôle primordial dans le développement du biofilm, puisque pour des températures éloignées de l'optimum, la vitesse de multiplication des cellules est ralentie. Cela se traduit, au niveau du fonctionnement des lits bactériens par des démarrages plus lents et une accumulation importante de biosolides à des températures inférieures à 5°C.

Tableau 3.1 : Facteurs d'influence sur d'adhésion de biofilm

	Influence sur l'adhésion microbienne
Facteurs cellulaires :	
Hydrophobicité	Augmente
Concentration	Augmente
Espèce	Dépendante
Conditions de surface :	
Rugosité	Augmente
Hydrophobicité	Augmente
Surface spécifique	Augmente ou sans effet
Facteurs environnementaux :	
Temps	Augmente
Température	Augmente

Chapitre 4

Les plastiques

4. LES PLASTIQUES

Les plastiques ont, de nos jours, envahi notre vie quotidienne. Des simples matériaux de substitution aux matériaux classiques tels que le verre, le bois, le papier, ... ils ont fini par acquérir leurs propres titres de noblesse pour devenir des outils indispensables de la vie moderne. Il serait tout simplement impossible d'énumérer leurs applications multiples et variées. Ils se retrouvent dans presque toutes les activités industrielles, ce qui n'est pas le cas de la plupart des matériaux traditionnels qui disposent de marchés spécifiques.

Au-delà des atouts majeurs de ces matières (sans danger, hygiéniques, résistantes, durables, légères, isolantes, adaptables), les déchets plastiques sont volumineux par rapport à leur poids léger. Ils prennent donc beaucoup de volume dans les points de collecte et dans les centres d'enfouissement technique. Leur dissémination dans la nature est durable et inesthétique.

Dans ce qui suit nous allons donner quelques définitions sur les plastiques ainsi que les différentes applications de ce matériau en mettant l'accent sur le PVC et les polyéthylènes car ce sont les matériaux utilisés dans notre étude, et les méthodes de traitement des déchets des matières plastiques utilisées à l'heure actuelle.

4.1. Définition

Dans la pratique, le nom de **plastiques** ou **matières plastiques** sont désignés comme étant un ensemble de matières **organiques** (c'est-à-dire dérivées du carbone) naturelles ou synthétiques, possédant la propriété de se ramollir, généralement sous l'influence d'une élévation de température, et pouvant ainsi prendre différentes formes.

4.2. Constitution chimique des plastiques

La très grande majorité des matières plastiques sont fabriquées à partir de produits pétroliers. Ce sont des composés organiques c'est-à-dire essentiellement formées de carbone et d'hydrogène. Les autres éléments sont souvent l'oxygène et l'azote plus rarement le chlore, le soufre, le silicium et le fluor.

Ces différents éléments sont tous des métalloïdes, de faibles poids atomiques (donc légers), mauvais conducteurs de la chaleur et l'électricité

4.3. Identification

On distingue deux grandes familles de plastiques :

4.3.1. Les thermodurcissables :

Ils sont infusibles et ne peuvent donc pas être recyclés sous forme de matière première. Leur valorisation se limite à l'incinération et, de façon très ponctuelle, à une utilisation comme charges dans les résines vierges. Il s'agit des polyesters insaturés, du polyuréthane réticulé et de la bakélite.

Les thermodurcissables représentent 20 % du tonnage des déchets plastiques.

4.3.2. Les thermoplastiques :

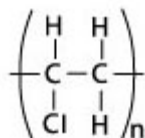
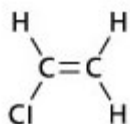
Sous l'action de la chaleur, les thermoplastiques fondent et reprennent leur rigidité en refroidissant. Cette propriété permet de les recycler sous forme de matière première. Ils représentent 80 % du tonnage des déchets plastiques

Il existe différents types de thermoplastiques, essentiellement utilisés dans la fabrication des emballages :

- Le polychlorure de vinyle (PVC),
- le polyéthylène (PEHD et PEBD),
- le polypropylène (PP),
- le polystyrène (PS),
- le polyéthylène téréphtalate (PET)

4.3.2.1. Polychlorure de vinyle (PVC)

Le PVC est l'une des principales matières thermoplastiques avec une très grande variété d'applications, les matériaux essentiels pour le polychlorure de vinyle sont dérivés de l'huile et le sel. Le chlorure de vinyle monomère (VCM) est formé par l'éthylène combinant (obtenu à partir d'huile) avec du chlore (produit à partir de l'électrolyse de l'eau salée). Les molécules VCM sont polymérisées pour former la résine de PVC, à laquelle sont incorporés des additifs appropriés pour faire un composé sur mesure en PVC. Sa formule chimique est C_2H_3Cl . Les principales propriétés du PVC sont regroupées dans le tableau (4.1).



Chlorure de vinyle monomère (VCM)

Polymère de chlorure de vinyle

Tableau 4.1 : Propriétés physiques des PVC

Propriétés physiques:	Valeurs
Résistance à la traction:	2,60 N / mm ²
Résistance aux chocs:	2,0 à 4,5 kJ / m ²
Coefficient de dilatation thermique:	80 x 10 ⁻⁶
Max. Température d'utilisation continue:	60 ° C)
Point de fusion:	130 ° C
Température de transition vitreuse:	81- 98 C °
Densité:	1,38 g / cm ³

La grande diversité des propriétés du PVC permet la fabrication des produits les plus divers ;

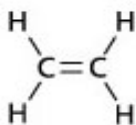
- Le PVC est d'une valeur inestimable pour la santé publique. Il est utilisé dans la fabrication des poches à urine, des cathéters, des blisters pour médicaments, des sacs à liquides de perfusion, des gants chirurgicaux, etc. Les opérations à coeur ouvert seraient pratiquement impossibles sans le PVC: seuls les drains en PVC garantissent l'absence de flexures. Le PVC est la seule matière plastique autorisée par les pharmacopées européennes pour l'emballage du sang ;

- Plus de la moitié de la production européenne de PVC est destinée au secteur de la construction. Cela est dû aux qualités du PVC en matière de résistance aux intempéries. Il résiste aux agressions chimiques, à la corrosion et, par dessus tout, aux chocs et à l'usure ;
- Le PVC est généralement utilisé dans des applications durables comme les châssis de fenêtres, les canalisations d'eau, les gouttières, les tapis des pièces d'eau et des toits, les toiles de soubassements d'étangs, les membranes de toits, les revêtements de sols et la matière isolante pour les câbles et fils électriques. Les châssis en PVC ont une durée de vie supérieure à 40 ans et les canalisations peuvent atteindre 100 ans ;
- Le PVC protège le soubassement des voitures contre l'usure et permet un intérieur plus attrayant et plus confortable. Sa capacité d'absorber les chocs et sa résistance au feu contribuent à la sécurité;
- Certains produits très familiers contiennent également du PVC : les cartes bancaires, les jouets gonflables, les tuyaux d'arrosage et les toiles de couverture étanches;
- Finalement, on retrouve le PVC dans un tas d'articles de bureau, de sport et de loisir.

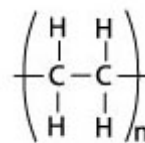
4.3.2.2. Le polyéthylène

Le polyéthylène est de loin le produit le plus populaire des thermoplastiques utilisés dans les produits de consommation, il est créé par la polymérisation de l'éthylène.

La molécule d'éthylène est C_2H_4 ($CH_2 = CH_2$)



Ethylène



Polyéthylène

On distingue deux types de polyéthylène : le Polyéthylène Basse Densité (PEBD) et le Polyéthylène Haute Densité (PEHD)

- ❖ **PEBD (Polyéthylène Basse Densité)** : est défini par un écart de densité de 0,910 à 0,940 g/cm³. Il a un degré élevé de chaînes courtes et longues branches, ce qui signifie que les chaînes ne sont pas emballées dans la structure cristalline. Il en résulte une faible résistance à la traction et la ductilité accrue. Le PEBD est créé par polymérisation radicalaire. C'est des polymères semi-rigides, translucides, très durs, résistants aux intempéries. Ils ont une bonne résistance chimique, une faible absorption d'eau, facilement traitée par la plupart des méthodes, à faible coût.

Tableau 4.2 : Propriétés physiques des PEBD

Propriétés physiques PEBD:	Valeurs
Résistance à la traction:	0,20 à 0,40 N / mm ²
Résistance aux chocs:	pas de rupture
Coefficient de dilatation thermique:	100 à 220 x 10 ⁻⁶
Max. Température d'utilisation continue:	85 ° C
Point de fusion:	110 ° C
Température de transition vitreuse:	-110 ° C
Densité:	0,910 à 0,940 g / cm ³

- ❖ **PEHD (Polyéthylène Haute Densité)** : est défini par une densité supérieure ou égale à 0,941 g/cm³. Le PEHD a un faible degré de ramification et donc caractérisé par de plus fortes forces intermoléculaires et résistance à la traction. Les PEHD peuvent être produits par des catalyseurs de chrome/silice, les catalyseurs Ziegler-Natta ou des catalyseurs métallocènes. L'absence de ramification est assurée par un choix approprié de catalyseur. Le PEHD est flexible, translucide/cireux, résistant aux intempéries, il présente une bonne ténacité à basse température (de -60° C), une bonne résistance chimique, il est facile à traiter par la plupart des méthodes et de faible coût.

Tableau 4.3 : Propriétés physiques des PEHD

Propriétés physiques PEHD:	Valeurs
Résistance à la traction:	0,20 à 0,40 N / mm ²
Résistance aux chocs:	pas de rupture
Coefficient de dilatation thermique:	100 à 220 x 10 ⁻⁶
Max. Température d'utilisation continue:	105 ° C
Point de fusion:	126 ° C
Densité:	0,941 à 0,965 g / cm ³

Tableau 4.4 : Les applications des PEHD et PEBD

Applications traditionnelles	
PEBD	PEHD
Emballage industriel	Bouteille de lait
Adhésiveurs	Bidon d'huile
Emballage alimentaire	Flacons détergents
Emballage des produits hygiéniques	solides et liquides
Isolation câbles d'énergie et de télécommunications	Bidons produits sanitaires
Gainage câbles téléphoniques	Bidons produits chimiques
Articles ménagers	Réservoirs à essence
Bouchons/Couvercles	Fûts/Cuves/Réservoirs
Poignées	Casiers bouteilles
Sacs cabas	Sacs/Poubelles/Palettes
Transport de l'eau	Sachetterie fine
Emballage du lait	Seaux ménage
Revêtement de pipe-line	Jouets
	Planches à voile
	Transport de gaz
	Doublage papier boucherie

Avec toutes ces applications, les plastiques en fin de vie ont une très mauvaise image de marque du point de vue de l'environnement, d'autant plus qu'ils sont très voyants : ce qui fait la qualité de ces matériaux lors de leur utilisation et pose problème lors de leur rejet. Les plastiques, légers, flottant dans l'eau, sont rejetés sur les berges et les plages ; ils résistent à l'humidité, aux agents chimiques, à la biodégradation. Ils sont brillants, de couleurs vives et claires. Le fait que la durée de vie des produits en utilisation est plus courte que la durée de vie effective des matériaux pose également problème. Il est dès lors clair que, pour éviter le gaspillage des ressources naturelles (les matières plastiques étant essentiellement produites à partir de la pétrochimie) et préserver l'environnement, le plastique, comme les autres matériaux, doit être recyclé

A ce jour le recyclage des plastiques, et plus précisément celui des thermoplastiques issus des emballages, participe essentiellement de la grande filière du recyclage matière, c'est à dire que les déchets triés, lavés, broyés et granulés retournent dans la filière de production au stade du mélange ou de la fabrication.

Si une partie des déchets plastiques fait l'objet d'une valorisation énergétique c'est parce qu'ils ont PCI élevé, surtout les PE et PP, mais la communauté scientifique s'accorde pour dire que seules des installations d'incinération dotées de dispositifs de récupération d'énergie et de filtres adaptés pour les gaz et fumées peuvent se prêter à un tel exercice qui ne manque pas de produire des émanations acides (gaz Chlorure d'hydrogène HCl solubilisé en acide chlorhydrique H_3O^+ , Cl^-)

D'autre part une surabondance de déchets plastiques dans un lot de déchets soumis à incinération peut générer des surchauffes qui nuisent non seulement à la pérennité de l'installation mais aussi à l'efficacité des dispositifs de traitement des fumées.

En dehors de l'incinération avec cogénération, les déchets plastiques, thermo formables et thermodurcissables, peuvent intégrer une filière de valorisation énergétique alternative qui consiste soit à produire des huiles soit des gaz combustibles.

Cependant les technologies portables dans ce domaine sont rares ou restent au stade pilote bien que la recherche appliquée se fasse croissante du fait de la raréfaction des énergies fossiles.

4.4. Recyclage des plastiques en Algérie

Le recyclage des plastiques en Algérie n'est pas très développé, mais le peu de plastique recyclé est réutilisé pour des produits qui ne sont pas destinés à l'emballage des produits consommables ou autres. Il est surtout réutilisé pour la fabrication des casiers bouteilles, des sacs poubelles, de palettes, de panneaux de signalisation...etc.

Nous avons choisi la revalorisation de ces déchets en essayant de les utiliser comme supports bactériens dans la dénitrification d'un concentrât d'électrodialyse.

Partie Expérimentale

Chapitre 5

Matériel et Méthodes

Ce travail se propose d'étudier la faisabilité de la dénitrification par cultures fixées d'une eau chargée en nitrate issues d'une unité d'électrodialyse, plus exactement du compartiment concentrât.

Etant donné que l'efficacité de ce procédé dépend du type de support utilisé (caractères physico-chimique et hydrodynamique), nous avons réalisé une étude comparative de la dénitrification sur différents supports en plastiques en vue de leur valorisation.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude comparative de l'influence de la formation du biofilm sur le comportement hydrodynamique des supports.

Dans un second temps, nous avons déterminé et comparé les paramètres d'exploitation du procédé tel que : les conditions de démarrage, la vitesse de passage et la concentration initiale en nitrate appliquée.

Des analyses récentes (tableau 1.2) révèlent la présence des nitrates, mais aussi d'autres ions à savoir les chlorures et les sulfates d'un niveau critique de contamination dans la zone du haut Cheliff et la zone de Mitidja. La concentration des nitrates dans ces eaux atteint parfois une valeur de 200-820 mg/l. Ce qui dépasse largement la valeur fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). C'est pourquoi, nous avons étudié l'influence des chlorures et sulfates sur la cinétique de dénitrification.

5.1. Sélection des bactéries

La sélection d'une flore bactérienne dénitrifiante à partir d'une boue activée prélevée au niveau de la station d'épuration de Tizi Ouzou s'est faite en deux étapes, chaque étape disposant de sa propre installation.

5.1.1. Réacteur semi-continu

Dispositif : le réacteur est composé d'un erlenmeyer de 3 litres, d'un barreau magnétique, d'une plaque d'agitation chauffante et d'un bouchon (figure 5.1).

Fonctionnement : une quantité de boue (environ 1 litre) est mise dans la fiole et complétée avec une alimentation (milieu1) riche en nitrates afin de favoriser le développement de la biomasse dénitrifiante. Le dispositif fonctionne en anoxie à une température de 20°C avec une

agitation modérée pour homogénéiser le milieu. L'alimentation est renouvelée en fonction de la concentration des nitrates et nitrites qui sont dosés régulièrement. Dès que la consommation des nitrates et nitrites effectuée au bout de 14 heures, les boues sont transférées dans un réacteur continu.

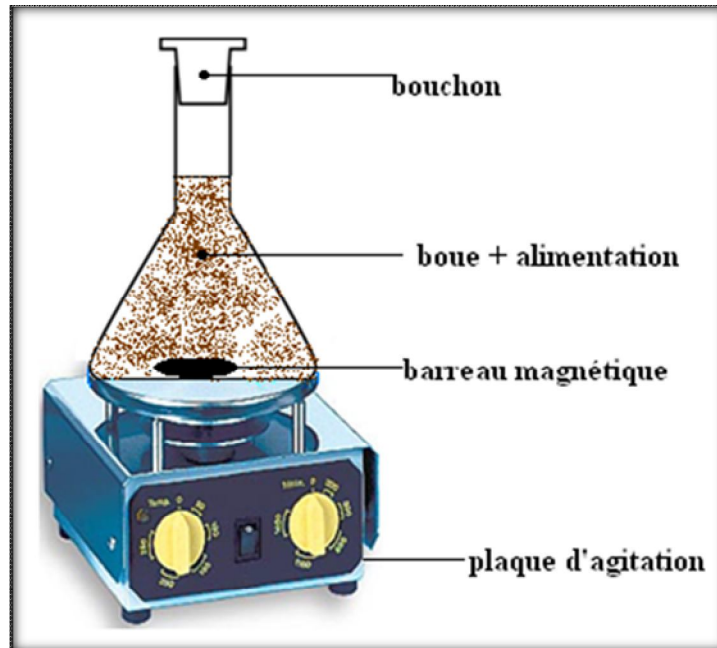


Figure 5.1 : Dispositif du réacteur semi-continu

5.1.2. Réacteur en continu

Dispositif : Le réacteur est composé d'un bassin de boue activée muni d'un agitateur à hélice et relié d'une part à un décanteur et d'autre part à un bassin d'alimentation. Le décanteur est relié à son tour à une pompe péristaltique qui permet le recyclage des boues décantées (figure 5.2).

Fonctionnement : Dans le fonctionnement en continu le réacteur est maintenu à un volume constant et est alimenté par un milieu (milieu 2) contenant tous les substrats nécessaires à la croissance et au maintien de la biomasse dénitrifiante. Les boues récupérées dans le décanteur sont réintroduites dans le réacteur à l'aide d'une pompe péristaltique. Le mélange des boues et de l'alimentation se fait à l'aide de l'agitateur mécanique.

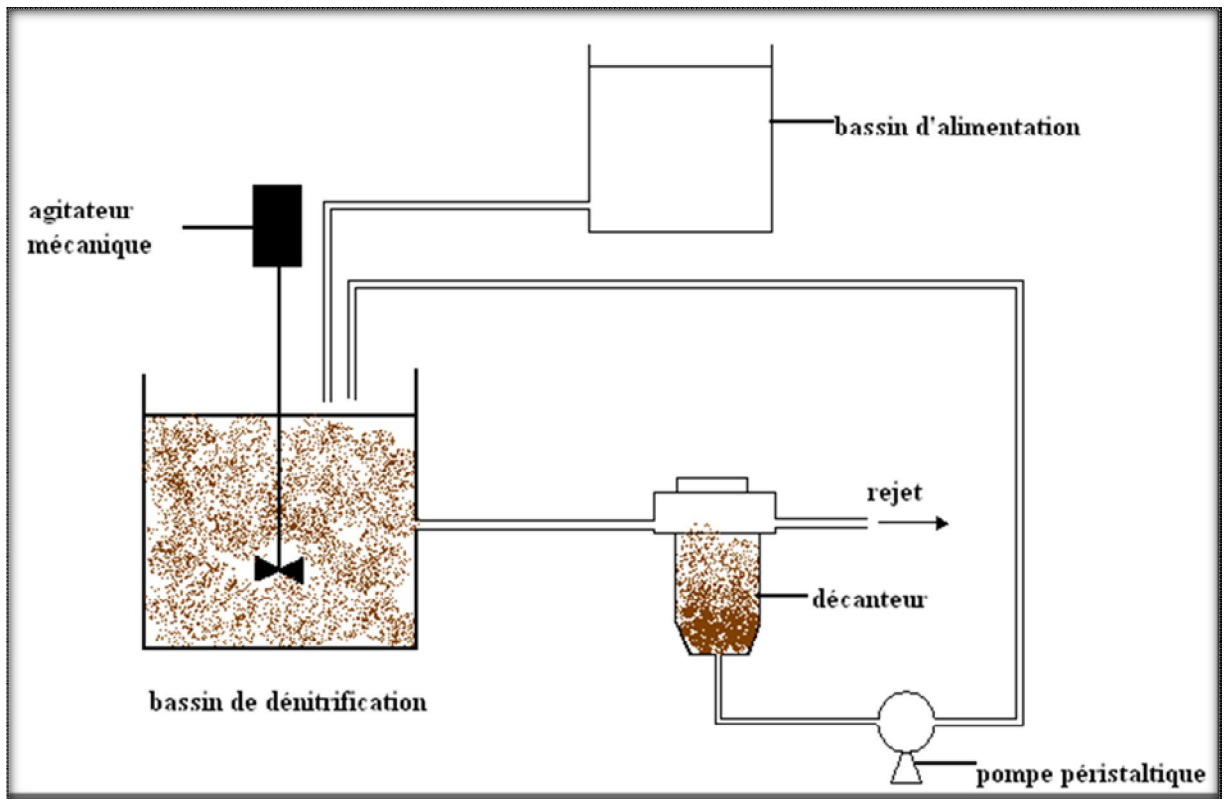


Figure 5.2 : Dispositif du réacteur en continu

Tableau 5.1: Composition de l'alimentation en continu et en discontinu.

Composé	Milieu 1	Milieu 2
KNO_3	2000mg/l \Leftrightarrow 1200mg de NO_3^-	163mg/l \Leftrightarrow 100mg/l de NO_3^-
K_2HPO_4	5,89mg/l \Leftrightarrow 1.05mg/l de P	2,81mg/l \Leftrightarrow 0,5 mg/l de P
FeSO_4	10mg/l	0
MgCl_2	25mg/l	0
Méthanol	2ml/l	2ml/l

5.2. Système de biomasse fixée

5.2.1. Les supports

Quatre types de support ont été utilisés dans cette étude afin de choisir le meilleur rendement au moindre coût. Il s'agit de trois supports plastiques et du charbon actif en grain. Le charbon actif en grain a été introduit dans cette étude pour pouvoir faire la comparaison avec les autres supports dans les mêmes conditions opératoires.

Les caractéristiques des trois supports en plastique sont regroupées dans le tableau 5.2 et une observation au microscope à balayage des différents supports est présentée dans les figures (5.3, 5.4, 5.5 et 5.6).

4.2.1.a. Nature :

La rugosité est désignée par tous les auteurs comme le point le plus favorable à un support pour la rétention de biomasse (Fox et al. 1990, Kida et al. 1990, Lauwers et al. 1990, Verrier et al. 1988, Heijnen et al. 1993, van Loodsdrecht et Heijnen 1992, Gjaltema et al. 1997).

Les supports qui possèdent des surfaces avec des angles très aigus présentent des taux d'abrasion trop élevés, défavorables à la colonisation bactérienne.

Les supports en plastique dont nous disposons présentent une surface assez rugueuse, et le support S1 présente quant à lui des angles aigus.

4.2.1.b. Composition chimique

La composition chimique des différents supports (PVC, PEHD, PEBD) indique qu'ils ne contiennent pas de composés pouvant être libérés et interférer avec le milieu à traiter. Ils possèdent une bonne résistance mécanique permettant de résister à l'abrasion due aux chocs entre particules ou contre les parois du réacteur.

Tableau 5.2 : Caractéristiques des trois supports plastiques.

Supports → Caractéristiques ↓	S1 (PEHD)	S2 (PVC)	S3 (PEBD)
Aspect	Petits rectangles lisses de tailles irrégulières	Petits rectangles lisses de tailles et irrégulières	Petits morceaux sphériques et rugueux de tailles irrégulières
Couleur	Bleu	Noir	Blanc
Densité apparente (g/cm ³)	0.96	0.51- 0.59	0.92
Indice de fonte (g/10min)	8.00	–	0.33
Température de cassure (°C)	< -75	–	–
Masse totale (g)	88.89	122.02	64.83
Surface spécifique (m ² /g)	56.88	29.89	41.69
Volume des pores (cm ³ /g)	0	0	0

Tableau 5.3 : Caractéristiques du charbon actif en grain S4.

caractéristiques	valeurs
Humidité (%)	1.59 ± 0.2
Cendre (%)	2.55 ± 0.1
Porosité (%)	0.258 ± 0.013
Densité réelle (g/cm ³)	1.314 ± 0.003
Densité apparente (g/cm ³)	0.441 ± 0.009
Volume poreux total (cm ³ /g)	1.73 ± 0.003
Surface spécifique (m ² /g)	1097.28 ± 30
Masse totale (g)	86.4
Volume des pores (cm ³ /g)	0.27

4.2.1.c. Observation microscopique

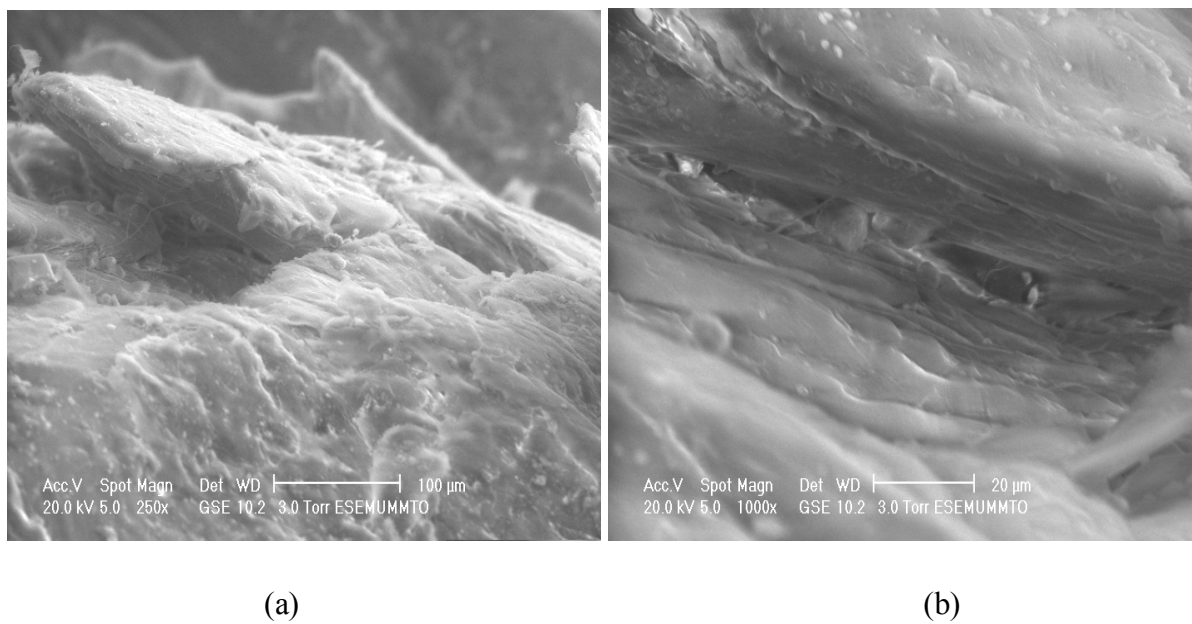


Figure 5.3: observation par MEB du support S1 vierge à 100µm (a) et 20µm (b).

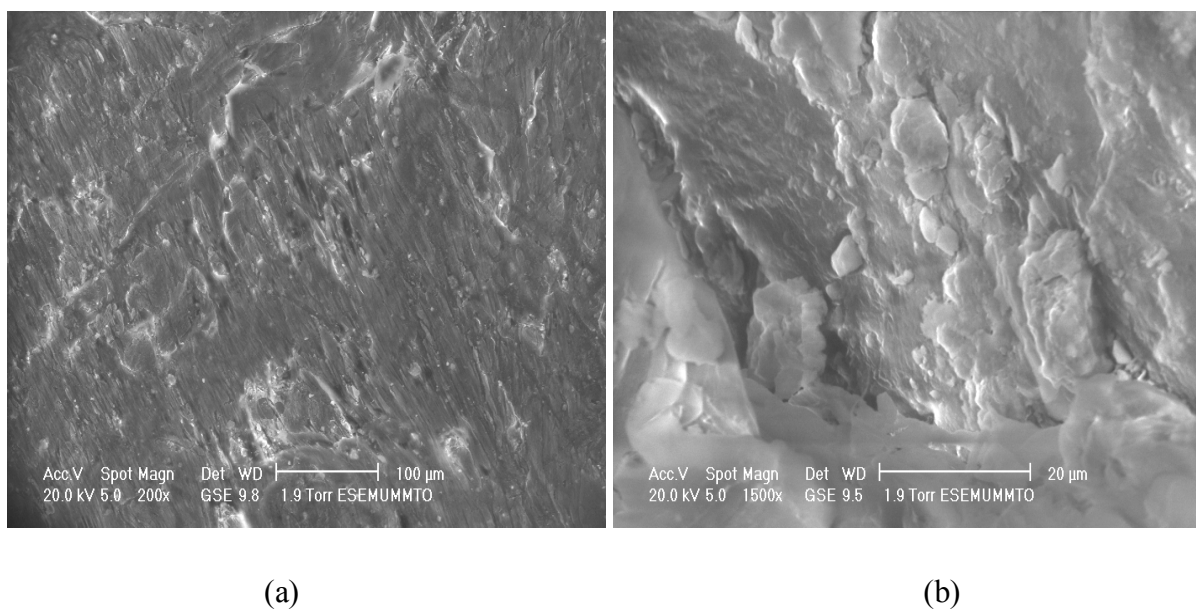


Figure 5.4 : observation par MEB du support S2 vierge à 100µm (a) et 20µm (b).

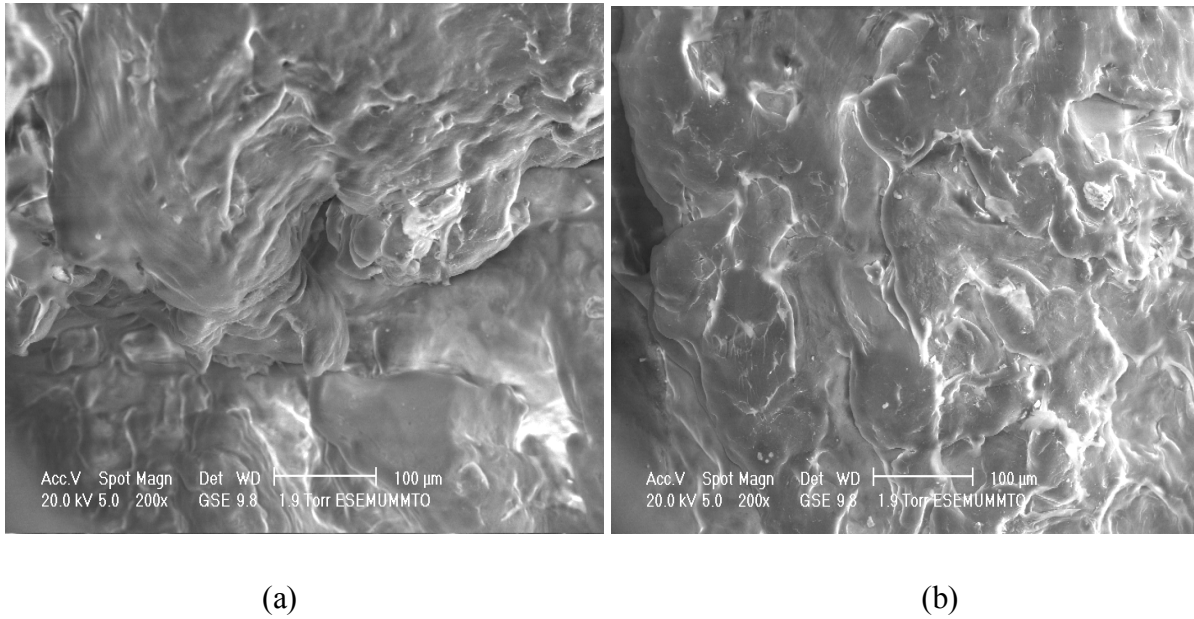


Figure 5.5 : observation par MEB du support S3 vierge à 100µm (a) et 100µm (b).

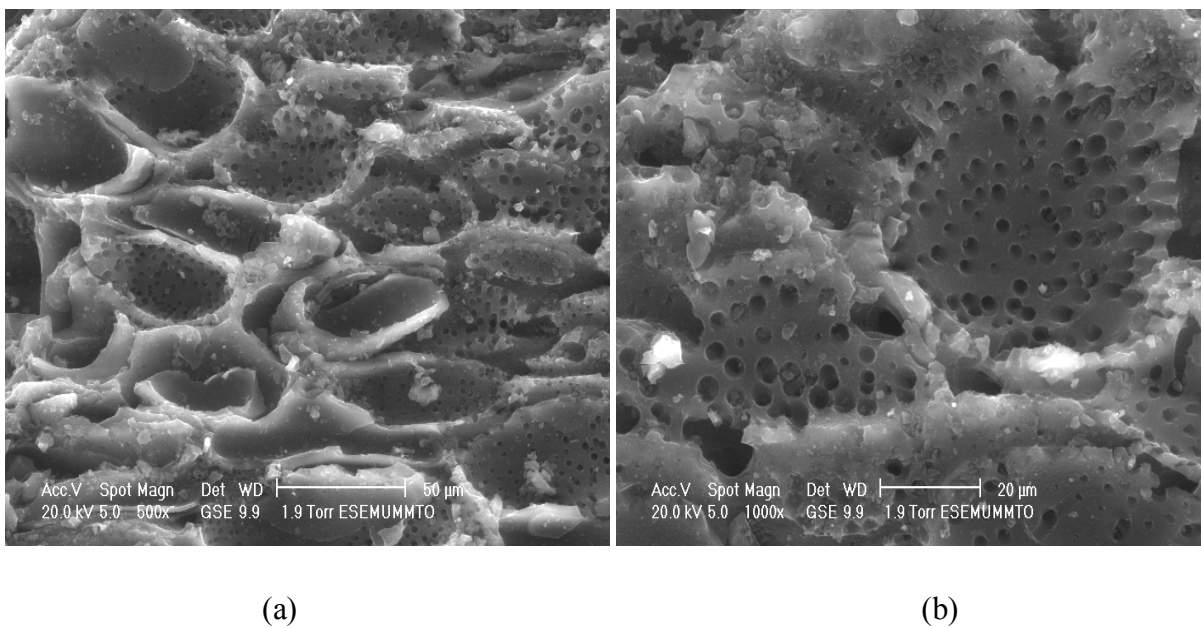


Figure 5.6 : observation par MEB du support S4 vierge à 50µm (a) et 20µm (b).

L'observation microscopique des quatre supports a permis de mettre en évidence que le support S4 est très poreux par rapport aux autres. Le support S3 a une surface rugueuse contrairement à celle de S2 et S1 qui présentent des surfaces lisses (figures 5.3, 5.4, 5.5 et 5.6).

5.2.2. *Les colonnes*

Les quatre colonnes sont identiques. La colonne est un tube en plastique de surface lisse (intérieur et extérieur), de hauteur de 100 cm, chaque colonne est remplie d'un support. Le diamètre interne de la colonne est de 1,5 cm, et le volume utile du réacteur est de $235,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

La colonne est équipée de 10 points de prélèvement à 10cm d'intervalle y compris la sortie. Les quatre colonnes garnies des différents supports sont reliées à une pompe péristaltique elle-même reliée à un bac d'alimentation contenant l'eau à traiter. L'effluent est envoyé en flux ascendant vers les colonnes avec une même vitesse (figure 5.7).

5.2.3. *Ensemencement du réacteur*

L'inoculation du réacteur a été réalisée par passage en circuit fermé d'une solution contenant des boues sélectionnées représentant 2% du volume de réacteur. La vitesse d'alimentation est faible car elle doit permettre une bonne colonisation des supports par les bactéries.

Une fois que la quantité des nitrates à la sortie du réacteur atteint les normes au bout de 10 heures, on estime que le biofilm s'est développé et que le réacteur est apte à fonctionner en mode continu.

5.2.4. *L'alimentation*

L'alimentation des quatre colonnes de dénitrification est la même nous avons choisi le méthanol comme source de carbone car selon les travaux de Gometz et al. 2000 et Welander et al. 1998 les alcools sont les plus appropriés en tant que source de carbone pour la dénitrification par biomasse fixée.

Nous avons choisi le ratio C/N= 0.86 d'après les études de Koren et al. 2000, Welander et al. 1998 et Peter van der Hoek et al. 1988 qui démontrent qu'une source de carbone ajouté dans des proportions appropriées afin de prévenir la réduction des sulfates et limiter le processus à la dénitrification est la meilleure alternative.

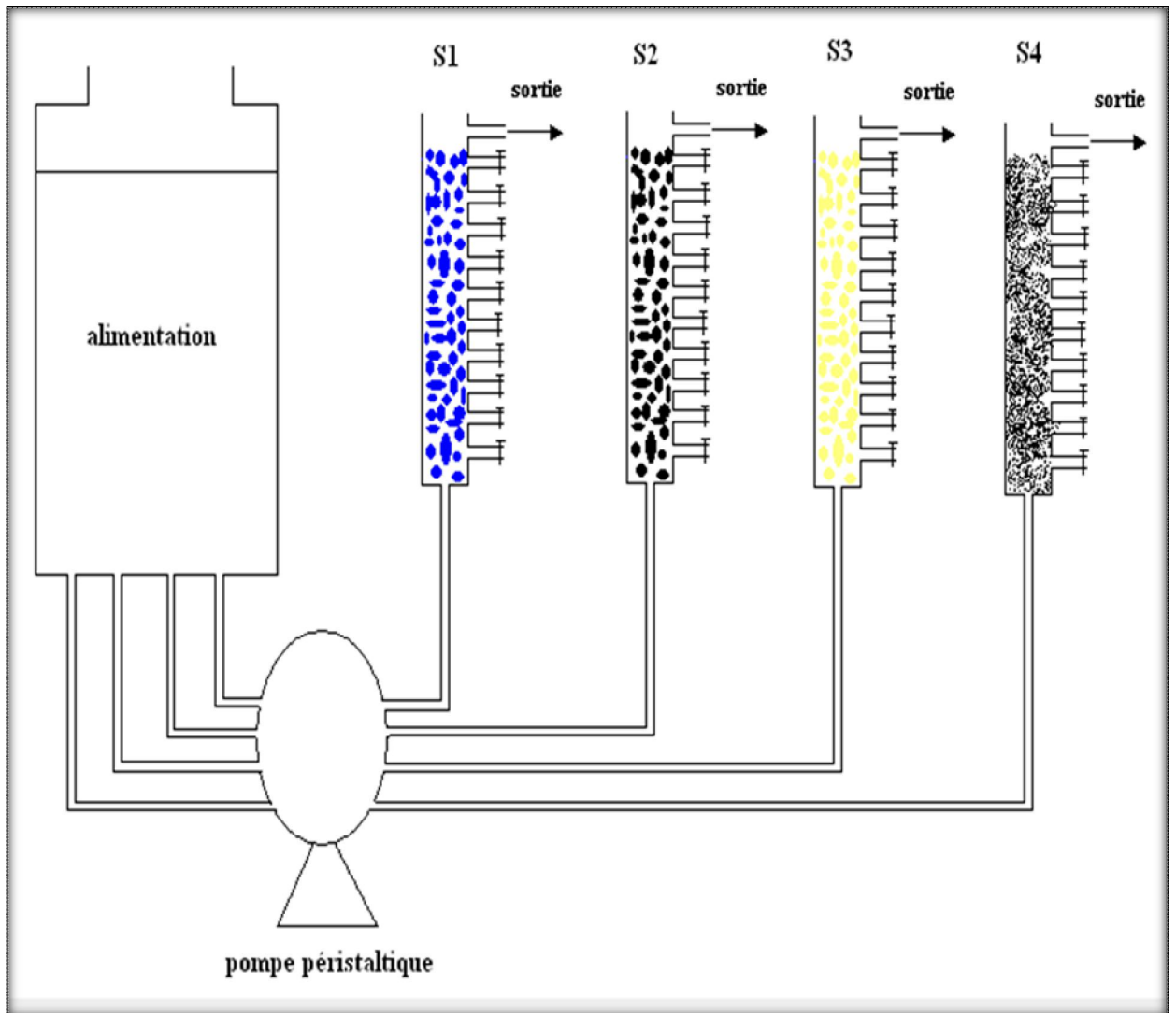


Figure 5.7 : Dispositif expérimental.

5.3. Influence des ions chlorures et sulfates

L'influence des ions chlorures et sulfates sur la dénitrification biologique a été effectuée dans le réacteur continu. La concentration des sulfates a été variée de 150mg/l à 5000mg/l et celle des chlorures de 200mg/l à 5000mg/l.

L'alimentation pour les deux cas est composée de 100mg/l de nitrates et 2ml/l de méthanol comme source de carbone.

5.4. Les méthodes d'analyse physico-chimique

Les dosages des nitrites, nitrates, ions chlorures et sulfates ont été effectués selon les normes citées ci dessous et résumées en annexe.

- Les nitrates : méthode du réactif sulfophénique (Norme AFNOR NF 90 012).
- Les nitrites : méthode au réactif de diazotation (Norme AFNOR NF 90 013).
- Les chlorures : méthode de MOHR (Norme AFNOR NF 90 013).
- Les sulfates : méthode turbidimétrique.

Chapitre 6

Résultats et Discussion

6. RESULTATS ET DISCUSSION

6.1. Optimisation de paramètres de dénitrification

6.1.1. Relation entre vitesse de passage et TRH :

Il est très important de déterminer le temps de rétention hydraulique (TRH) de chaque réacteur car la performance de dénitrification est associée à ce dernier. Mais étant donné que nous avons quatre supports à étudier et cinq vitesses de passage, soit quatre TRH différents pour chaque vitesse, nous avons choisi de travailler avec les vitesses de passage pour alléger les représentations graphiques.

Néanmoins les tableaux 6.1 et 6.2 représentent les TRH de chaque support à différentes vitesses de passage avant et après colonisation.

Tableau 6.1 : TRH de chaque support à différentes vitesses avant colonisation.

support Vitesse	TRH de S1 (min)	TRH de S2 (min)	TRH de S3 (min)	TRH de S4 (min)
0.3 m/h	84	81	109	77
0.45 m/h	78.5	80	87	68
0.60 m/h	54	51.5	59.5	40
0.80 m/h	35.5	31	40	27
1.00 m/h	32.5	33	37.5	29.5

Tableau 6.2: TRH de chaque support à différentes vitesses après colonisation.

support Vitesse	TRH de S1 (min)	TRH de S2 (min)	TRH de S3 (min)	TRH de S4 (min)
0.3 m/h	210	70	110	50
0.45 m/h	80	50	65	40
0.60 m/h	65	25	35	30
0.80 m/h	55	20	25	20
1.00 m/h	35	15	20	10

6.1.2. Influence de la vitesse de passage

Etant donné que la vitesse de passage de l'effluent dans la colonne est un paramètre important pour la dénitrification biologique sur lit fixé, nous avons choisi de faire passer une solution de nitrates de 100mg/l à différentes vitesses (0.3m/h, 0.45m/h, 0.6m/h, 0.8m/h et 1m/h), correspondant à des débits d'alimentation de 0,8 ml/min, 1,3 ml/min, 1,8 ml/min, 2,4 ml/min et 3 ml/min respectivement.

Après l'obtention d'un premier régime permanent, nous augmentons par palier successif, la vitesse du liquide dans le réacteur. Pour chaque modification, nous suivons l'évolution des différents paramètres : nitrate, nitrite et pH.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures (6.1a, 6.1b à 6.5a, 6.5b).

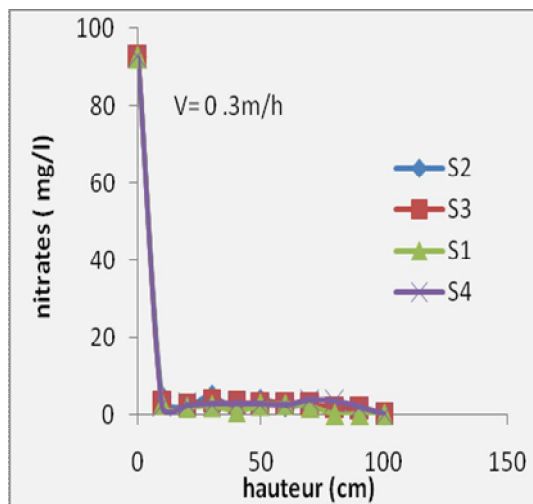


Fig.6.1a

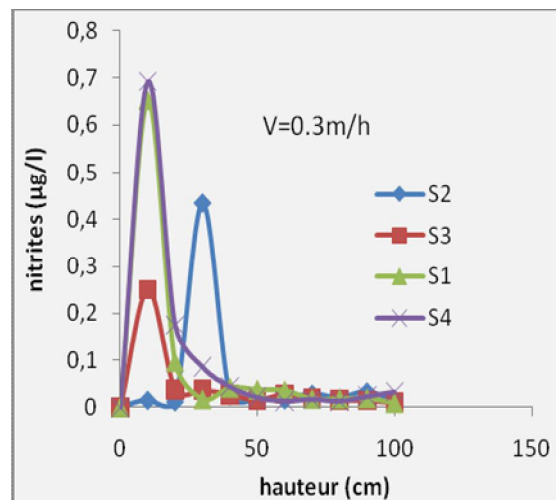


fig. 6.1b

Figures 6.1a et 6.1b : Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. $C_0=100\text{mg/l}$; $V=0,3\text{m/h}$.

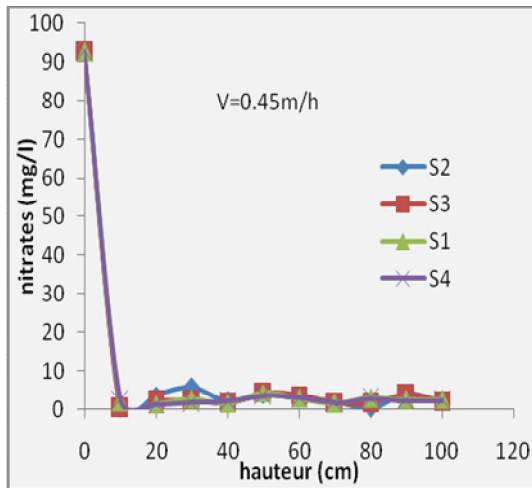


Fig. 6.2a

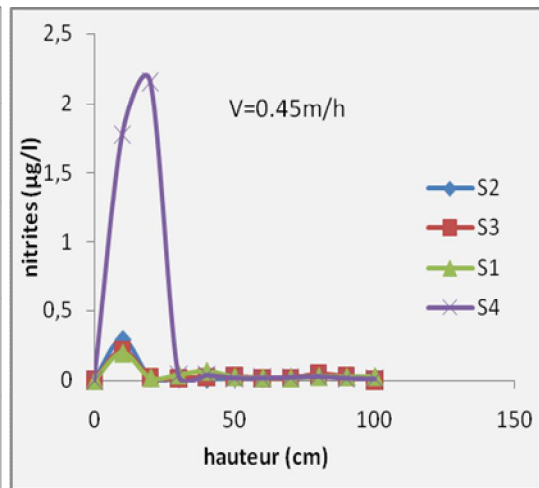


fig. 6.2b

Figures 6.2a et 6.2b : Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. $C_0=100\text{mg/l}$; $V=0,45\text{m/h}$.

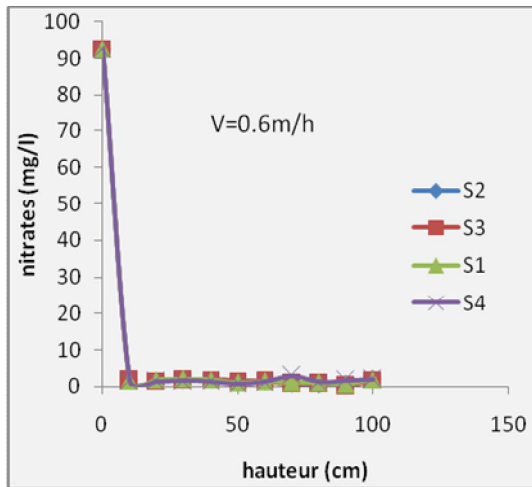


Fig. 6.3a

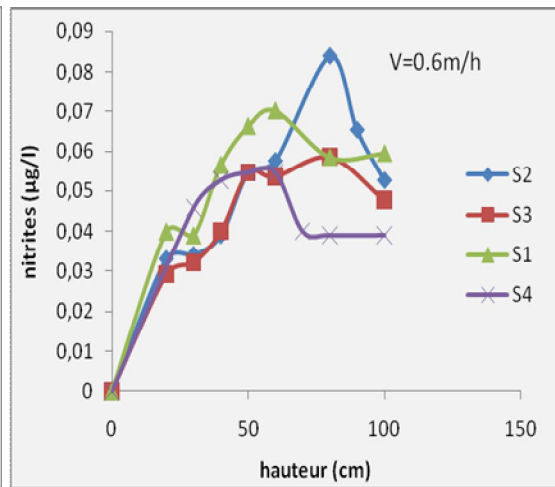


fig. 6.3b

Figures 6.3a et 6.3b : Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. $C_0=100\text{mg/l}$; $V=0,6\text{m/h}$.

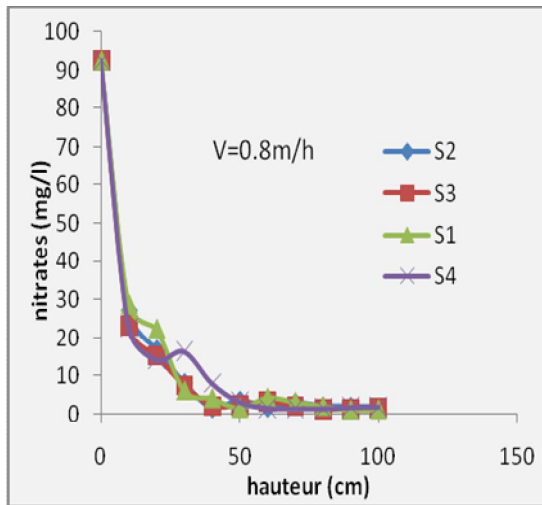


Fig. 6.4a

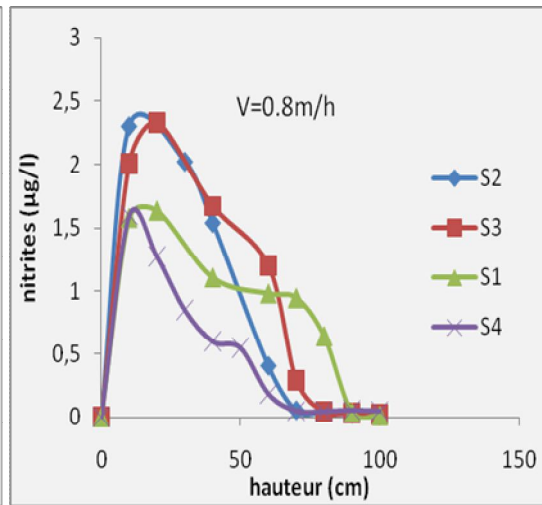


fig. 6.4b

Figures 6.4a et 6.4b : Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. $C_0=100\text{mg/l}$; $V=0,8\text{m/h}$.

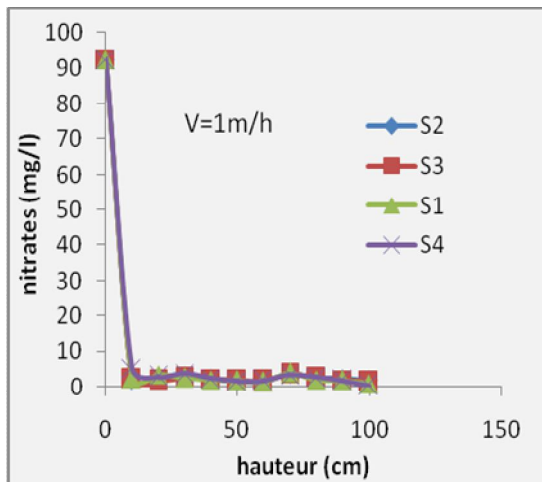


Fig. 6.5a

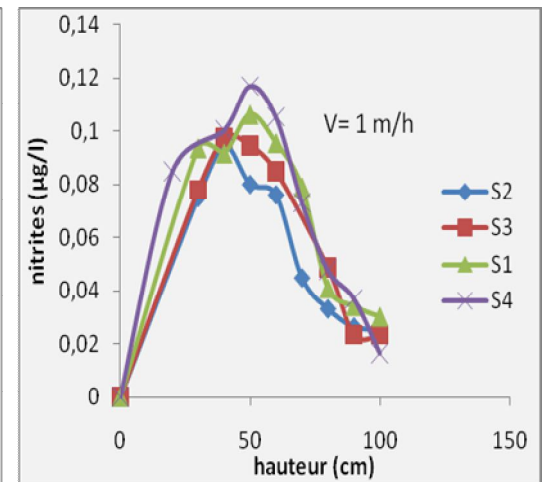


fig. 6.5b

Figures 6.5a et 6.5b : Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. $C_0=100\text{mg/l}$; $V=1\text{m/h}$.

Discussion

Nitrates :

Les profils représentés sur les figures (6.1a à 6.5a) montrent que l'élimination des nitrates à la sortie des quatre colonnes est totale et s'effectue en deux étapes :

Première étape : dans les 10 premiers centimètres de la colonne environ 90% des nitrates sont éliminés d'une manière rapide, ce qui a été mentionné également par Kesseru et al. (2003).

Deuxième étape : c'est une étape plus au moins lente qui se prolonge jusqu'à 40 à 50cm de la colonne où l'élimination des nitrates est complète.

Ce type de profil d'azote nitrique s'explique par le mouvement ascendant de l'effluent qui provoque une répartition bactérienne plus importante en bas de la colonne (Martin, 1979).

En effet, quand l'eau à traiter passe à travers la colonne, les bactéries aéro-anaérobies facultatives consomment l'oxygène de l'eau en premier puis le nitrate. Donc l'excès du substrat carboné permet l'élimination rapide de l'oxygène et une élimination efficace des nitrates. Le nitrate peut diffuser à l'intérieur des couches profondes du biofilm et être transformé dans des zones anoxiques malgré la présence d'oxygène (Copland, 2002 ; Bougard, 2004).

De l'examen de ces premiers résultats, il ressort que le réacteur présente une efficacité constante quel que soit la vitesse de percolation, l'activité s'améliorant même avec le temps.

En effet, la vitesse de passage n'a pas affecté de façon considérable l'allure des courbes d'élimination des nitrates puisque toutes les vitesses utilisées nous ont permis d'avoir des concentrations de nitrate à la sortie inférieures à la norme.

Nitrites :

Les profils représentés dans les figures (6.1b à 6.5b) montrent que la concentration des nitrites à la sortie des quatre colonnes est inférieure à la norme (0,1mg/l). Ces profils sont caractérisés par un pic qui apparaît entre 10 et 30 cm pour les faibles vitesses et entre 20 et 70 cm pour des vitesses plus importantes.

Ceci est expliqué par le fait que les nitrites représentent l'étape intermédiaire de la réduction des nitrates en azote gazeux selon la relation :



La concentration des nitrites à la sortie de la colonne dépend de la hauteur de cette dernière. Plus la vitesse est élevée, plus nous avons des nitrites à la sortie. Ceci est inhérent au temps de contact qui demeure insuffisant pour éliminer tous les nitrites. A de faibles vitesses (0,3m/h et 0,45m/h), on obtient des valeurs de nitrites très proches du zéro. Par contre, pour des vitesses supérieures ou égales à 0,6m/h, nous obtenons des valeurs de nitrites non négligeables mais inférieure à la norme (0,1 mg/l).

Supports :

Les figures (6.1a et 6.1b) montrent une élimination totale des nitrates et nitrites pour tous les supports. Mais la production importante des nitrites pour les supports S1 et S4 est dû au développement excessif du biofilm du fait de leurs grandes surfaces spécifiques, et cette importante production de biomasse est liée à la faible vitesse (0.3m/h) sous laquelle travaillent les réacteurs.

Les figures (6.2a et 6.2b) représentent le profil des nitrates et nitrites à 0.45m/h, Nous remarquons déjà une légère amélioration quant à la production des nitrites où se produit une élimination totale des nitrites à 30cm de la colonne pour les quatre supports avec un pic très important pour le support S4. Il semblerait que les bactéries s'adaptent facilement sur les supports plastiques non poreux parce qu'une grande rétention de biomasse engendre des problèmes de diffusion des éléments nutritifs, (García-Calderón 1997).

A 0.6m/h l'élimination des nitrates est totale, avec une production des nitrites qui reste inférieure à la norme. Nous noterons aussi que les plus faibles valeurs des nitrates sont observées dans les colonnes garnies des supports S3 et S4.

Aux fortes vitesses (0.8 et 1m/h) toutes les courbes ont la même allure, la réduction des nitrites est lente pour les quatre supports mais elle est totale à la même hauteur de colonne.

En conclusion nous pouvons dire que l'étude de l'influence du paramètre vitesse de passage nous a permis de signaler que :

- Les meilleurs rendements de dénitrification sont obtenus avec les faibles vitesses (0,3m/h et 0,45m/h) pour les quatre supports surtout par rapport aux nitrites (concentrations nulles).
- Le rendement de dénitrification est à 100% pour toutes les vitesses étudiées ce qui nous a conduit à comparer la concentration des nitrites à la sortie des colonnes mais tant que la concentration de ces derniers est inférieure à la norme nous pouvons choisir une vitesse élevée puisqu'elle n'influe pas sur le comportement des bactéries.
- Aux faibles vitesses les colonnes se colmatent facilement, plus particulièrement celle du CAG, probablement due à la croissance du biofilm.

6.1.3. Influence du pH

L'évolution du pH en fonction de la hauteur (Figure 6.6) montre une augmentation de celui-ci du à l'alcalinité du milieu lors de l'apparition des nitrites. Lors de la disparition de ces derniers, une diminution du pH est observée à la sortie de la colonne. Ceci est expliqué par le fait que la dénitrification hétérotrophe fait augmenter le pH (Bougard 2004). En effet, la dénitrification tend à diminuer le pH et la dénitrification le fait augmenter (Nuttall et al. 2003).

Cependant, il est à signaler que toutes ces fluctuations se situent dans une gamme de pH de [6-8] qui est une gamme optimale de la réduction des nitrates (Gaid 1981). Donc nous n'avons pas eu à intervenir sur ce paramètre.

Il est à signaler aussi que le pH initial est de 7.3 et il augmente dans le réacteur du fait que nous avons utilisé le méthanol comme source de carbone, et ce dernier a tendance à augmenter le pH car il libère des ions OH⁻.(Gerardi 2002)

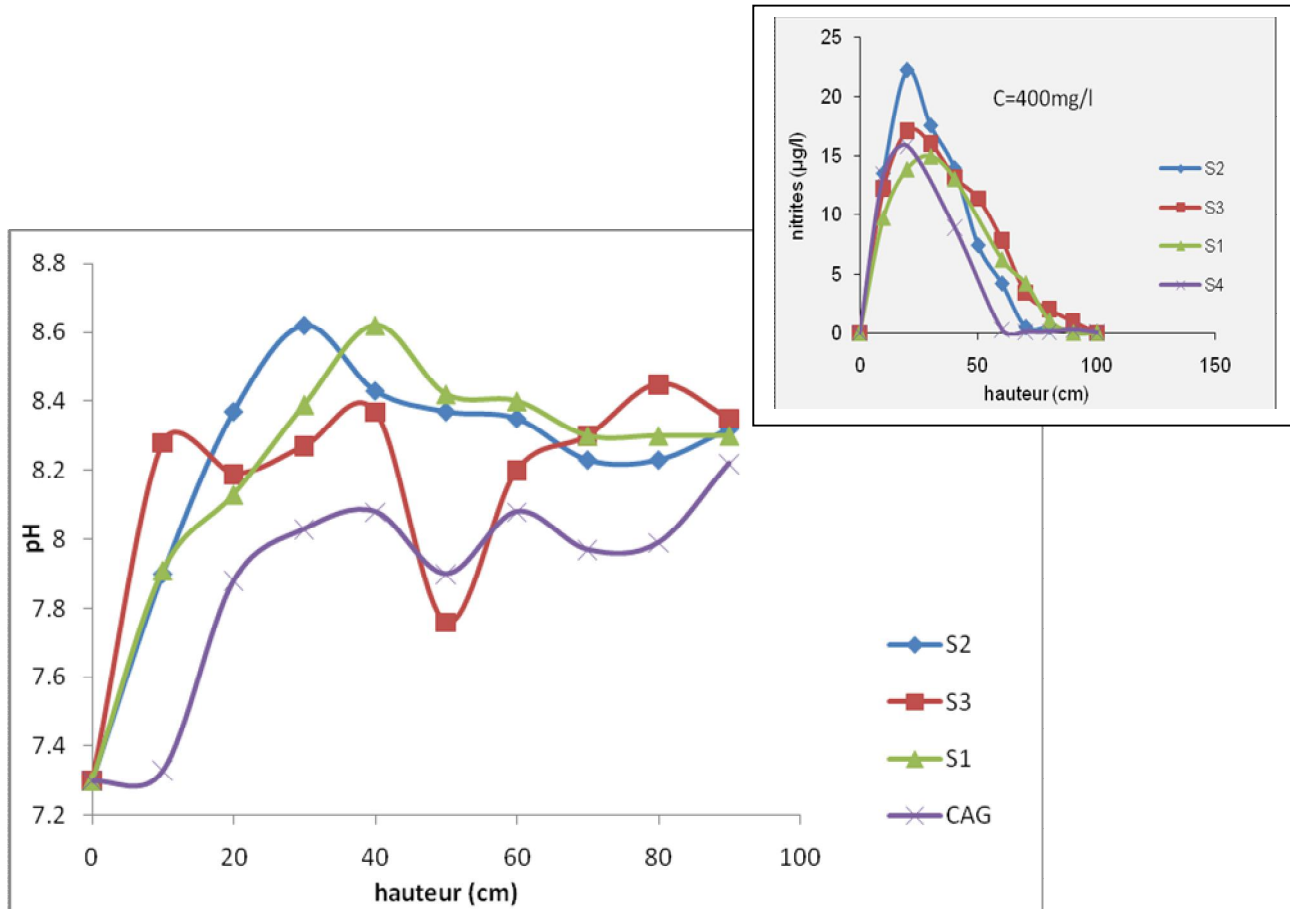
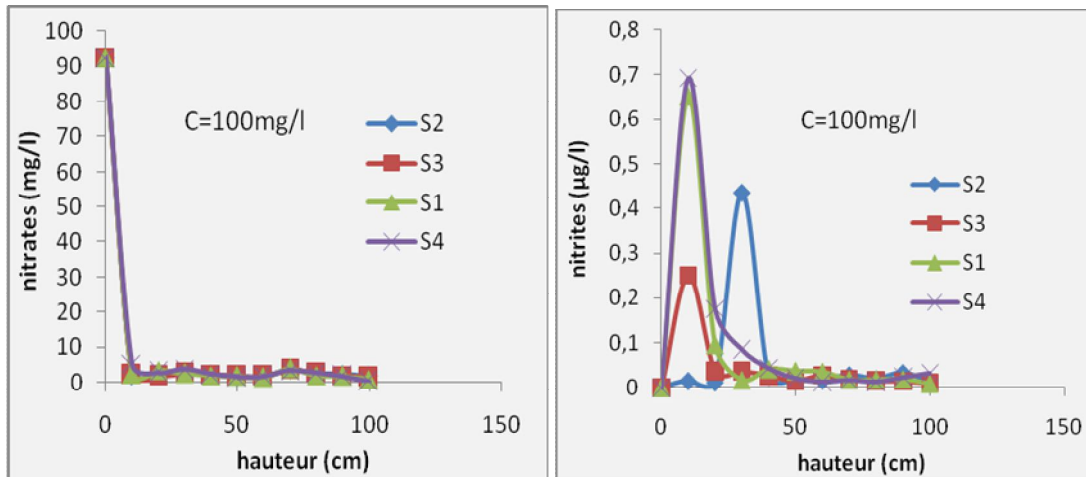


Figure 6.6: Evolution du pH en fonction de la hauteur de la colonne. $V=1\text{m/h}$ et ; $C_0 = 400\text{mg/l}$

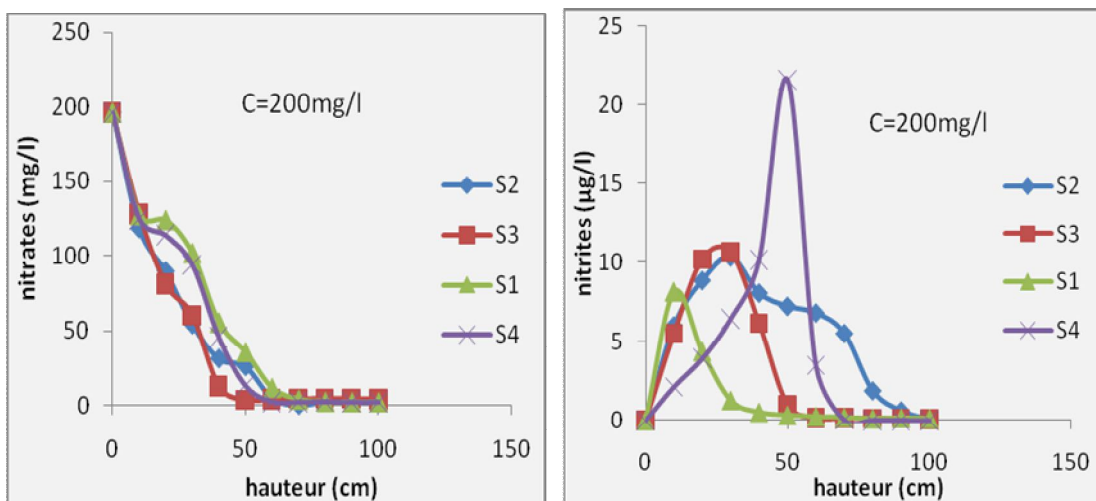
6.1.4. Influence de la concentration initiale des nitrates

Notre travail consiste à traiter une eau fortement chargée en nitrates issue du compartiment concentrât d'une unité d'électrodialyse. Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale sur le processus de dénitrification le long de la colonne, nous avons utilisé des solutions de 100mg/l, 200mg/l, 400mg/l et 600mg/l avec une vitesse de passage de 1m/h.

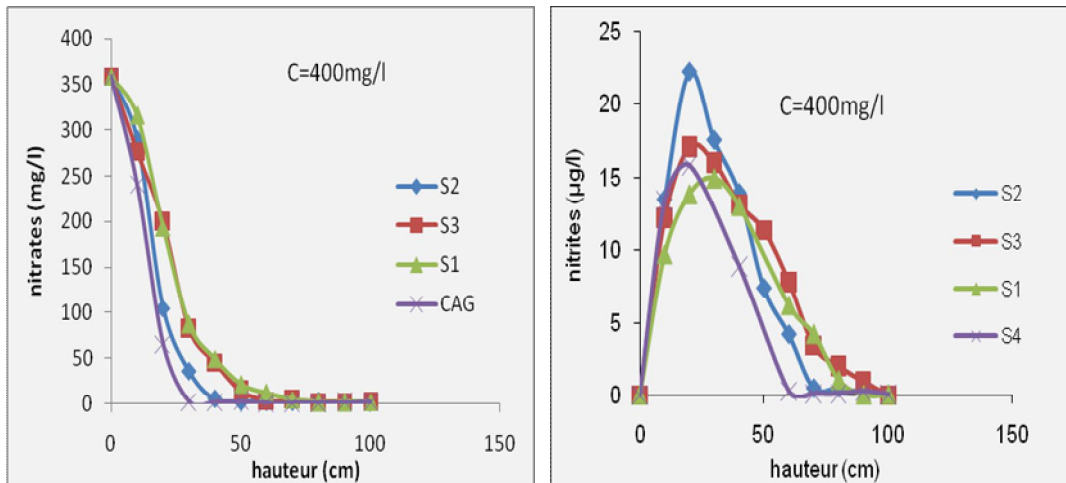
Les résultats obtenus sont représentés dans les figures (6.7a, 6.7b à 6.10a, 6.10b).



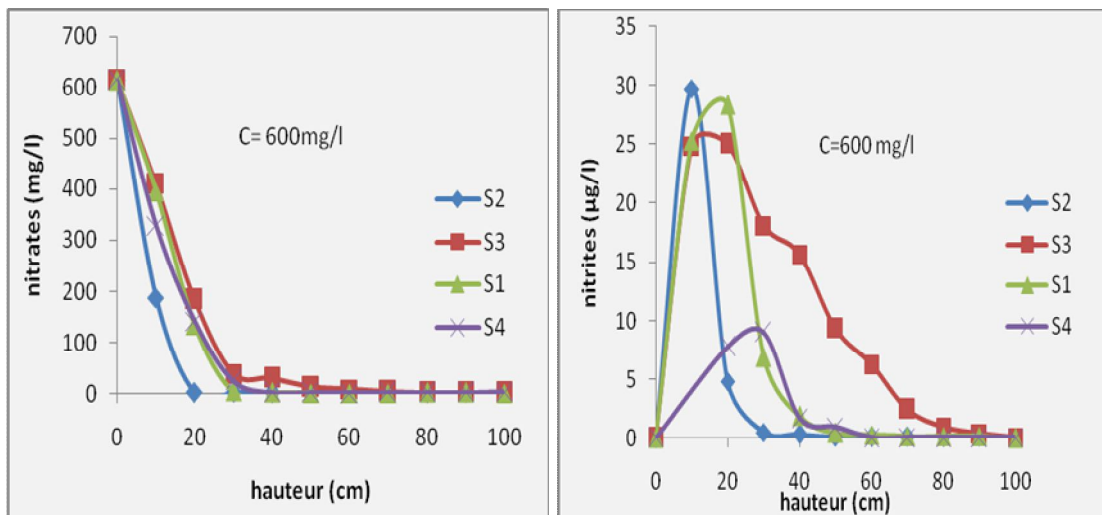
Figures 6.7a et 6.7b : Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. $V=1\text{m/h}$; $C_0=100\text{mg/l}$.



Figures 6.8a et 6.8b : Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. $V=1\text{m/h}$; $C_0=200\text{mg/l}$.



Figures 6.9a et 6.9b : Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. $V= 1\text{m/h}$; $C_0= 400\text{mg/l}$.



Figures 6.10a et 6.10b : Evolution des nitrates (a) et nitrites (b) pour les différents supports. $V= 1\text{m/h}$; $C_0= 600\text{mg/l}$.

Discussion

Nitrates :

Les résultats représentés sur les Figures (6.7a à 6.10a) montrent que les nitrates décroissent d'une manière exponentielle (Guy Martin 1979), plus de la moitié de la charge est éliminée dans les premiers 30 cm. Cependant, nous remarquons que

plus la concentration est élevée, plus l'élimination totale des nitrates se prolonge le long de la colonne. La figure 6.10a montre clairement ce phénomène où la concentration initiale est de 600mg/l et l'élimination totale des nitrates s'effectue à 60cm de la colonne. Dans la figure 6.7a l'élimination totale des nitrates se fait dans les 10 premiers centimètres pour une concentration initiale de 100mg/l.

Nous remarquons aussi que l'allure des courbes pour chaque concentration initiale est la même pour les quatre supports ce qui nous conduit à étudier l'élimination des nitrites pour pouvoir comparer entre les supports.

Nitrites :

Les profils des nitrites représentés dans les figures (6.7b à 6.10b) sont caractérisés par l'apparition d'un pic d'autant plus important aux fortes concentrations initiales, il passe de 0.12mg/l de nitrites pour une concentration $C_0= 100\text{mg/l}$ à 30mg/l de nitrites pour $C_0= 600\text{mg/l}$. Il est à noter que ces valeurs restent toujours inférieures aux valeurs préconisées par la législation.

Le support S2 présente un pic plus important avec une élimination lente.

Pour le support S3, l'élimination des nitrites est rapide aux faibles concentrations de nitrates et lente pour les concentrations 400 et 600mg/l.

En conclusion nous pouvons dire que :

L'allure des courbes montre une bonne dénitrification pour les quatre supports (élimination des nitrates et nitrites à la sortie des colonnes) ce qui nous permet de travailler avec des concentrations initiales de nitrates plus importantes, et voir la limite de cette concentration.

La vitesse de passage de 1 m/h donne de bons rendements pour tous les supports avec une concentration initiale élevée. Le support S3 présente une performance proche de celle du CAG, ce qui a été observé au laboratoire du fait que 24 heures après augmentation de la concentration initiale des nitrates la teneur des nitrites et nitrates à la sortie des colonnes garnies des S3 et S4 est inférieur a la norme. Par contre pour les deux autres supports il fallait attendre 24 heures de plus.

6.2. Influence de la formation du biofilm

Le traçage des supports vierges en régime permanent a été effectué dans le but de déterminer le temps de séjour de chaque réacteur et de voir l'influence du biofilm sur les caractéristiques des supports après colonisation.

Après établissement du régime permanent, on injecte 5ml du traceur (une solution de 100g/l de NaCl).

Le temps de séjour peut être calculé théoriquement par la formule suivante :

$$T_s = V/Q$$

Avec : V= le volume d'eau dans le réacteur.

Q= le débit d'alimentation du réacteur.

Les résultats du traçage des quatre supports vierges sont représentés dans la figure 6.11. Ils montrent que le temps de séjour du support S2 est nettement inférieur à celui du CAG et du support S1, et celui du support S3 est légèrement supérieur à ces derniers.

Etant donné qu'un temps de séjour plus long favorise les performances du réacteur (Menoret 2001), nous pouvons dire que le support S3 peut être retenu pour concurrencer le CAG.

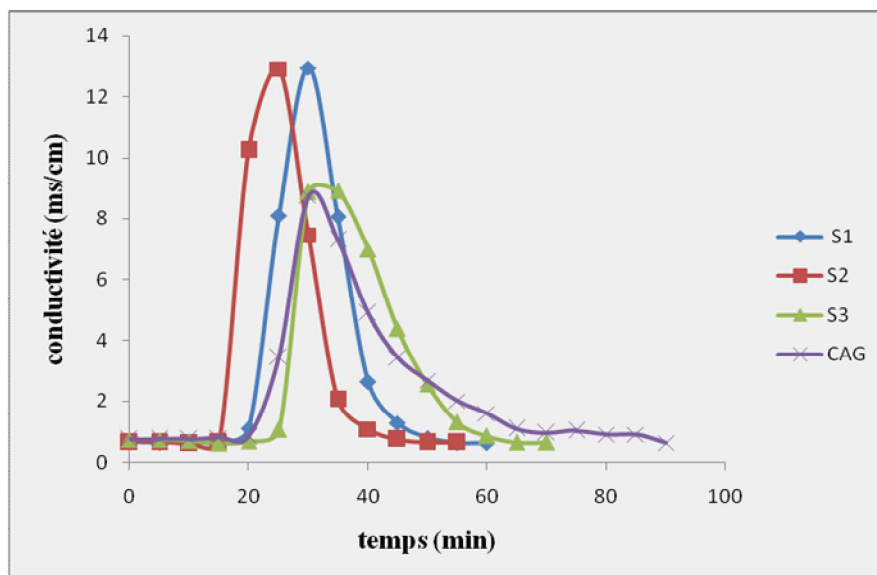


Figure 6.11 : traçage en régime permanent des quatre supports vierges.

Les traçages des supports vierges et colonisés par l'injection d'une solution concentrée de NaCl, nous ont montré que le temps de séjour moyen passe de 30 à 10min pour les supports S4, de 35 à 20 pour S3, de 25 à 15 min pour le support S2 mais il resté le même (30 min) pour le support S1 (figures 6.13, 6.14, 6.15 et 6.16). Mais la sortie est plus lente, ce qui suppose que le biofilm échange lentement du traceur avec l'écoulement principal et se comporte comme une zone stagnante (Séguret, 1998 ; Menoret, 2001).

Les résultats du traçage des quatre supports colonisés sont représentés dans la figure 6.12. Ils montrent que les quatre supports présentent des temps de séjours très rapprochés étant colonisés, et la présence du biofilm rend différents les comportements hydrauliques des quatre types de support.

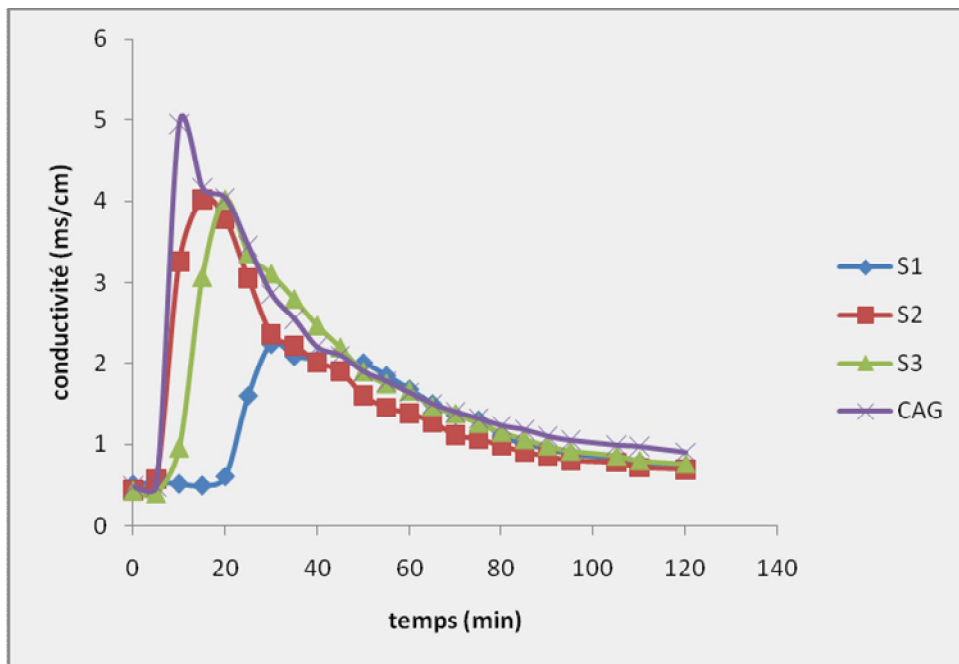


Figure 6.12 : traçage en régime permanent des quatre supports colonisés.

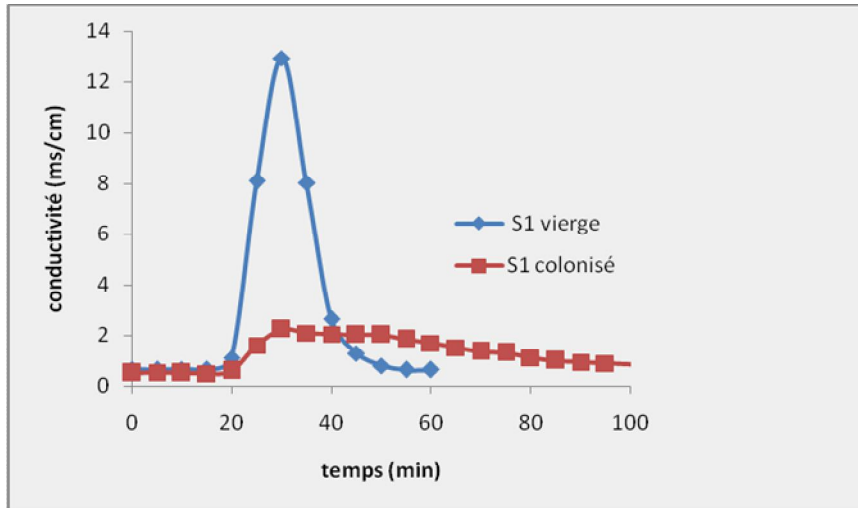


Figure 6.13 : Traçage du réacteur garni du support S1 vierge et colonisé.

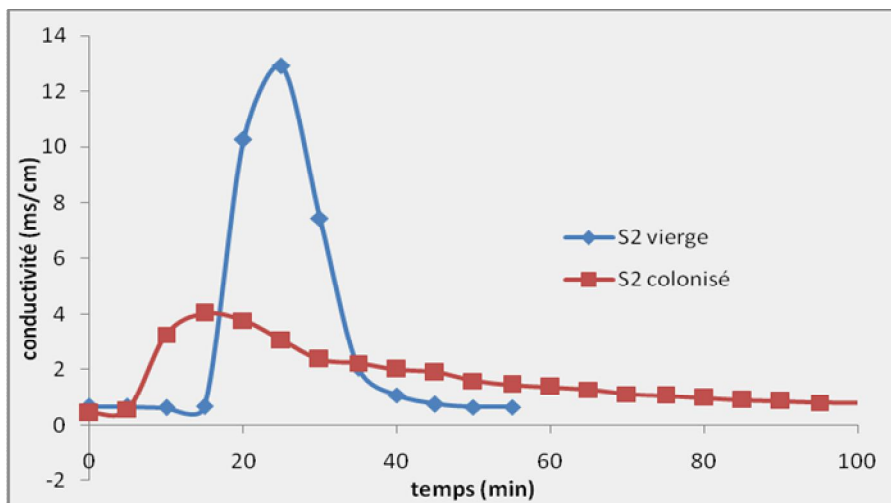


Figure 6.14 : Traçage du réacteur garni du support S2 vierge et colonisé.

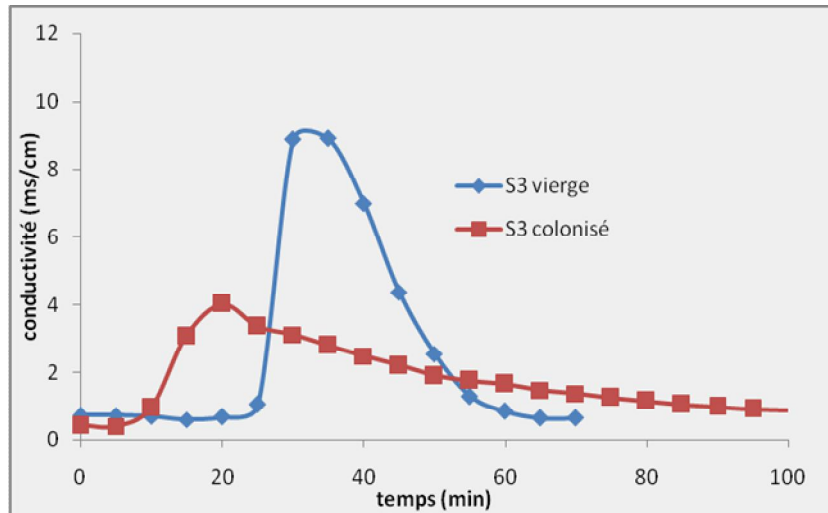


Figure 6.15 : Traçage du réacteur garni du support S3 vierge et colonisé.

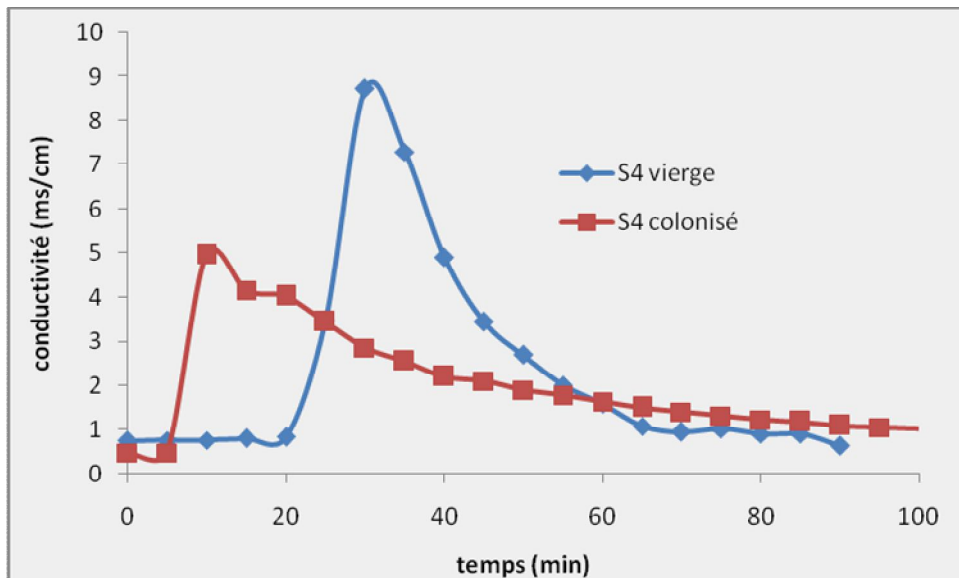


Figure 6.16 : Traçage du réacteur garni du support S4 vierge et colonisé.

6.3. Observation microscopique des supports colonisés

L'observation microscopique à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée sur les quatre supports avant et après colonisation. Les différentes observations après colonisation ont été photographiées et représentées dans les figures qui suivent.

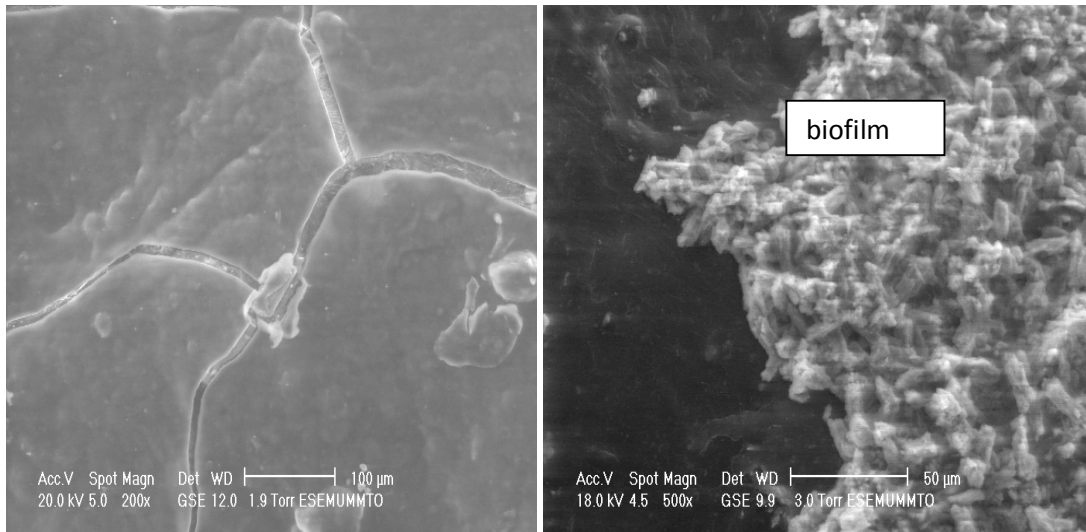


Figure 6.17 : Observation microscopique du support S1 colonisé

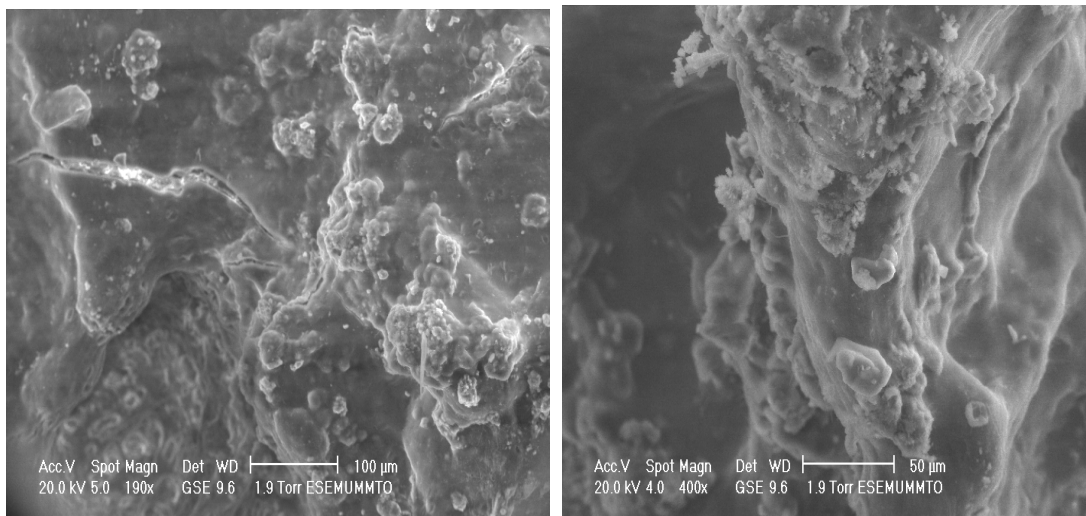


Figure 6.18 : Observation microscopique du support S2 colonisé

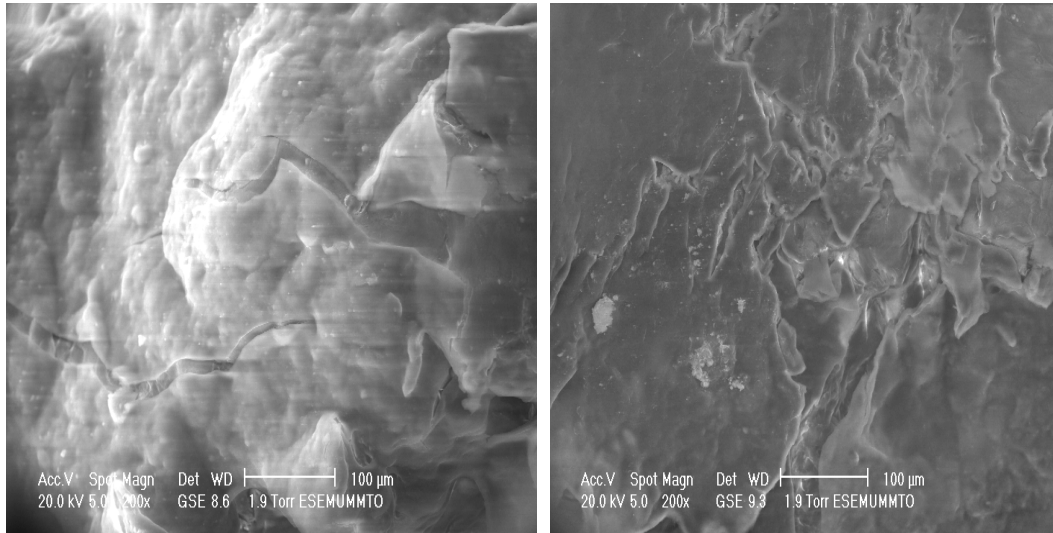


Figure 6.19 : Observation microscopique du support S3 colonisé

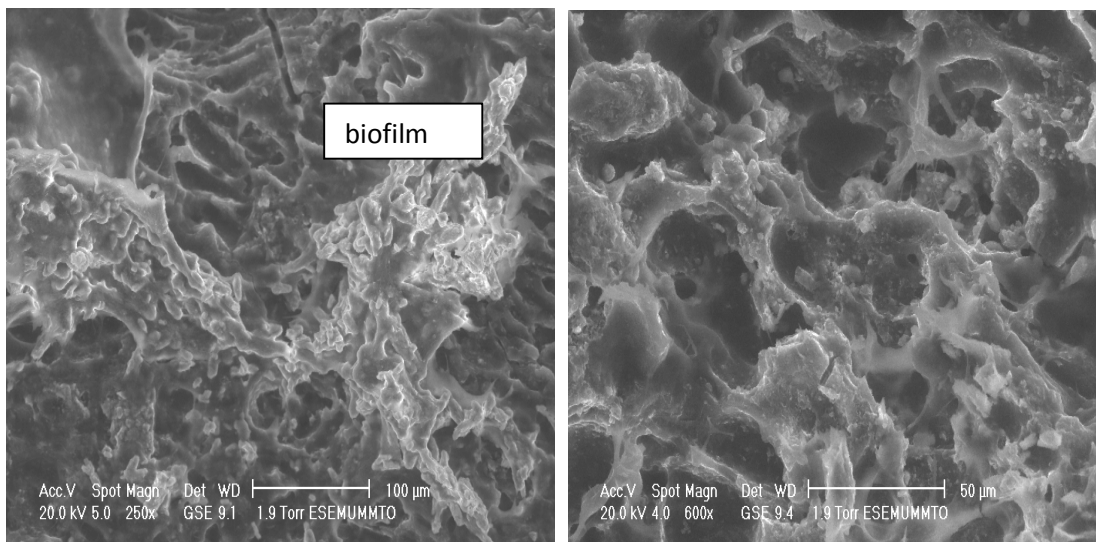


Figure 6.20 : Observation microscopique du support S4 colonisé

Dans les figures 6.17, 6.18, 6.19 et 6.20 nous observons l'état des supports colonisés par les bactéries dénitrifiantes. Le biofilm s'est formé en surface pour les supports S1, S2, et S3 et en profondeur pour le support S4.

6.4. Influence des ions chlorures

Pour étudier l'influence des chlorures sur la dénitrification biologique nous avons fait varier leur concentration de 200mg/l à 5g par paliers de 200mg/l. La concentration initiale des nitrates a été fixée à 100mg/l.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 6.21 à 6.23.

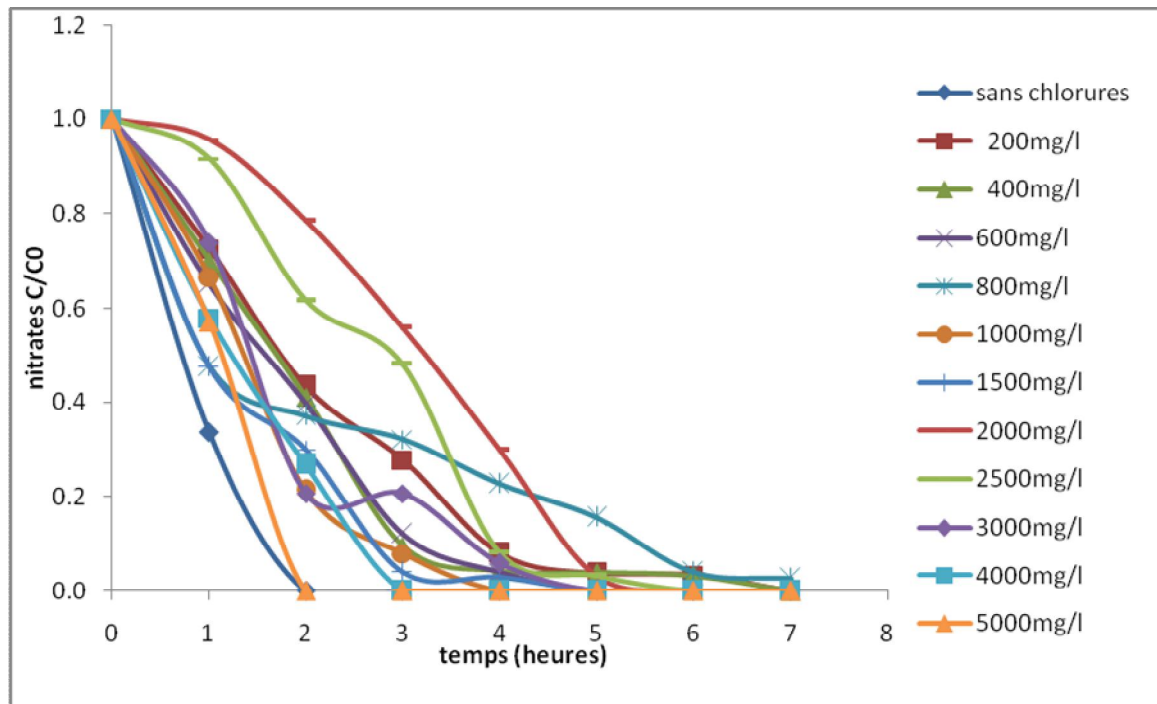


Figure 6.21 : Evolution de la concentration des nitrates en fonction du temps à différentes concentrations en ions chlorures.

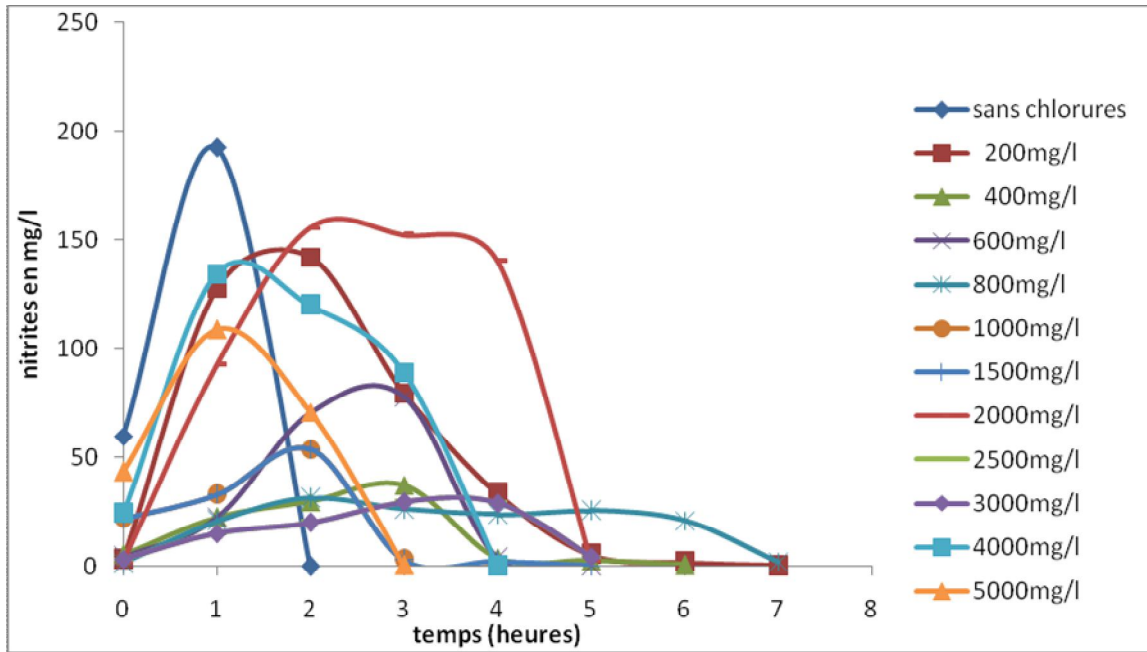


Figure 6.22 : Evolution de la concentration des nitrites en fonction du temps à différentes concentrations en ions chlorures.

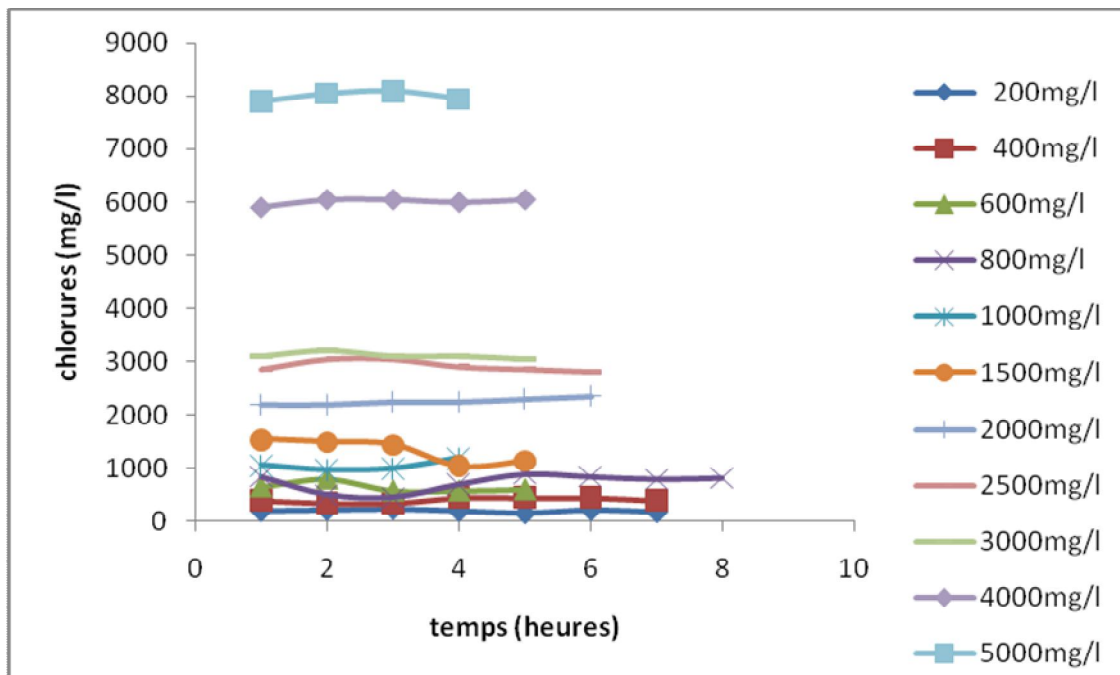


Figure 6.23 : Evolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps.

Discussion

La figure 6.21 représente l'effet des ions chlorures sur l'élimination des nitrates. En effet nous remarquons que l'élimination totale des nitrates en absence de chlorures s'effectue en 2 heures, par contre en présence d'ions chlorures les nitrates sont éliminés au bout de 3 à 6 heures. Pour des concentrations en ions chlorures supérieures à 800 mg/l, l'élimination des nitrates s'effectue en moins de 5 heures.

La figure 6.22 représente l'évolution des nitrites en absence et en présence d'ions chlorures à différentes concentrations. Il apparaît que l'élimination de nitrites en absence de chlorures se fait en 2 heures, par contre en présence de chlorures elle atteint 5 heures.

Nous remarquons également que l'augmentation de la concentration en chlorures conduit à une plus grande production de nitrites qui sont éliminés sans problèmes.

La figure 6.23 montre que la concentration en ions chlorures ne change pas, il semblerait qu'il n'y a pas eu consommation de ces derniers.

En conclusion, on peut dire que les chlorures n'entravent pas le bon déroulement d'une dénitrification biologique mais la ralentit, ce qui confirme les résultats de CLAUS et al. (1985) qui ne constatent aucune inhibition du pouvoir dénitrifiant de *Thiobacillus denitrificans* pour une concentration de chlorure de sodium inférieur à 30g/l, et ceux de SANT'ANNA et al. (1996) qui constatent une baisse de rendement de 6% lorsque la concentration en chlorure de sodium passe de 0 à 30g/l.

6.5. Influence des sulfates

Pour cette étude nous avons fait varier la concentration en sulfates de 150mg/l à 5g/l, en fixant la concentration initiale des nitrates à 100mg/l.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 6.24 à 6.26.

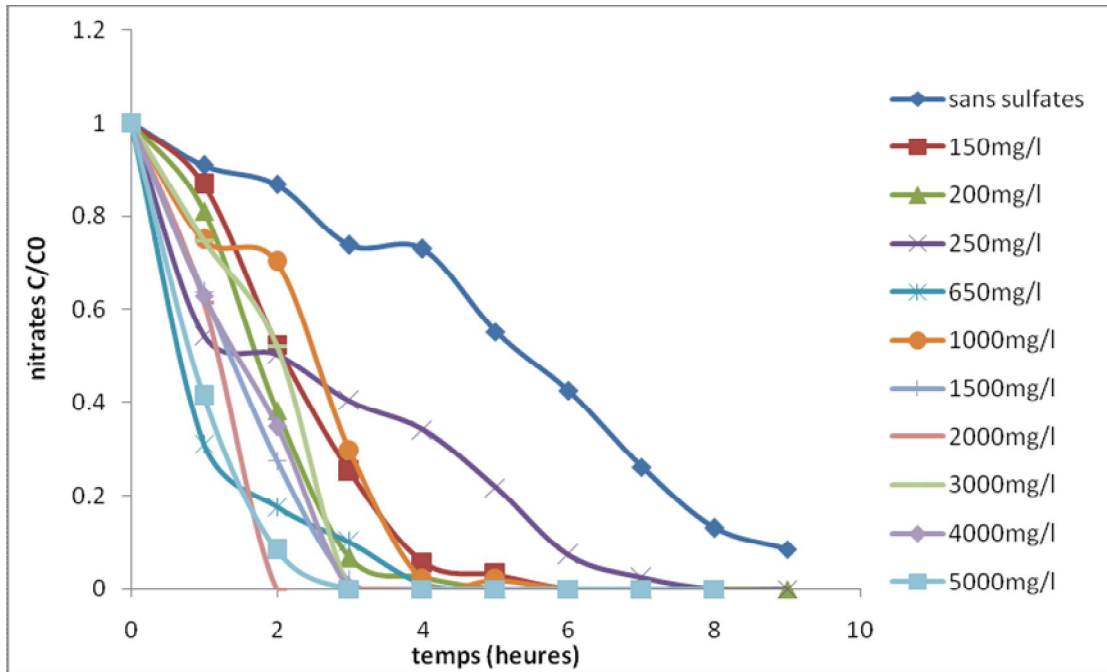


Figure 6.24 : Evolution de la concentration des nitrates en fonction du temps à différentes concentrations en ions sulfates.

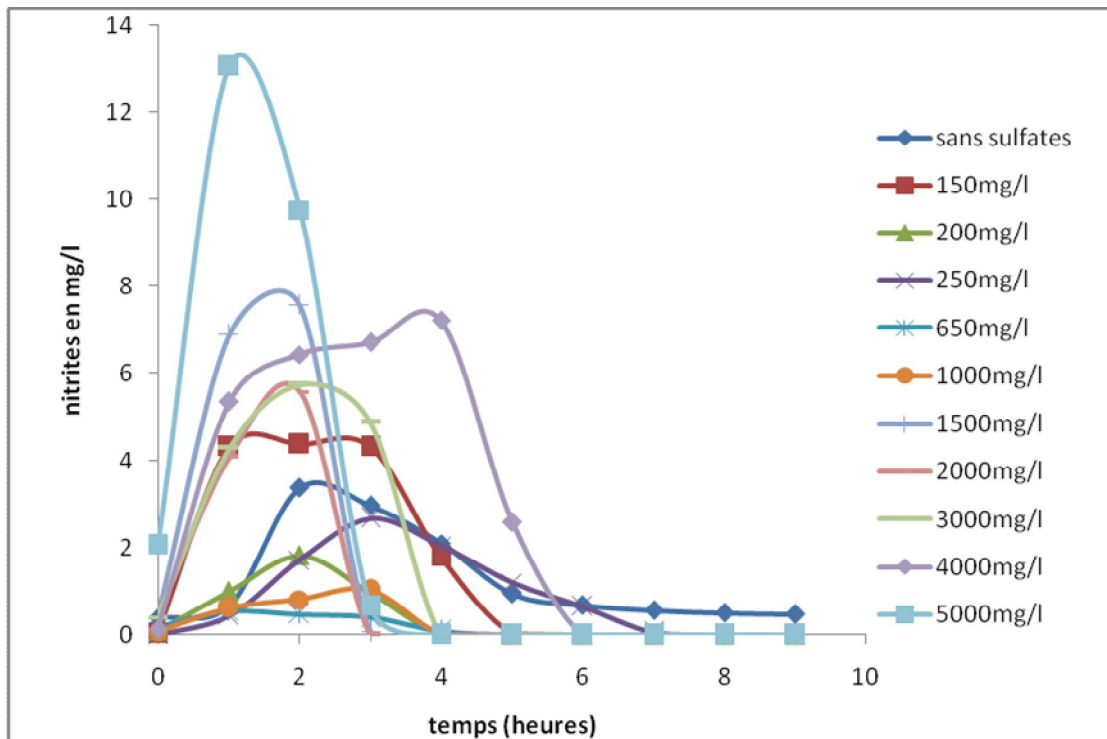


Figure 6.25 : Evolution de la concentration des nitrites en fonction du temps à différentes concentrations en ions sulfates.

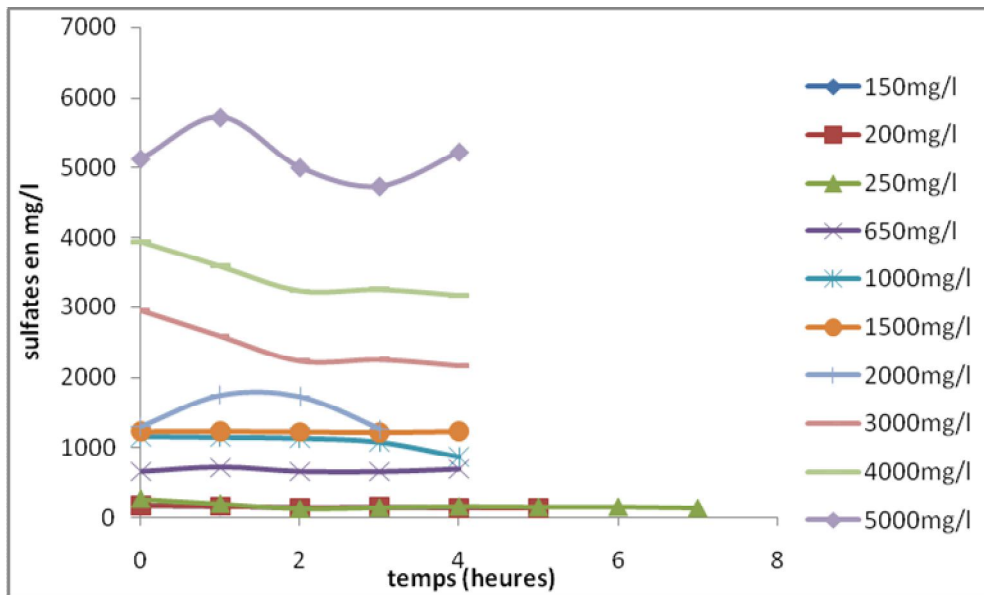


Figure 6.26 : Evolution de la concentration des ions sulfates en fonction du temps

D'après l'allure des courbes de la figure 6.24 nous observons que l'élimination des nitrates en absence d'ions sulfates est très lente et s'étale jusqu'à 9 heures, par contre plus la concentration des ions sulfates augmente, plus le temps d'élimination des nitrates est réduit. De même pour les nitrites, la présence des sulfates réduit le temps de leur élimination (figure 6.25).

La figure 6.26 montre que les sulfates n'ont pas été consommés. Il semblerait donc que des concentrations élevées de sulfates n'influent pas sur la dénitrification tant que la source de carbone est ajoutée dans des proportions appropriées comme l'ont démontré Hoek et al. (1988) dans leurs études. Les électrons sont transférés d'un donneur d'électrons (élément réduit: matière organique) à un accepteur d'électrons (élément oxydé: oxygène, nitrates, nitrites ou sulfates), les accepteurs d'électrons sont utilisés par les bactéries en ordre décroissant d'électropositivité c'est à dire qu'elles utilisent en général les éléments dans l'ordre de préférence suivant : oxygène dissous, nitrates, nitrites, sulfates...etc. (Balderston et al. 1976)

Utiliser les nitrates ou les nitrites comme accepteurs d'électrons génère moins d'énergie que lorsque l'oxygène est utilisé. C'est pourquoi la dénitrification se produit peu ou pas en présence d'oxygène. De la même façon, les bactéries réductrices de sulfates ne peuvent rivaliser avec les réductrices de nitrates pour la matière organique en conditions anoxies, car l'utilisation des sulfates génère encore moins d'énergie (USEP 1993)

L'alimentation en carbone détermine l'efficacité de la dénitrification. Si une quantité de carbone trop élevée est ajoutée. Un potentiel d'oxydoréduction négatif a l'effluent du réacteur et un début de réduction des sulfates en sulfure d'hydrogène sont observés. Par contre, si la quantité de carbone ajoutée est inférieure aux besoins de la biomasse, cela ne permet pas la dénitrification complète et il se produit une accumulation de nitrites à l'effluent.

Conclusion

CONCLUSION

Notre travail portant sur l'étude des performances de la dénitrification biologique sur trois supports plastiques qui se différencient essentiellement par leur nature, nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

Caractérisation des supports

- ✓ L'analyse par microscope électronique à balayage des trois supports vierges nous a montré que ces derniers présentaient des différences dans l'aspect de leurs surfaces, essentiellement l'aspect rugueux du support S3 par rapport à celui qui est lisse pour les deux autres, et aussi l'absence des pores pour les trois supports plastiques contrairement au CAG qui sont bien mis en évidence.
- ✓ L'analyse par BET nous a permis de confirmer l'absence des pores pour les supports plastiques vu que leurs volumes poreux sont nuls, et que les surfaces spécifiques des supports S1 et S3 sont proches et supérieures à celle du support S2. Il reste que le CAG a de loin la plus grande surface spécifique.
- ✓ La composition chimique des trois supports plastiques ne peut pas influencer sur le comportement bactérien vu qu'ils se composent essentiellement de carbone, d'hydrogène et de chlore.
- ✓ Les observations au microscope électronique à balayage des supports colonisés ont permis de mettre en évidence la biomasse fixée sur les quatre supports. Le biofilm s'est formé en surface pour les supports S1, S2, et S3 et en profondeur pour le support S4.

Influence du biofilm sur le temps de séjour

- ✓ Le développement bactérien au sein des quatre supports augmente la différence des comportements hydrauliques. En effet, le temps de séjour diminue dans le cas des supports S2, S3 et S4. Par contre, il reste le même pour le support S1. Le biofilm fait diminuer la microporosité du support, il y a formation de chemins préférentiels qui se traduit par une diminution du temps de séjour.

- ✓ Un temps de séjour très court fait diminuer les performances du support, mais dans notre cas la diminution n'est pas significative.

Influence de la vitesse de passage

- ✓ Pour les cinq vitesses de passage étudiées le rendement de dénitrification est de 100%.
- ✓ La porosité permet une colonisation rapide. Cependant, cette grande rétention de biomasse engendre la formation d'un biofilm épais moins actif et moins résistant aux forces de détachement. En effet, à de grandes vitesses (0,6m/h, 0,8m/h et 1m/h) les performances des supports ne sont pas affectées d'une manière significative.
- ✓ Aux faibles vitesses les colonnes se colmatent facilement, plus particulièrement celle du CAG, probablement dues à la croissance du biofilm.
- ✓ Les nitrites apparaissent et disparaissent, mais leur concentration à la sortie dépend de la hauteur de la colonne ainsi que de la charge hydraulique appliquée et reste toujours inférieure à la norme.
- ✓ La vitesse de passage optimale pour les quatre supports est de 1m/h.

Influence de la concentration initiale des nitrates

- ✓ Les quatre supports présentent des rendements de 100% et sont peu influencés par la charge appliquée allant de 100 à 600mg/l.
- ✓ Les valeurs de nitrites à la sortie du réacteur ne dépassent pas la norme pour des concentrations supérieures à 100mg/l, mais il reste qu'aux fortes concentrations l'élimination des nitrites est lente. Afin de résoudre ce problème, il faut augmenter la hauteur de la colonne.
- ✓ Le support S3 a un comportement similaire à celui du CAG, et vue l'aspect de sa surface (rugueuse) il représente un bon support bactérien pour la dénitrification. Il est à rappeler que ce support est un déchet de polyéthylène basse densité.

Enfin, nous avons étudié l'effet des ions chlorures et sulfates sur la cinétique de dénitrification les résultats obtenus nous permettent de dire que :

- ✓ Les chlorures n'entravent pas le bon déroulement d'une dénitrification biologique mais la ralentit.
- ✓ Les sulfates n'influent pas sur la dénitrification tant que la source de carbone est ajoutée dans des proportions appropriées.

En perspective de ce travail, il serait intéressant de vérifier l'efficacité du support en PEBD dans des procédés de couplage qui mettent en jeu la dénitrification biologique associée à un procédé physico-chimique tel que l'électrodialyse ou l'échange d'ions.

Il est également important d'augmenter la concentration initiale des nitrates.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alves M.M., Pereira M.A., Novais J.M., Polanco F. F. et Mota M. (1999). A new device to select microcarriers for biomass immobilization: application to an anaerobic consortium. *Water Environ. Res.*, 71(2), 209-217.
- Annachhatre A. P. et Bhamidimarri S. M. R. (1992). Microbial attachment and growth in fixed-film reactors: Process start up considerations. *Biotechnol. Advances* 10 (1), 69-91.
- Assemblée nationale n°705, Sénat n°215, 2003, tome 1, 195p.
- Bachi F., Bertal F., Nedjar S. (2007) Dénitrification de l'eau sur trois supports : charbon actif en grain, anneaux Rasching poreux et non poreux. Mémoire de fin d'études, USTHB, 53p.
- Balderston W.L. et McN. SIEBURTH J., (1976) Nitrate removal in closed system aquaculture by columnar denitrification. *Applied and Environmental Microbiol.* 32. 808-818.
- Berland Jean-Marc et Juery Catherine , Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, document technique FNDAE n°14), 2002.
- Bougard D., (2004) Traitement biologique d'effluents d'azotes avec arrêt de la nitrification au stade nitrite. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure agronomique de Montpellier. 233p.
- Buffière P. (1995). Contribution à l'étude des interactions entre la cinétique biologique, les transferts et l'hydrodynamique dans les procédés intensifs de traitement des eaux usées. Approches génériques et applications. Dossier de candidature en vue de l'obtention du Diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches, Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, INRA Narbonne.
- Copland J. Task 2.2 : Biological denitrification Appendix 2.2. This report was prepared by EPRI Community Environmental Center, Washington University. Submitted to California Energy Commission. California, 2002.
- Fédération nationale des centres de lutte contre le cancer (FNCLCC). Le dictionnaire des cancers de A à Z. Définition des nitrates, mise à jour du 20 déc. 2005, 1p. Disponible sur ww.fnclcc.fr/fr/patients/dico/definition.php

- Fiche AEP n°2, (2004) Traitement des nitrates pour la production d'eau potable.
- Fox, P., Suidan, M.T., Bandy, J. (1990). A comparison of media types in acetate fed expanded bed anaerobic reactors. *Water Research*, 24(7), 827-835.
- Gerardi Michael H., *Wastewater Bacteria*, ed. John Wiley and Sons, inc. 2006, 255p.
- Gerardi Michael H. , *Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process*. ed. John Wiley and Sons, inc. 2002,193p.
- Kondo M., Hozo, S. et Inamori Y. (1992). Simultaneous removal of BOD and nitrogen with anoxic/oxic porous biomass support system. *Water Sci. Tech.*, 26(9-11).
- Gaid K., (1981) Mode d'élimination des composés sur filter. Thèse de doctorat, Rennes.
- García-Calderón D. (1997). Hydrodynamique et conversion d'un réacteur anaérobie en fluidisation inverse. Thèse. Université de Montpellier II.
- Gjaltema A., van der Marel N., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1997). Adhesion and biofilm development on suspended carriers in airlift reactors: hydrodynamic 167 conditions versus surface characteristics. *Biotechnology and Bioengineering*, 55(6), 880-889.
- Glaus G., Kutzner J., (1985). Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 22: 283-288.
- Gometz M.A., Gonzalez-Lopez J., Hontoria-Garcia E., (2000) Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater in a denitrifying submerged filter. *Hazardous Materials Journal* 80, 69-80.
- Hao X., Doddema H.J., et van Groenestijn J.W. (1995). Fibrous carriers as packing materials to enhance denitrification in biological wastewater treatment. *European Water Pollution Control*, 5(2), 28-33.
- Heijnen J.J., Mulder A., Enger W., Hoeks F. (1989). Review on the application of anaerobic fluidized bed reactors in wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 41, 37-50.
- Heijnen J.J., Van Loosdrecht M.C.M., Mulder A., Tjihuis L. (1992). Formation of biofilms in a biofilm air-lift suspension reactor. *Water Science and Technology*, 26(3-4), 647-654.

- Kida, K., Morimura, S., Sonoda, Y., Obe, M., Kondo, T. (1990). Support media for microbial adhesion in an anaerobic fluidized bed reactor. *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 354-359.
- Koren D.W. , Gould W.D. , Bédard P. , (2000) Biological removal of ammonia and mill effluents. *Hydrometallurgy* 56, 127-144.
- Kevin McKague, Keith Reid et Hugh Simpson, Répercussions environnementales de l'utilisation d'azote en agriculture, fiche technique du ministère de l'agriculture, de l'alimentation et des affaires rurales, Canada, 2005.
- Kessler P., Kiss I., Bihari Z., Polyak B., (2003) Biological denitrification in a continuous-flow pilot bioreactor containing immobilized *Pseudomonas butanovora* cells. *Bioresource Technol.* 83(1): 75-80.
- Lazarova V., Manem J. (1995). Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. *Water Res.*, 29(10), 2227-2245.
- Lauwers, A.M., Heinen, W., Gorris, L.G.M., Van der Drift, C. (1990). Early stage in biofilm development in methanogenic fluidized bed reactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 33, 352-358.
- Martin Guy - Le problème de l'azote dans les eaux - Technique et Documentation - Lavoisier Paris - 1979.
- Memotec n°7, 2006, L'élimination des nitrates pour la production d'eau potable. Fiche Technique sur le traitement de l'eau potable n°2 Conseil général de Seine-et-Marne Fiche AEP / filière nitrates
- Miquel G., Revol H., Birraux C., office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. La qualité de l'eau et de l'assainissement en France.
- Monoret C. (2001) Traitement d'effluents concentrés par culture fixée sur gravier ou pozzolane. Thèse de doctorat, université de Montpellier II. 130p.
- Nicolella C., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (2000). Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. *Journal of biotechnology*, 80, 1-33.
- Nutall, Herbert E, Lu, Yongming, (2003) In situ denitrification. U.S. Patent; 64-1798.
- Peter van der Hoek J. , Paul J.M. , Klapwijk A., (1988) Effect of hydraulic time on microbial sulfide production in an upflow sludge blanket

- denitrification reactor fed with methanol. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 28:493-499.
- Pomare C., Evaluation des concentrations en nitrates du sol sous deux travaux de sol et culture de maïs, Université du Québec INRS-Eau 2001
 - Ratel Marie-Odile, Elimination des nitrates des potables, document technique FNDAE hors série n°4, 1992.
 - Sant'anna F.P.S., Martin G., Taha S., (1996). Effect of sodium chloride on the denitrification of ion exchange resin eluates by a sulphur-oxidizing chemoautotrophic bacterium. *Rev. Sci. Eau*, 3:333-350.
 - Sriwiryarat T. & Randall C.W. (2005). Performance of IFAS wastewater treatment processes for biological phosphorus removal. *Water Res.*, 39 (16), 3873-3884.
 - Takizawa S., Aravinthan, V., et Fujita, K. (1996). Nitrogen removal from domestic wastewater using immobilized bacteria. *Water Sci. Tech.*, 34(1-2), 431-440.
 - Testud F. Engrais minéraux. *EMC Toxicologie Pathologie*. 2004, p21-28.
 - Trulear M.G., Characklis W.G. (1982). Dynamics of biofilm Processes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 54(9), 1288-1301.
 - Tsang Y.F., Chua H., Sin S.N. et Tam C.Y. (2006). A novel technology for bulking control in biological wastewater treatment plant for pulp and paper making industry. *Biochemical Engineering Journal*, 32, 127-134.).
 - United States Environmental Protection Agency (USEPA). (1993) Manual Nitroszen Control. EPN 62YR-93/0 10. September 1993. Washington. DC.
 - Van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1993). Biofilm bioreactors for wastewater treatment. *TIBTECH*, 11(April), 117-121.
 - Verrier, D.Mortier, B., Dubourguier, H.C., Albagnac G. (1988). Adhesion of anaerobic bacteria to inert supports and development of methanogenic biofilm. *Proc. 5th Int Symp. On anaerobic digestion (Bologna, Italy, May 1988)*. Pergamon Press (Oxford), 61-68.
 - Vilaginès R. *Eau, Environnement et santé publique. Introduction à l'hydrologie*. Éditions Tec & Doc, 2003, 2ème éd., 109p.

- Welander U. , Hendrysson T. , Welander T., (1998) Biological nitrogen removal from municipal landill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process. Elsever Science Ltd, 1564-1570.
- Zmirou D., Bard D., Dab W. et al. Quels risques pour notre santé ? Syros, 2000, 335p.

Annexes

TECHNIQUES ANALYTIQUES

I. DOSAGE DES NITRATES :

Méthode au réactif Sulfophénique (Norme AFNOR NF 90 012)

Le dosage des nitrates se fait par colorimétrie dans le visible.

Réactifs :

- Acide sulfurique (36N).
- Ammoniac.
- Phénol.

Préparation du réactif sulfophénique :

Dissoudre 12 grammes de phénol dans 140ml d'acide sulfurique dans un bain marie.

Appareillage :

- Un photomètre UV visible, pour travailler à 440nm

Mode opératoire :

1. Prendre 5ml de l'échantillon à analyser, le faire évaporer à sec.
2. Laisser refroidir et ajouter 2ml du réactif sulfophénique.
3. Attendre 10minutes, puis ajouter 15ml d'eau distillée et 15ml d'ammoniac qui développe la couleur jaune.
4. Compléter à 50ml avec de l'eau distillée.
5. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 440\text{nm}$.
6. La teneur en nitrates de l'échantillon est déduite à partir de la courbe d'étalonnage figure (1).

II. DOSAGE DE NITRITES :

Méthode au réactif de DIAZOTATION (Norme AFNOR NF T 90 013)

Réactif de diazotation :

- Acide orthophosphorique (H_3PO_4).
- Sulfaniamide ($C_6H_8O_2N_2S$).
- Dichlorure de N-(1-naphty) éthylène diamine ($C_{10}H_7NHCH_2CH_2, 2HCl$).

Préparation du réactif de diazotation :

- A 800 ml d'eau distillée, ajouter 100ml d'acide orthophosphorique concentré, et 40g de Sulfaniamide.
- Après dilution, ajouter 2g de dichlorure de N-(1-naphty) éthylène diamine
- Compléter à 1000ml avec de l'eau distillée.

Appareillage :

- Un photomètre UV visible, pour travailler à 537nm.

Mode opératoire :

1. Prendre 50ml de l'échantillon à analyser.
2. Ajouter 1ml de réactif de diazotation.
3. Attendre 10minutes pour le développement de la couleur rose.
4. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 537nm$
5. La teneur en nitrites de l'échantillon est déduite du graphique d'étalonnage figure (2)

III. DOSAGE DES CHLORURES :

Méthode de MOHR (Norme AFNOR NF T 90 014)

Principe :

On fait agir un milieu neutre, une solution de nitrate d'argent sur une prise d'essai connue en présence de chromate de potassium comme indicateur.

Réactifs :

- Solution de nitrates d'argent à 4,79 g/l.
- Solution de chromate de potassium à 50 g/l.

Mode opératoire :

- Essai à blanc : le volume de nitrates d'argent nécessaire pour produire des virages sur une eau déminéralisée.
- Prélever 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 0,1 ml de solution chromate de potassium.
- Doser avec le nitrate d'argent jusqu'à virage de la coloration jaune à une faible teinte brunâtre.

La teneur en chlorures de l'échantillon est donnée en milligramme d'ion Cl/l, suivant l'expression :

$$[(v - b) \times 1000] / (V \times K)$$

v : volume de solution de nitrate d'argent utilisé (ml)

b : volume de solution de nitrate d'argent consommé par l'essai à blanc (ml)

V : volume de la prise d'essai (10 ml)

K : facteur dépendant de la dilution

IV. DOSAGE DES SULFATES :

méthode turbidimétrique

Principe :

Cette méthode est basée sur le fait que les ions SO_4^{-2} se précipitent en milieu acide et en présence du chlorure de baryum (BaCl_2) pour former (BaSO_4).

Réactifs :

- Solution stabilisante : (chlorure de magnésium, acétate de sodium, nitrate de potassium, acide acétique).
- Chlorure de baryum.

Mode opératoire :

- Prélever 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 2 ml de solution stabilisante et agiter.
- Rajouter 0,04 g de chlorure de baryum, agiter pendant 1 minute puis verser la suspension dans la cellule du photomètre.
- Attendre 3 à 4 minutes pour effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 420$ nm.
- Essai à blanc : sur une eau déminéralisée nous procédons aux mêmes étapes mais sans ajouter le chlorure de baryum.
- La teneur en sulfates de l'échantillon est déduite du graphique d'étalonnage figure (3)

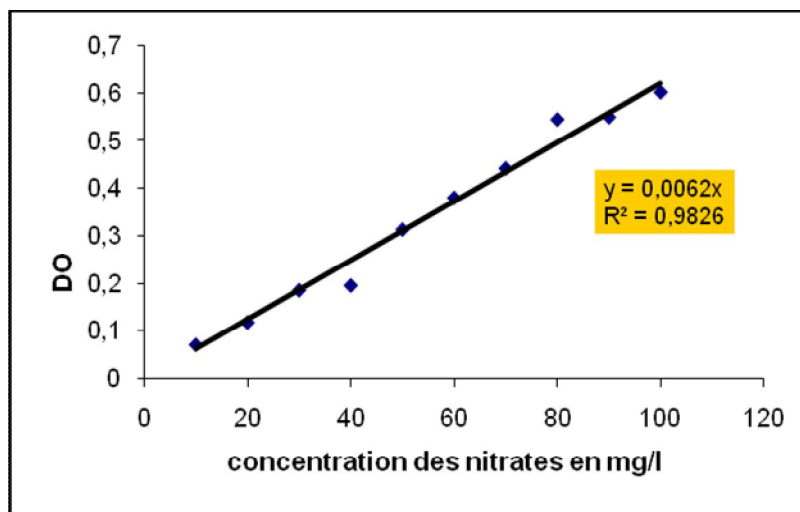


Figure 1 : Courbe d'étalonnage des nitrates.

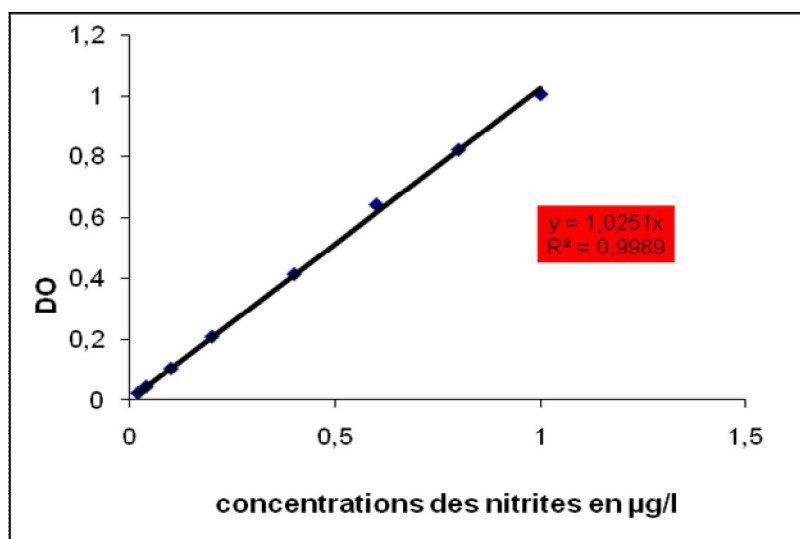


Figure 2 : Courbe d'étalonnage des nitrites.

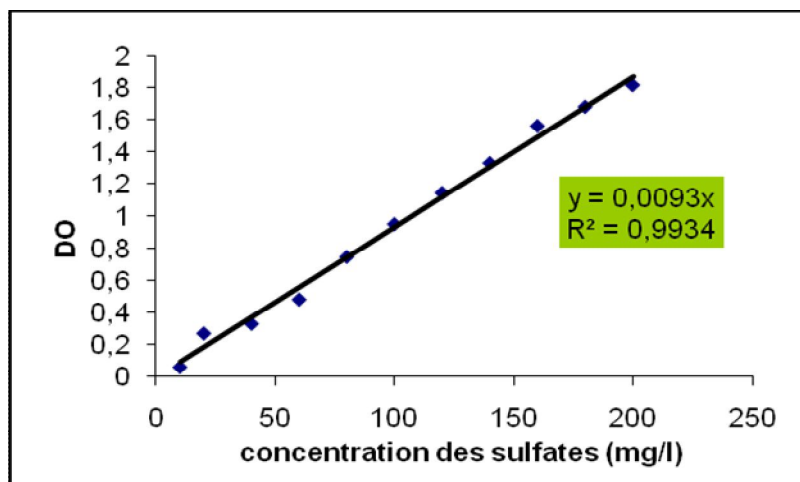


Figure 3 : Courbe d'étalonnage des sulfates.