

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



École Nationale Polytechnique d'Alger
Département du Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par :

Mademoiselle Ait Aldjet Rabab

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

La déphosphatation biologique

Soutenu le : 29/06/2011 devant le jury suivant :

Président :	Mr N. MAMERI	Professeur à l'ENP
Promotrice :	Mme N. ABDI-HAIDER	Professeur à l'ENP
Co- Promotrice :	Mme F. BOUAMRA	Chargé de Cours à l'USTHB
Examineur:	Mr H. GRIB	Maître de conférences à l'ENP

PROMOTION 2010/2011

Résumé

L'objectif de ce travail est de développer au laboratoire un modèle de déphosphatation par des micro-organismes accumulateurs du phosphore et fixés sur un support solide.

Au cours de cette étude il a été mis en évidence que la déphosphatation biologique par un biofilm est possible dans un réacteur séquentiel en présence de bactéries déphosphatantes aérobies facultatives intervenant dans le processus de dénitrification.

Mots-clés : déphosphatation biologique, dénitrification, biofilm, réacteur batch séquentiel, durée du cycle, charge organique.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير نموذج في المختبر لإزالة الفسفور بواسطة الكائنات الحية الدقيقة مراكمة للفسفور ومثبتة على دعم قوي

في هذه الدراسة تبين أن إزالة الفسفور البيولوجية بواسطة البكتيريا المثبتة يكون مجديا في وجود الظروف الضرورية لعملها

الكلمات المفتاحية : إزالة الفسفور البيولوجية، زمن الدورة، نزع النيتروجين، ودورة بيوفيلم ، الحمل العضوي

Abstract

The objective of this work is to develop a laboratory model of phosphate removal by micro-organisms and phosphors accumulators are attached to a solid support.

In this study it was demonstrated that the biological phosphorus removal by a biofilm is feasible in the presence of conditions necessary for the operation of phosphorus removal bacteria.

Keywords: biological phosphorus removal, biofilm, reactor batch sequential, length of cycle, organic load.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents,

A mes sœurs: Khadidja, Rayane, Khouloud

A toute ma famille,

A tous mes amis,

A toutes les personnes qui m'ont aidé,

A tous les gens que j'aime.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour aboutir à la réalisation de ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales et génie des procédés du département de Génie l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

*Je remercie, vivement et profondément, ma promotrice Madame **N. Abdi** Professeur à l'E.N.P, pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse qui n'a cessé de m'aider, de me soutenir et de me prodiguer les précieux conseils. Je lui suis fortement reconnaissante.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à **Mme F.BOUAMARA** pour son aide sur l'ensemble de mon travail.*

*Mes remerciements s'adressent à Monsieur **N. Mameri** Professeur à l'E.N.P, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ma soutenance.*

*Je remercie également Monsieur **H. Grib** Maître de conférences à l'E.N.P, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier Madame **H. BOUAM**, secrétaire au sein du département du Génie de l'Environnement.*

Ma profonde gratitude à toutes les personnes ayant contribué à ma formation.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Généralités sur le phosphore	
I.1 Généralités	5
I.1.1 Historique	5
I.1.2 Propriétés	5
I.2 Les différentes formes du phosphore	5
I.2.1 Les formes allotropiques	5
I.2.2 Les formes chimiques	6
I.3 Origine du phosphore dans les eaux résiduaires	8
I.4 Les interactions entre les micro-organismes et le phosphore dans les eaux	8
I.5 Le rôle du phosphore dans la cellule bactérienne	9
I.6 Le phosphore et le problème d'eutrophisation.....	10
Chapitre II: Traitement du phosphore	
II.1 Les procédés physico-chimiques	13
II.1.1 Précipitation par les sels de fer	14
II.1.2 Précipitation par les sels d'aluminium	14
II.1.3 Précipitation par les sels de calcium	15
II.1.4 Rendement de la déphosphatation physico-chimique	15
II.2 Procèdes biologiques	16
II.2.1 Les procédés conventionnels par boues activées	16
II.2.1.1 Principe générale de l'épuration par boues activées	16
II.2.1.2 Déphosphatation biologique par boues activées	16
II.2.2 Déphosphatation par une biomasse fixée	18
II.3 Les procédés mécaniques de séparation	19
Chapitre III: Déphosphoration biologique par une biomasse fixée	
III.1 Principe général de l'épuration par un lit bactérien	21
III.2 Les microorganismes responsables de l'élimination du phosphore	23
III.3 Mécanismes bactériens de la déphosphatation biologique.....	24
III.4 Application de la déphosphatation biologique par une biomasse fixée	27
III.5 Facteurs dont dépend le processus de déphosphatation biologique	28

III.5.1 La charge organique	28
III.5.2 Le pH	29
III.5.3 La température	29
III.5.4 L'âge des boues	29
III.5.5 Présence d'oxygène et de nitrate dans la zone anaérobie	30
III.6 Modèles biochimiques.....	30
III.6.1 En conditions anaérobies	30
III.6.2 En conditions aérobies.....	31
Chapitre IV: Partie expérimentale	
IV.1. Matériels et méthodes	34
IV.1.1 Maquette de laboratoire.....	34
IV.1.2 Méthodes d'analyse.....	36
IV.1.3 Alimentation	36
IV.2 Mode opératoire	37
IV.2.1 Essai à blanc	37
IV.2.2 L'ensemencement du réacteur.....	38
IV.2.3 Cycle d'opération du réacteur séquentiel	38
IV.3 Résultats et discussions.....	40
IV.3.1 Influence de la concentration initiale en nitrates.....	40
IV.3.2 Influence de la concentration initiale de phosphore.....	47
IV.3.3 Rendement de la déphosphatation.....	53
Conclusion générale	
Références bibliographiques	59
Annexes	66

Liste des abréviations

Acétyl CoA : Acétyl Co-enzyme A

ADN : acide désoxyribonucléique

AGV : acides gras volatils

ARN: acide ribonucleique

ATP: Adénosine triphosphate

bio-P : bactéries déphosphatantes

DCO : demande chimique en oxygène

GAO :Glycogen Accumulating Organisms

NADH : Nicotinamide adenine dinucleotide (forme réduite)

NOx : nitrites et nitrates

O₂ : Oxygène

PHA : polyhydroxyalkaloates

PHB : polyhydroxybutyrates

PHV : polyhydroxyvalérates

Poly-P : polyphosphates inorganiques

RBS : réacteur biologique séquentiel

RBS-BF : réacteur biologique séquentiel à biofilm

RBS-BD : réacteur biologique séquentiel à biodisques,

RBLF : réacteur biologique à lit fluidisé,

RSLF : réacteur submergé à lit fixe

RBM : réacteur biologique à membrane.

PAO : polyphosphate accumulating organisms

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Caractéristiques de l'appareillage	35
Tableau IV.2 : Caractéristiques de la colonne (réacteur)	35
Tableau IV.3 : Caractéristiques du matériau (charbon actif).....	35
Tableau IV.4 : Méthodes d'analyse	36
Tableau IV.5 : Caractéristiques de la phase anaérobie/ aérobie	38

Listes des figures

Figure I.1: Répartition des différentes formes phosphore entre les présentes dans l'environnement	7
Figure III.1 : Vue macroscopique d'un élément de biofilm	22
Figure III.2 : Principe de la déphosphatation biologique	27
Figure III.3 : Cycle du krebs	32
Figure IV.1 : Evolution du phosphore en fonction de la hauteur du lit	37
Figure VI.2 : Dispositif expérimental	39
Figure IV.3.1.a : Evolution de $[\text{NO}_3^-]$; $[\text{NO}_2^-]$, [DCO], [P] pour une concentration initiale de 50mg/l en $[\text{NO}_3^-]$	41
Figure IV.3.1.b : Evolution de $[\text{NO}_3^-]$; $[\text{NO}_2^-]$, [DCO], [P] pour une concentration initiale de 100mg/l en $[\text{NO}_3^-]$	42
Figure IV.3.1.c : Evolution de $[\text{NO}_3^-]$; $[\text{NO}_2^-]$, [DCO], [P] pour une concentration initiale de 150mg/l en $[\text{NO}_3^-]$	43
Figure IV.3.1.d : Evolution de $[\text{NO}_3^-]$; $[\text{NO}_2^-]$, [DCO], [P] pour une concentration initiale de 200mg/l en $[\text{NO}_3^-]$	44
Figure IV.3.1.e : Evolution de $[\text{NO}_3^-]$; $[\text{NO}_2^-]$, [DCO], [P] pour une concentration initiale de 250mg/l en $[\text{NO}_3^-]$	45
Figure IV.3.2 : Variation du rendement de la déphosphatation en fonction de la concentration des nitrates.....	47

Figure IV.3.3.a : Evolution de $[\text{NO}_3^-]$; $[\text{NO}_2^-]$, [DCO], [P] le long de la colonne pour une concentration initiale de 20mg/l en [P]	48
Figure IV.3.3.b : Evolution de $[\text{NO}_3^-]$; $[\text{NO}_2^-]$, [DCO], [P] le long de la colonne pour une concentration initiale de 30mg/l en [P]	49
Figure IV.3.3.c : Evolution de $[\text{NO}_3^-]$; $[\text{NO}_2^-]$, [DCO], [P] le long de la colonne pour une concentration initiale de 40mg/l en [P]	50
Figure IV.3.3.d : Evolution de $[\text{NO}_3^-]$; $[\text{NO}_2^-]$, [DCO], [P] le long de la colonne pour une concentration initiale de 50mg/l en [P]	51
Figure IV.3.4 : Variation du rendement de la déphosphatation en fonction de la concentration de phosphore.	53

Introduction générale

Les pressions exercées par l'homme sur le milieu naturel sont de plus en plus importantes, ce qui entraîne un risque de dégradation accru, d'année en année, de la qualité de notre environnement.

Le domaine de l'eau est un milieu particulièrement sensible aux pressions anthropiques puisque, c'est principalement par l'eau que s'effectue la collecte et le transfert des substances ou composés polluants dans l'environnement.

Depuis quelques années, les lacs, les étangs et les marais, où se concentrent les masses d'eau voient leur qualité se dégrader fortement.

Les phénomènes engendrés par les pollutions affectant le domaine de l'eau sont souvent spectaculaires. Ils peuvent se manifester par exemple par une prolifération de végétaux, ou encore par l'envasement rapide des fonds lacustres.

On parle alors d'eutrophisation ou encore de « vieillissement accéléré » du plan d'eau. Ce phénomène se traduit par l'enrichissement prononcé en éléments nutritifs dans le milieu conduisant à un développement excessif d'algues et par là même à un déséquilibre de l'écosystème. Les principaux nutriments à l'origine de l'eutrophisation sont le phosphore et l'azote (**M. Daumer, 2007**).

Le phosphore est le facteur limitant sur lequel il est possible de jouer efficacement pour réduire l'eutrophisation continentale (**J. Lacaze, 1996**).

La réduction à la source des flux de phosphore véhiculés par les eaux usées ne peut conduire à une diminution suffisante des quantités rejetées au milieu naturel. En effet, le métabolisme humain ne peut être réduit ; un traitement approprié des eaux usées par une filière correctement dimensionnée et exploitée est nécessaire pour réduire les flux rejetés au milieu naturel (**G. Deronzier et al, 2004**).

Dans ce cadre, l'objectif de ce travail consiste à étudier la faisabilité d'un procédé biologique de traitement du phosphore.

Le mémoire s'articule autour de deux grandes parties, La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique portant sur des généralités sur le phosphore, les différents procédés du traitement du phosphore et l'élimination biologique du phosphore par une biomasse fixée.

Dans la seconde partie, la méthodologie expérimentale est présentée suivie des résultats obtenus et de leur interprétation.

Chapitre I : Généralités sur le phosphore

Introduction

Le phosphore (P) est un élément chimique non métallique abondant dans la nature. Il est le onzième constituant de la croûte terrestre (0.12%) (**I. Beaudin, 2006**).

C'est un élément rare dans l'environnement naturel mais de grande importance écologique (**J. Némery, 2003**).

Il est indispensable pour les organismes vivants : Etres humains, animaux, plantes et microorganismes, tous dépendent entièrement du phosphore pour vivre et se reproduire. (**J. Laurent**).

Le matériel génétique des organismes vivants est constitué par les acides nucléiques (ADN et ARN) qui contiennent du phosphore. Cet élément entre également dans la composition des protéines (**Guide des analyses en pédologie, 1992**).

En ce qui concerne les plantes, le phosphore intervient comme élément nutritif indispensable à un grand nombre de processus biochimiques tels que la respiration ou la production d'énergie (photosynthèse).

Dans le règne animal, le phosphore est également impliqué dans les processus énergétiques (formation et dégradation du glycogène des muscles, synthèse des protéines). Les dents et les os en contiennent beaucoup sous forme de phosphate de calcium.

Ainsi, le phosphore est un élément plastique, énergétique et génétique de la matière vivante (**B. Lemerrier, 2003**).

I.1 Généralités

I.1.1 Historique

Le phosphore a été découvert en 1669 par Brand, extrait de l'urine humaine. Il tire son nom du grec *phos* (lumière) et *phoron* (transporteur) en raison de la luminescence de sa variété blanche (**V. Porres**).

I.1.2 Propriétés

Le phosphore (P) est un élément de la colonne n° 5 de la classification périodique.

Il présente la structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ et peut se figurer P : faisant apparaître un doublet non apparié et trois électrons libres.

La covalence normale de P conduit au degré d'oxydation III, qui apparaît par exemple dans PCl_3 , PH_3 . L'arrangement est pyramidal, l'hybridation de P étant sp^3 .

Le doublet non lié de P peut conduire à des composés de degrés d'oxydation V : POCl_3 , PO_4^{3-} (tétraédrique), PCl_5 (bipyramidal) (**G. Martin, 1987**).

I.2 Les différentes formes du phosphore

I.2.1 Les formes allotropiques

Le phosphore élémentaire se présente sous trois formes allotropiques : le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore noir.

Le phosphore blanc est la forme solide élémentaire la plus dangereuse. Très réactive et extrêmement toxique, l'exposition à cette substance peut causer des brûlures, des nausées, des crampes, de la somnolence et mener à la mort (**Lenntech, 1998**). Toutefois, sa réaction rapide avec l'oxygène fait en sorte que le phosphore blanc est presque immédiatement transformé en produits moins nocifs.

Dans l'eau, les réactions sont moins rapides et il peut y avoir de l'accumulation dans les organismes aquatiques, comme dans les sols. Chauffé à des températures modérées (200 °C - 300 °C), le phosphore blanc se transforme en phosphore rouge.

Cette forme non toxique et relativement stable dans l'air est couramment utilisée comme amorce pour les allumettes.

Le phosphore noir existe quant à lui sous deux formes : cristalline et amorphe. C'est la forme la plus stable on le retrouve généralement sous forme de phosphate (I. Beaudin, 2006).

I.2.2 Les formes chimiques

Dans l'environnement, le phosphore est présent sous différentes formes. On distingue les formes dissoutes et les formes particulières (J. Rodier, 2009).

a. Le phosphore dissous (ou soluble)

Il est présent dans les eaux et la solution du sol. Il comprend des composés minéraux et organiques (J. Haulon, 2008)

- Formes minérales comme les ions orthophosphates (surtout sous forme HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) libres ou associés à la matière organique sous forme de colloïdes, les différents anions de l'acide phosphorique et les polyphosphates.
- Formes organiques: ce sont essentiellement les trioses phosphates, les acides nucléiques, les phospholipides, les acides phosphoriques de sucre et leurs formes dégradées.

b. Le phosphore particulaire

Il regroupe toutes les formes de phosphore liées aux minéraux, à des débris divers ou incorporées dans les organismes (C. Aubert, 2007).

Le phosphore particulaire minéral peut être lié au calcium (apatite), au fer (strengite), à l'aluminium (variscite), ou encore aux argiles, mais il peut aussi être associé à un grand nombre de minéraux. Sa minéralogie est extrêmement complexe et encore peu connue.

Les phytines ou phytates constituent la principale forme de phosphore organique particulaire dans les sols.

La **Figure I.1** illustre les différentes formes de phosphore présentes dans l'environnement :

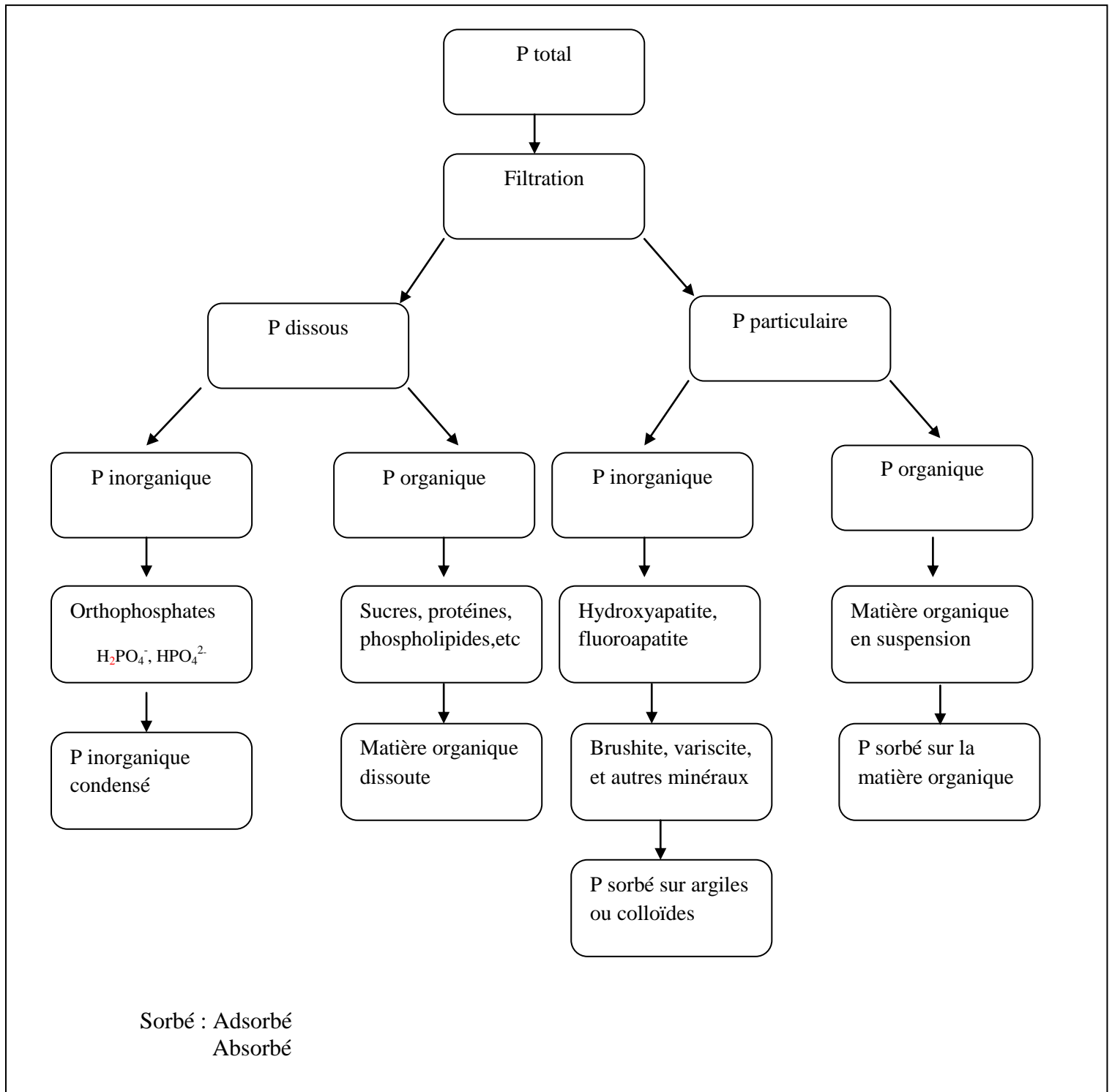


Figure I.1: Répartition des différentes formes phosphore entre les présentes dans l'environnement (S. Sauvé, 2007).

I.3 Origine du phosphore dans les eaux résiduaires

L'origine du phosphore dans les eaux usées est déduite de la connaissance des sources de phosphore naturel et de son utilisation. Le phosphore provient (**G. Deronzier et al, 2004**) :

- du métabolisme humain : un homme excrète entre 1 et 2 grammes de phosphore par jour. Il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau.
- des produits lessiviels et de nettoyage : l'apport est de 1 à 2 grammes de phosphore par jour et par habitation (en diminution).
- des rejets industriels : les effluents d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laveries industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées. Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées.
- les rejets agricoles ou d'origine naturelle sont retenus dans les sols et ne se retrouvent pas dans les eaux usées. Les eaux de surface peuvent éventuellement en contenir en raison de l'érosion et du ruissellement entraînant des particules de sol dans les cours d'eau.

I.4 Les interactions entre les micro-organismes et le phosphore dans les eaux

L'action des micro-organismes sur le phosphore des eaux est pour la plupart le résultat des réactions de transfert (**G. Martin, 1987**) :

- Transfert d'une forme insoluble immobilisée à un composé soluble ou mobile, c'est-à-dire solubilisation des phosphates insolubles par voie microbiologique.
- Transfert des formes organiques à des formes inorganiques c'est-à-dire minéralisation du phosphore organique.

a. La solubilisation

Les micro-organismes responsables de la dissolution microbiologique des phosphates appartiennent à des genres très divers : *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Bacillus*, *Arthrobacter*.

Ces micro-organismes produisent des acides organiques provoquant la solubilisation des phosphates insolubles. Par la suite le phosphore inorganique sera assimilé par les micro-organismes sous formes de composés phosphorés organiques.

b. La minéralisation

La minéralisation du phosphore organique s'effectue par les enzymes type phosphatases. De nombreux micro-organismes, bactéries et champignons, produisent ces enzymes qui libèrent les phosphates inorganiques à partir des composés organiques phosphorés.

Parmi les micro-organismes minéralisant le phosphore organique on peut citer ceux qui appartiennent aux genres *Serratia*, *Proteus*, *Arthrobacter* et surtout *Bacillus*.

I.5 Le rôle du phosphore dans la cellule bactérienne

Le phosphore est un élément indispensable à la bactérie comme à tout organisme vivant. Il joue un double rôle chez les micro-organismes :

- D'une part un rôle plastique car il est nécessaire à l'édification de l'organisme au niveau de sa membrane et de ses parois ainsi que de son matériel génétique.
- D'autre part un rôle énergétique puisque l'essentiel des métabolismes repose sur ces mécanismes de phosphorylation - déphosphorylation pour fournir à la cellule l'énergie nécessaire à la vie. Il n'est donc pas étonnant de trouver une activité déphosphatante lors du traitement biologique des eaux usées.

I.6 Le phosphore et le problème d'eutrophisation

Si aujourd'hui on s'intéresse au phosphore c'est principalement à cause des nuisances qu'il occasionne dans l'environnement, en particulier dans les milieux aquatiques.

En effet, on considère le phosphore comme le principal responsable du processus d'eutrophisation (**J. Lacaze, 1996**).

L'eutrophisation est une forme de dégradation de certains écosystèmes aquatiques qui se produit lors d'un enrichissement prononcé en éléments nutritifs dans le milieu.

Cette dégradation est à l'origine un phénomène naturel extrêmement lent, qui intervient dans l'évolution du lac. Cependant ce processus peut être fortement accéléré par des apports anthropiques de nutriments d'origine agricole, domestique ou encore industrielle (**S. Devidal, 2007**).

Les principaux nutriments à l'origine de l'eutrophisation sont le phosphore (principalement sous forme de phosphates) et l'azote (sous forme d'ammonium, de nitrates ou organique). La matière organique joue également un rôle important.

Les paramètres physiques du milieu comme l'ensoleillement ou la température de l'eau, peuvent eux aussi favoriser le processus d'eutrophisation. Ce type de pollution affecte tout particulièrement les lacs, où le renouvellement des eaux est en règle générale relativement lent. Ainsi, une quantité importante de nutriments s'accumule dans les lacs qui réceptionnent les eaux de ruissellement et des rivières de l'ensemble du bassin versant.

Stimulées par cet apport en éléments nutritifs, certaines algues ou macrophytes se développent de manière excessive et envahissent les couches d'eaux superficielles du lac.

Il en est de même pour les espèces animales (zooplancton et poissons). Cette biomasse en excès conduit, lorsqu'elle meurt et se décompose, à une augmentation de la charge naturelle de l'écosystème en matière organique biodégradable. Les végétaux aquatiques et les animaux morts qui se décomposent et sédimentent au fond du lac sont dégradés par les bactéries qui prolifèrent à leur tour. Ces bactéries, pour la plupart aérobies consomment de plus en plus d'oxygène.

Les conditions de faibles circulation et oxygénation au fond des lacs fait que l'oxygène des couches d'eaux profondes s'épuise. Des mécanismes de fermentation anaérobie peuvent alors prendre place. La matière organique s'accumule avec les sédiments. On parle alors de « vieillissement prématuré » du lac, qui, avec le dépôt des sédiments, se comble peu à peu.

Chapitre II : Traitement du phosphore

Introduction

Le déversement du phosphore dans les cours d'eau provoque leur eutrophisation, menant à la prolifération de certaines algues et plantes aquatiques.

Bien que l'eutrophisation soit aussi causée par le carbone et l'azote, le phosphore est l'élément limitant. Ainsi, il est important de le contrôler.

Trois grands types de procédés sont développés pour concentrer le phosphore dans la fraction solide (**M. Maurer et al, 1998**) :

- Les procédés physico-chimiques qui consistent à précipiter le phosphore par modification des conditions du milieu (pH) et/ou par ajout de réactifs.
- les procédés biologiques qui consistent à créer les conditions favorables à la croissance de micro-organismes capables d'accumuler le phosphore au delà de leurs stricts besoins de croissance.
- Les procédés mécaniques de séparation.

La combinaison de deux ou trois de ces possibilités permet d'atteindre des objectifs de qualité des rejets élevés (**G. Deronzier et al, 2004**).

II.1 Les procédés physico-chimiques

Le traitement du phosphore par voie physico-chimique consiste à piéger le phosphore dissous sous forme particulaire.

Des sels métalliques (fer ou aluminium) et/ou de calcium (la chaux) sont ajoutés à l'effluent à traiter pour former des précipités insolubles de phosphate (**P. Canler et al, 2007**).

Trois mécanismes de précipitation sont impliqués dans la déphosphatation physicochimique: (**J. Laurent, 1994**)

- la précipitation chimique des complexes hydroxy-métalliques de faible solubilité.

- adsorption sélective d'espèces phosphorées dissoutes sur la surface de complexes déjà précipités.
- la floculation et la co-précipitation de matières colloïdales finement dispersées.

Ces trois mécanismes ont lieu simultanément, ce qui explique les rendements élevés de déphosphatation atteints par les procédés de traitement physico-chimique.

II.1.1 Précipitation par les sels de fer

Parmi les sels métalliques à base de fer, on distingue ceux associés au fer ferrique (fer III ou Fe^{3+}), et ceux associés au fer ferreux (fer II ou Fe^{2+}).

La réaction mise en jeu a besoin de beaucoup d'oxygène, les ions ferreux et ferriques assurent une bonne efficacité d'élimination à différents pH (ferriques plutôt à pH acide, et ferreux plutôt à pH alcalin). Dans tous les cas une bonne efficacité d'élimination est obtenue à pH égale à 7 (qui est le pH des eaux usées) (**F.Cabanes, 2006**).

Les ions Fe sont ajoutés en excès en solution à cause des réactions de compétition en fonction de la composition de l'eau (**A. Durrant, 1999**).

II.1.2 Précipitation par les sels d'aluminium

L'ion aluminium utilisé pour la précipitation du phosphore est combiné avec les ions sulfates, sodium, chlorures ou hydroxydes au sein des réactifs (**G. Deronzier et al, 2004**).

La plupart du temps l'aluminium est ajouté dans la solution sous forme de sulfate d'aluminium. La réaction de base décrivant le phénomène peut s'écrire : (**V. Pambrun, 2005**)

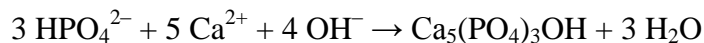


Dans les conditions de stœchiométrie, l'ion aluminium (Al^{3+}) réagit avec un ion phosphate (PO_4^{3-}). En réalité, le dosage à appliquer est un dosage en excès d'Al pour les mêmes raisons que le fer. Le pH de l'effluent à traiter est d'une importance particulière pour la précipitation de l'aluminium. L'efficacité maximale du sulfate d'aluminium se situe aux alentours de pH 5,5-6,5.

Cependant, pour une élimination plus efficace, le pH de la solution doit être légèrement supérieur pour anticiper une baisse de pH causée par un excès de sel d'aluminium (F.Cabanes, 2006).

II.1.3 Précipitation par les sels de calcium

On citera l'utilisation dans de très rares cas de la chaux seule (CaO) comme réactif de précipitation du phosphore. L'addition de chaux dans une eau résiduaire précipite les orthophosphates principalement sous forme d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$:



La solubilité de l'hydroxyapatite diminue avec l'augmentation du pH et par conséquent l'élimination du phosphore croît avec le pH.

Les doses de fer employées sont généralement comprises entre 10 et 120 g Fe par m³d'eau brute, légèrement inférieures pour l'aluminium, et jusqu'à 10% de la masse brute pour le calcium (A. Guivarch, 2001).

II.1.4 Rendement de la déphosphatation physico-chimique

L'un des enjeux de la déphosphatation physico-chimique réside à présent dans le développement de procédés fiables, économiques et applicables à grande échelle dans des stations d'épuration, permettant la formation de sels de phosphates non métalliques. Deux pistes sont à ce jour explorées:

- la formation de phosphates de calcium : ces molécules sont les mêmes que celles qui se trouvent dans les minerais, et sont donc utilisables par l'industrie des phosphates.
- la formation de struvite : ce sont des phosphates ammoniacaux de potassium ou de magnésium. Ces molécules contiennent de l'azote ammoniacal et sont donc bien adaptées à la production d'engrais (**V. Pambrun, 2005**).

II.2 Procèdes biologiques

La déphosphatation biologique est basée sur la capacité de certains micro-organismes à accumuler le phosphore au-delà de leur besoin métabolique. Ce métabolisme est connu sous le nom d'EBPR de l'anglais : « Enhanced Biological Phosphate Removal » (**M. Daumer, 2007**).

Deux conditions principales sont nécessaires pour assurer ce processus :

- l'exposition de la biomasse à une alternance anaérobie/aérobie (ou anaérobie/anoxie) pour créer un stress bactérien (**A. Durrant, 1999**).
- la présence de substrats organiques simples, particulièrement les acides gras volatils (AGV), pendant la phase anaérobie (**T. Baljic et al, 2002**).

II.2.1 Les procédés conventionnels par boues activées

II.2.1.1 Principe générale de l'épuration par boues activées

Le système de traitement par boue activée repose sur l'activité d'une culture bactérienne aérobie, maintenue en suspension dans un ouvrage spécifique alimenté par l'effluent à traiter (**H. Roques, 1980**).

L'eau épurée et en suite séparée de la biomasse par décantation gravitaire (clarificateur). La majeure partie des boues épaissies est recyclée vers le bassin d'aération de façon à maintenir une concentration cellulaire stable et suffisante pour la biodégradation (**J. Canler et al, 1999**).

II.2.1.2 Déphosphatation biologique par boues activées

Cette méthode exige de mettre en place un bassin biologique possédant deux zones qui se succèdent, la première en anaérobiose (absence d'oxygène dissous) et la seconde en aérobie.

En pratique, la recirculation des boues en tête du bassin biologique permet de placer les bactéries en conditions de stress. Elles ont alors tendance à sur-accumuler le phosphore dans le compartiment aérobie (**C. Delmare et all, 2010**).

Les différents systèmes de traitements du phosphore par boues activées cités dans la littérature sont les suivants :

a. Procédé Bardenpho

C'est le premier procédé du type dénitrification-déphosphatation (1973). Il comporte une zone d'anoxie, un réacteur aérobie, une seconde zone d'anoxie où se réalise la dénitrification endogène et enfin une zone aérobie de réactivation (**J. Laurent, 1994**).

Des mesures de la concentration en phosphore dans les différents compartiments ont montré un relargage massif de phosphore dans le troisième bassin, dans la mesure où celui-ci ne contenait pas de nitrates. Ce fut la première mise en évidence du rôle néfaste des nitrates sur le relargage des orthophosphates (**G. martin, 1997**).

b. Procédé Phoredox

Barnard (1976) plaça une zone anaérobie en tête de traitement pour créer le stress bactérien nécessaire à la déphosphatation. Ce procédé fut appelé Phoredox (**G. martin, 1997**).

Dans le bassin anaérobie sont introduits l'eau brute et le recyclage des boues issues du clarificateur. La liqueur mixte venant du bassin d'aération est recyclée dans la zone anoxie. Dans la mesure où les boues venant du clarificateur ne contiennent que peu de nitrates, les conditions d'anaérobiose stricte sont plus faciles à tenir que dans la configuration Bardenpho

c. Procédé Phoredox modifié

Il s'agit d'une simplification du système Phoredox dans lequel on a supprimé la seconde zone d'anoxie et la zone de réaération dans l'optique d'une réduction des coûts d'investissement (**J. Laurent, 1994**).

d. Procédé UCT

Pour minimiser l'effet des nitrates, Marais et Coll. (1980), proposent le procédé UCT (University of Cap Town).

Les boues secondaires sont recirculées dans le bassin anoxique et non dans le bassin anaérobie. Une nouvelle boucle de recirculation est introduite entre ces deux bassins anaérobies. En maintenant un taux de recirculation approprié, il est possible d'obtenir une concentration en nitrates, nulle dans le bassin anoxique et, par conséquent, aucun nitrate n'est recyclé dans le bassin anaérobie (**G.martin, 1987**).

Ce système a été modifié par les chercheurs de l'Université de Cap Town pour réduire les rapports NTK/DCO très élevés.

e. Procédé A/O et A2/O

Le procédé A/O, développé aux Etats-Unis (1980), est composé d'un bassin anaérobie suivi d'un bassin aéré. Son originalité réside dans le fait qu'il est modulable, c'est-à-dire que le bassin de boue activées est divisé en modules que l'on peut aérer ou non, d'où sa souplesse de fonctionnement.

La mise en place de la nitrification-dénitrification modifie ce procédé qui devient procédé A2/O, identique au phoredox modifié (**G. martin, 1987**).

II.2.2 Déphosphatation par une biomasse fixée

La déphosphatation biologique dans les systèmes de traitement à biomasse fixée, où le biofilm se développe sur un support solide est plus difficile à réaliser (**R. Villemuri, 2009**). Le problème majeur réside dans l'exposition de la biomasse fixée à une alternance de phase anaérobiose/aérobiose.

Dans une boue activée cette séquence est accomplie dans l'espace alors que, dans un biofilm, cette réalisation s'obtient dans le temps. Donc, les systèmes à biofilm doivent opérer pendant une période de temps limité sous la condition anaérobie.

II.3 Les procédés mécaniques de séparation

Les procédés mécaniques permettent d'extraire le phosphore particulaire de l'effluent soit par décantation, soit à l'aide d'une filtration sous vide.

Ils contribuent de façon marginale au traitement du phosphore des eaux usées urbaines du fait de la forte proportion de phosphore dissous dans ce type d'effluent.

En revanche, ils sont efficaces pour des effluents dans lesquels le phosphore particulaire est majoritaire (**M. Daumer, 2007**).

Chapitre III :Déphosphatation par une biomasse fixée

Introduction

Jusqu'à présent, presque toutes les applications de la déphosphatation biologique sont réalisées dans des variantes du système à boues activées. Par contre la déphosphatation dans les systèmes de traitement à biomasse fixée est beaucoup moins étudiée même si les problèmes de gonflement de boue, de formation de mousse et de libération secondaire du phosphore, souvent rencontrés dans les boues activées, sont évités.

L'application de la déphosphatation biologique dans des réacteurs à biomasse fixée a été réalisée dans divers types de bioréacteurs dont les principaux sont : le réacteur biologique séquentiel à biofilm (RBS-BF), le réacteur biologique séquentiel à biodisques (RBS-BD), le réacteur biologique à lit fluidisé (RBLF), le réacteur submergé à lit fixe (RSLF) et le réacteur biologique à membrane (RBM) (**T. Baljic et al, 2002**).

III.1 Principe général de l'épuration par un lit bactérien

Les procédés biologiques d'épuration par une culture fixée s'inspire de méthodes mises à l'épreuve dans l'épuration par le sol (**C. Gomella et al, 1983**).

Ce concept est à la base de plusieurs procédés dont les plus répandus sont les lits bactériens, les disques biologiques et plus récemment les biofiltres immergés (**G. Grosclaude, 1999**).

Le principe de fonctionnement d'un lit bactérien consiste à faire ruisseler l'eau à traiter sur une masse de matériaux poreux ou caverneux, accumulés sur une hauteur convenable, qui sert de support aux micro-organismes épurateurs. Cette culture bactérienne colonise la surface du support solide en formant un biofilm (**M. Séguret, 1998**).

Il s'agit d'une couche dense de bactéries, qui ont la capacité de produire des polymères leur permettant de former un film et d'adhérer à un support (**L. Julien, 2006**).

Le matériau de support sur lequel s'accroche le biofilm est l'élément essentiel du système. Il doit répondre à un double impératif : la fixation de la biomasse et la rétention physique des matières en suspension. À cette fin on peut utiliser des supports naturels comme du gravier et des pierrailles concassées dans le lit bactérien ou encore, des matériaux synthétiques pour les systèmes plus modernes. Plus récemment, sont apparus les supports de plastique, très légers, sans volume mort, et autoportants.

On pourra observer trois couches dans le biofilm, de l'extérieur vers l'intérieur (**F.Edeline, 1980**) :

- une couche aérobie en croissance, recevant du substrat.
- une couche aérobie ne recevant pas de substrat, non en croissance, mais en respiration endogène.
- une couche anaérobie ne recevant ni oxygène, ni substrat, qui opère en fermentation gazeuse.

On peut représenter comme suit un élément de lit bactérien :

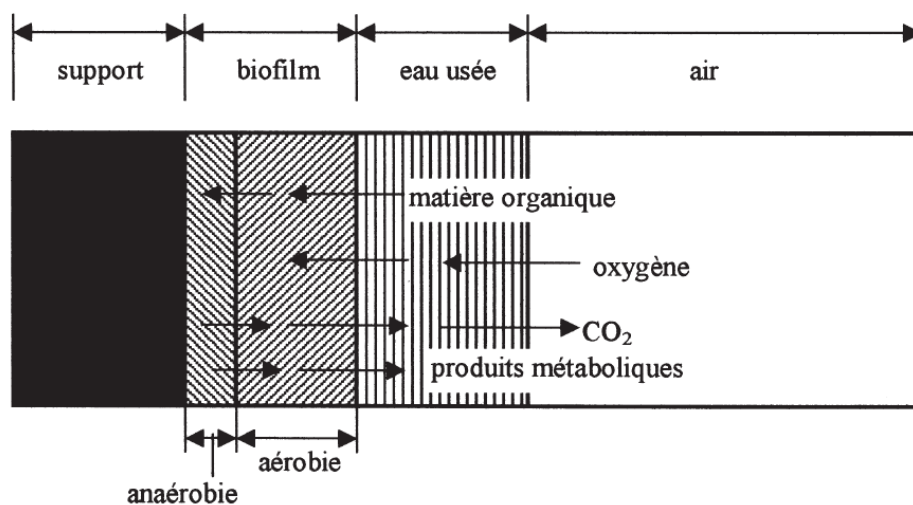


Figure III.1 : Vue macroscopique d'un élément de biofilm (*T.Baljic et al, 2002*).

III.1.1 Avantages de l'épuration par une biomasse fixée par rapport à la biomasse en suspension

La capacité des cellules à se développer sous forme de biofilm leur confère des avantages décisifs par rapport aux cellules en suspension. Ces avantages comprennent **(D. Nicolas, 2008)** :

- Une accumulation élevée de biomasse dans le réacteur.
- Une plus grande stabilité, notamment aux variations subites (chocs) de la charge **(E. Cook et al, 1978)**.
- La biomasse en suspension peut être éliminée par l'écoulement liquide, alors que les bactéries du biofilm sont davantage protégées de ce phénomène de lessivage **(O. Wanner et al, 2006)**.
- Le biofilm joue un rôle de barrière, aussi bien pour les composés néfastes à la croissance bactérienne que pour les substrats.
- Il y a indépendance entre le temps de rétention hydraulique et le temps de rétention de la biomasse sur les supports ce qui confère à cette technologie une flexibilité opérationnelle et donc une facilité d'opération exceptionnelle.
- Les biomasses immobilisées ont tendance à mieux décanter que les biomasses en suspension.
- Une sensibilité moindre aux basses températures.

III.2 Les microorganismes responsables de l'élimination du phosphore

Les bactéries impliquées dans la déphosphatation (bio-P) sont **(M. Wagner, 2002)** :

- Les PAO (polyphosphate accumulating organisms) :

Ce sont des organismes capables de stocker des PHA (polyhydroxyalcanoates) en anaérobiose en utilisant de l'énergie issue de l'hydrolyse des phosphates et de consommer les orthophosphates en condition aérobie en hydrolysant les PHA. Les travaux de Seviour et al (2003) montrent que les principales bactéries appartenant

au groupe des PAO sont : *Acinetobacter spp*, *B-Proteobacteria*, *Actinobacteria* et *Rhodocyclus*.

On trouve parmi les espèces bactériennes responsables du phénomène de déphosphatation biologique, majoritairement, le genre *Acinetobacter spp*. C'est un coccobacille aérobie strict, gram négatif, utilisant comme substrat carboné : l'acétate, l'éthanol et le succinate mais en aucun cas le glucose et le lactose (**D. Pandolfi, 2006**).

III.3 Mécanismes bactériens de la déphosphatation biologique

De nombreux travaux de recherche ont permis de comprendre le mécanisme d'élimination biologique du phosphore des eaux usées par suraccumulation des phosphates (**Y. Comeau, 1997**). Dans une boue activée classique, la teneur en phosphore organique est de l'ordre de 2 % par gramme de biomasse (exprimée en matière volatile en suspension), dans une boue activée déphosphatante la teneur en phosphore organique peut atteindre 8 à 10 % par gramme de biomasse.

Les principaux groupes microbiens responsables de l'épuration des eaux usées se divisent en microorganismes autotrophes (source de carbone inorganique : CO_2) et hétérotrophes (source de carbone organique).

Parmi les hétérotrophes se trouvent les microorganismes supérieurs aérobies strictes tels les protozoaires et rotifères et la plupart des bactéries. Les bactéries dénitrifiantes sont aussi aérobies mais, en absence d'oxygène (O_2), elles peuvent utiliser les nitrates (NO_3^-) en remplacement de l'oxygène pour continuer de respirer et croître à un taux légèrement réduit. Les bactéries fermentaires sont aussi la plupart aérobies mais, en absence d'oxygène, pourront croître à un taux réduit grâce à la production d'acides gras volatils (AGV).

Un groupe particulier de bactéries hétérotrophes aérobies est celui des bactéries déphosphatantes. Ces bactéries ont le potentiel d'accumuler du phosphore bien au-delà de leurs besoins métaboliques de croissance. Nicolls et Osborn (1979) ont été les premiers à avancer qu'en condition anaérobie, les bactéries déphosphatantes utilisent les réserves intracellulaires, soit les polyphosphates, comme

source d'énergie, et font le stockage du substrat simple organique sous la forme de polymères : le poly- β -hydroxyalbutyrate (PHB) et le poly- β -hydroxyvalérate (PHV), et parfois même le glycogène si l'affluent contient une proportion importante de sucres. En même temps se produit le relargage dans l'eau du phosphore présent dans la biomasse (**T.Baljić et al, 2002**). Il n'y a alors pas croissance mais bien simplement un échange de composés de stockage.

Pendant la phase aérobie, les phosphates précédemment libérés sont accumulés par la biomasse alors que les réserves internes de carbone polymérique (PHB et PHV) sont consommées. La réabsorption de phosphore est plus importante que le relargage.

En conditions aérobies le substrat soluble fait l'objet d'une compétition entre tous les microorganismes hétérotrophes, alors que les PHB et PHV stockés par les bactéries déphosphatantes leur sont "réservés».

Sous conditions anoxies (présence de nitrates mais absence d'oxygène), les bactéries dénitrifiantes consomment la matière organique soluble en utilisant les nitrates au lieu de l'oxygène. Le sous-groupe des bactéries dénitrifiantes déphosphatantes consomme alors ses réserves de PHB et régénère ses réserves polyphosphates intracellulaires sans attendre les conditions aérobies. Comme l'autre sous-groupe des bactéries déphosphatantes non-dénitrifiantes ne peut croître, il continue de stocker les AGV disponibles (qui font maintenant l'objet d'une compétition "déloyale" en consommant leurs réserves de polyphosphates.

En conditions anoxies, le résultat net sur le profil du phosphate sera celui d'un relargage ou d'un captage par la biomasse, dépendamment de l'activité de chacun de ces deux sous-groupes déphosphatants, en fonction de la disponibilité des nitrates et des AGV (**Y. Comeau, 1997**).

La déphosphatation biologique est donc le résultat de deux phénomènes principaux (**M. Silva, 2008**) :

- Le stockage de matière organique avec relargage du phosphore de la biomasse en anaérobiose.
- L'accumulation du phosphore par la biomasse en aérobiose avec métabolisme de la matière organique précédemment stockée.

Donc, le fait de soumettre la biomasse à une séquence anaérobie/aérobie s'avère essentiel pour la déphosphatation biologique. Sans la présence de cette alternance on doit s'attendre à une très faible efficacité d'enlèvement du phosphore par la biomasse fixée, soit une valeur maximale d'environ 20% (**A. Zanoni, 1976**).

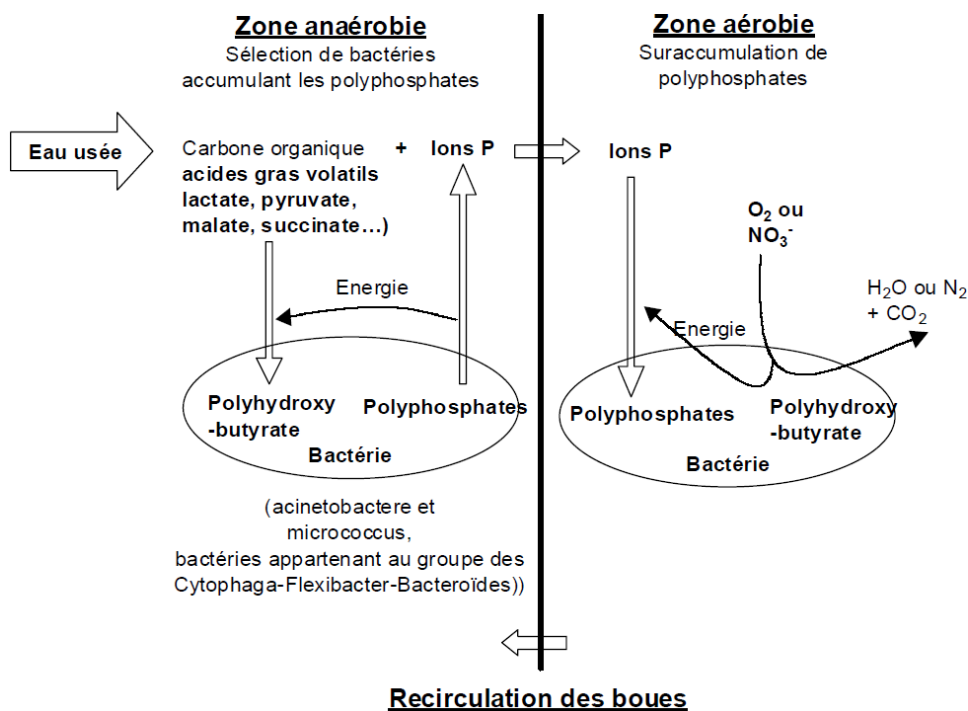


Figure III.2 : Principe de la déphosphatation biologique (V. Loodsrecht et al, 1997).

III.4 Application de la déphosphatation biologique par une biomasse fixée

La déphosphatation biologique par une biomasse fixée peut être réalisée par :

- L'utilisation d'un réacteur séquentiel (batch) à biofilm : (**G. Martinez et al, 1991**) Le cycle est réalisé en trois phases principales : le remplissage, la réaction (anaérobie et aérobie en séquence) et le soutirage de l'effluent. L'avantage de ce système est la réalisation de la séquence entière à l'intérieur du même réacteur, en l'occurrence la compétition pour l'oxygène entre les bactéries déphosphatantes et les bactéries nitrifiantes ne permet que la réalisation partielle de la nitrification.

- L'utilisation d'un réacteur à biofilm en continu où la direction de l'écoulement et l'aération dans deux réacteurs sont changées en séquence : (**R. Gonçalves et al, 1992**)

La réalisation de cette séquence permet l'optimisation de la charge organique appliquée selon les besoins de la biomasse lors de l'anaérobiose et de la charge en phosphore qui doit éliminer pendant l'aérobiose

- La réalisation d'une phase anaérobie en batch et une phase aérobie avec alimentation continue : (**C. Yoon et al, 1990**)

Ce système a été réalisé afin de surmonter le problème de la charge en phosphore introduite instantanément au début de la phase aérobie, et qui se montre plus faible que la capacité maximale d'accumulation de la biomasse.

III.5 Facteurs dont dépend le processus de déphosphatation biologique

III.5.1 La charge organique

La source de carbone utilisable par les bactéries déphosphatantes est la DCO facilement biodégradable. Elle est composée essentiellement d'acides gras volatils comme l'acide acétique (ou acétate de...), l'acide propionique (ou propionate de...), l'acide butyrique (ou butyrate de...). Les acides volatils présents dans les eaux usées sont généralement issus du processus de fermentation de molécules de plus grande taille.

Afin d'assurer une déphosphatation efficace, les eaux usées doivent contenir une quantité minimale d'AGV comprise entre 25 et 100 mg/l pour chaque mg de P à éliminer (**G. Deronzier et al, 2004**).

III.5.2 Le pH

Le pH est un facteur important régissant la déphosphatation biologique et intervient précisément au cours de la phase d'anaérobiose. Un pH bas entraîne une diminution du ratio phosphore relargué /acétate absorbé.

En effet, l'augmentation du gradient de pH, de part et d'autre de la membrane cellulaire des bactéries, nécessite une énergie supplémentaire pour le transport de l'acétate. Une partie de l'énergie induite par l'hydrolyse des polyphosphates est donc dédiée à cette tâche alors que, dans des conditions de pH optimal, elle sert au stockage de PHB. Un pH de $6,8 \pm 0,7$ constitue une gamme acceptable (Liu et al, 1996).

III.5.3 La température

Une augmentation de la température favorise l'élimination biologique du phosphore. Cela peut être expliqué comme suit :

- L'augmentation des vitesses de relargage/réabsorption de phosphore, de consommation de substrat et de croissance bactérienne. Les mécanismes d'absorption et de relargage de phosphore pouvant être ralentis à faible température (8-10 °C).
- L'augmentation substantielle de la quantité de substrats rapidement biodégradables (AGV) avec la température.
- L'amélioration de l'efficacité des processus de nitrification/dénitrification, ayant une répercussion positive sur la déphosphatation.

III.5.4 L'âge des boues

Pour un âge de boues supérieur à 35 jours, la déphosphatation biologique n'est plus efficace (Ekama et al, 1983). La capacité d'accumulation de phosphore de la biomasse est alors saturée et le relargage dû à l'activité endogène augmente. Lorsque les boues sont plus jeunes, la vitesse de réaction est plus rapide. Un âge de boues d'environ 20 jours est compatible avec un bon rendement de déphosphatation biologique.

III.5.5 Présence d'oxygène et de nitrate dans la zone anaérobie

En phase d'anaérobiose, l'oxygène qui peut être apporté par les eaux usées ou par les retours de boue, réduit, voire inhibe le phénomène de relargage. Il en est de même pour les nitrates, car le sous-groupe des bactéries déphosphatantes aérobies facultatives (intervenant dans le processus de dénitrification) oxyde les acides gras à l'aide des nitrates, au lieu de les transformer en PHA.

III.6 Modèles biochimiques

III.6.1 En conditions anaérobies

En phase anaérobie, l'acétate est stocké sous forme de PHB à l'intérieur des bactéries bio-P. A cette fin, l'acétate serait tout d'abord transformé en acétyl-CoA. Le transport de l'acétate à l'intérieur de la cellule requiert de l'énergie, et la transformation d'acétyl-CoA en PHB requiert des molécules réductrices, telles que les NADH. Deux explications ont été proposées pour identifier la source de cette énergie de transport et de ces molécules réductrices :

La première fait intervenir les poly-P et le cycle de Krebs (**Figure 5**). L'énergie de transport serait fournie par l'hydrolyse des poly-P: le gradient de pH, nécessaire pour que le transport de l'acétate puisse s'effectuer, pourrait être rétabli soit par l'utilisation directe des poly-P soit par leur utilisation indirecte, via la production d'ATP. L'énergie produite par les poly-P pourrait aussi être utilisée pour la transformation d'acétate en acétyl CoA. Les orthophosphates en excès seraient alors relâchés à l'extérieur de la cellule via une enzyme de transport contrôlée par le gradient de pH. Bien que normalement inhibé en conditions anaérobies, le cycle de Krebs pourrait, à partir d'une fraction de l'acétyl-CoA synthétisé à partir de l'acétate, fournir les molécules de NADH requises pour le stockage de PHB depuis l'acétate.

Le deuxième modèle considère aussi que l'énergie requise pour la transformation de l'acétate en acétyl-Co A provient de l'hydrolyse des poly-P, mais propose une autre source de NADH: la dégradation du glycogène (par glycolyse),

préalablement accumulé dans la cellule fournirait les NADH requis pour la transformation de l'acétyl-CoA en PHB.

III.6.2 En conditions aérobies

Au début de la phase aérobie, les bactéries bio-P disposent d'une réserve importante de PHB et d'une quantité réduite de poly-P.

Les substrats carbonés externes étant aussi consommés par la biomasse, les bactéries bio-P utiliseraient alors leurs réserves de PHB comme source d'énergie et de croissance.

Selon Comeau et al (1986), comme en présence d'oxygène, le rapport ATP/ADP dans la cellule augmente, la formation de poly-P, à partir d'ATP et de phosphates solubles captés de l'extérieur, pourrait avoir lieu.

Pour les modèles prenant en considération le glycogène, la réaction de formation de glycogène à partir du PHA en conditions aérobies doit aussi être considérée (**R. Caroline Ky, 1999**).

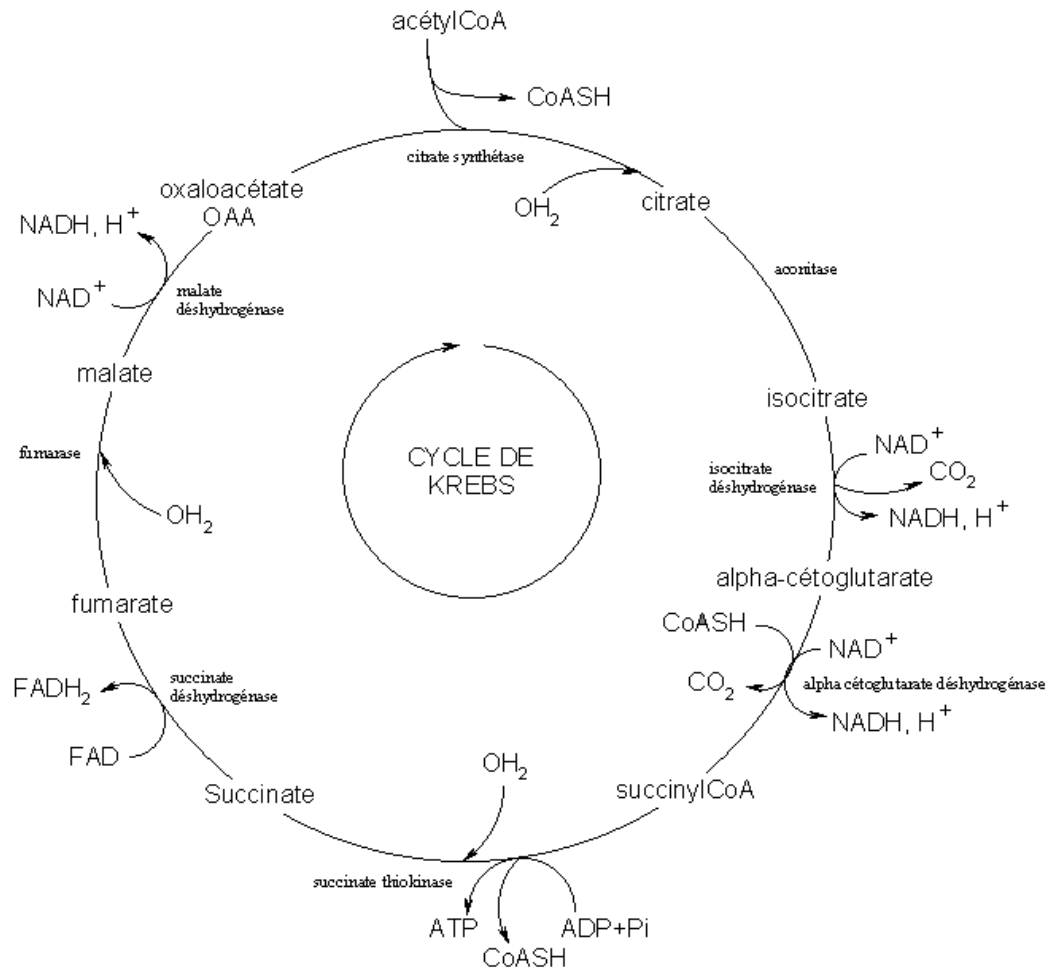


Figure III.3 : Cycle du krebs

Chapitre IV :Partie expérimentale

IV.1. Matériels et méthodes

IV.1.1 Maquette de laboratoire

Dans le cadre de la déphosphatation biologique par une biomasse fixée, le dispositif expérimental utilisé comprend :

- Un bassin d'alimentation contenant l'effluent synthétique.
- Un bassin contenant le concentrât.
- Une colonne en verre remplie de charbon actif (réacteur), équipée de différents points de prélèvements permettant de suivre l'évolution des paramètres à différents niveaux du lit.
- Une pompe péristaltique permettant de faire varier le débit et par conséquent la vitesse de passage dans la colonne.
- Une pompe à air assurant l'aération en phase aérobie.

Tableau IV.1 : *Caractéristiques de l'appareillage.*

Appareillage	Caractéristiques
pompe péristaltique	J.P.SELECTA,s.a PR 2003
Spectrophotomètre	SHIMADZU muni du logiciel « WinFirst »
Pompe à air	AQUARIUM AIR PUMP 220-240 VOLTS A.C

Tableau IV.2 : *Caractéristiques de la colonne (réacteur).*

Hauteur de la colonne (m)	1.2
Section de la colonne (m ²)	2×10 ⁻³
Volume de la colonne (m ³)	2.4×10 ⁻³
Hauteur utile (m)	0.65
Volume utile (m ³)	1,3×10 ⁻³

Tableau IV.3 : *Caractéristiques du matériau (charbon actif).*

Propriétés	Résultats
Humidité (%)	4,21
Cendres (%)	5,25
Porosité (%)	27,0
Densité réelle (g/cm ³)	1,59
Densité apparente (g/cm ³)	0,5
Surface spécifique (m ² /g)	1183

IV.1.2 Méthodes d'analyse

Les différents paramètres suivis le long de la colonne sont : la concentration en phosphates, nitrates, nitrites et DCO.

Sur le tableau 3 sont portées les méthodes d'analyses utilisées pour notre étude selon les normes (voir annexes) :

Tableau IV.4 : Méthodes d'analyse.

paramètres	Méthodes d'analyse	normes
Nitrates	Colorimétrique	AFNOR NF 90 102
Nitrites	Colorimétrique	AFNOR NF 90 013
DCO	Colorimétrique	Standard Methods
Phosphates	Colorimétrique	ISO N° 6878

IV.1.3 Alimentation

L'alimentation correspond à un effluent synthétique dont la composition est la suivante :

- P-PO₄ (KH₂PO₄)= 30 mg/l
- N-NO₃(KNO₃)= 100 mg/l
- CH₃COO(CH₃COONa)=196 mg/l correspondant à une DCO de 300 mg/l d'O₂
- Les oligo-éléments sont apportés par l'eau du réseau de distribution.

Selon **G. Deronzier et al**, la quantité d'AGV est comprise entre 25 et 100 mg/l pour chaque mg de P à éliminer, cela nous a conduits à utiliser une quantité de 25mg/l d'acétate pour chaque mg de P à éliminer.

IV.2 Mode opératoire

IV.2.1 Essai à blanc

Bien que le charbon actif soit un adsorbant, c'est aussi un milieu de fixation pour la croissance bactérienne.

Cependant, avant d'ensemencer le réacteur nous avons réalisé un essai à blanc afin de connaître la capacité adsorbante du charbon.

Pour ce faire nous avons fait circuler en flux ascendant un effluent synthétique ayant une forte concentration en phosphore de l'ordre de 10 mg/l.

Les résultats sont illustrés sur la **Figure IV.1**:

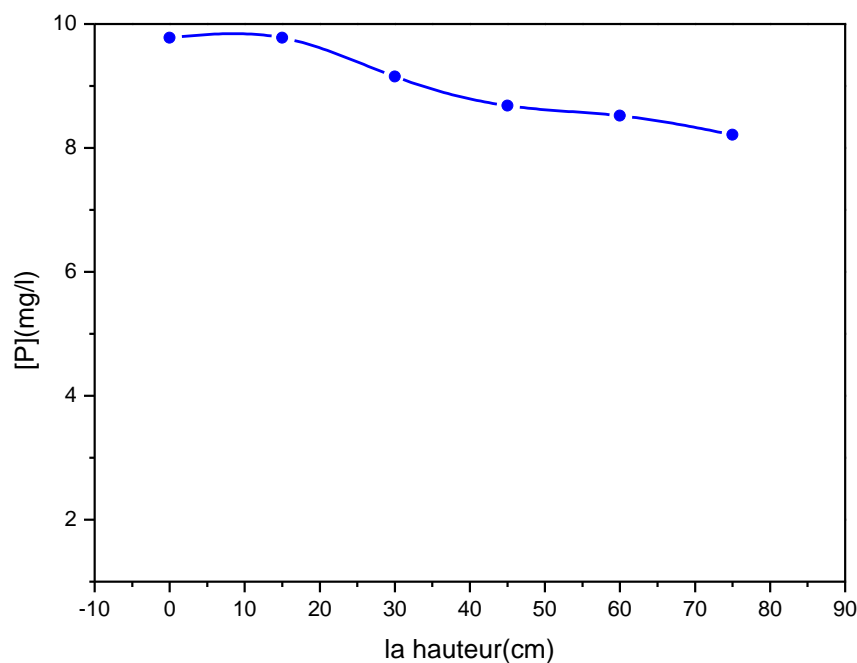


Figure IV.1 : Evolution du phosphore en fonction de la hauteur du lit

Nous constatons qu'il y a une adsorption du phosphore sur le charbon, cette quantité adsorbée sera consommée tôt ou tard par les micro-organismes.

IV.2.2 L'ensemencement du réacteur

La colonne a été ensemencée par une biomasse dénitrifiante préalablement sélectionnée en mode batch à partir d'une boue activée récupérée au niveau de la station de traitement d'eaux usées de Beni Messous. La fixation des microorganismes a été réalisée par le passage, en circuit fermé et à faible vitesse, d'une quantité de boue présélectionnée représentant 2% du volume total du réacteur. Une fois que la biomasse colonise les supports et développe un biofilm, le réacteur fonctionne en continu.

IV.2.3 Cycle d'opération du réacteur séquentiel

Le réacteur est alimenté à l'aide de la pompe péristaltique opérant en flux ascendant afin d'éviter la formation de poche de gaz.

Le fonctionnement séquentiel retenu pour notre étude est le suivant :

1. Phase anaérobie : d'une durée de 2 heures. En réalité le réacteur fonctionne en anoxie puis en anaérobie, après une consommation des nitrates éventuels de l'effluent.
2. Phase aérobie : d'une durée de 6 heures. L'affluent sortant de la phase anaérobie est recueilli dans le bassin de concentrât pour être réintroduit dans la colonne. L'aération est assurée par une pompe à air.

Il est important de noter que le premier compartiment (de 0 à 15cm) est considéré comme une zone morte du fait qu'il n'est pas aéré.

Tableau IV.5 : *Caractéristiques de la phase anaérobie/ aérobie.*

	Phase anaérobie	Phase aérobie
Temps de séjour (h)	2	6
Vitesse (m/h)	0,325	0,108
Débit (m³/h)	$6,5 \times 10^{-4}$	$2,166 \times 10^{-4}$

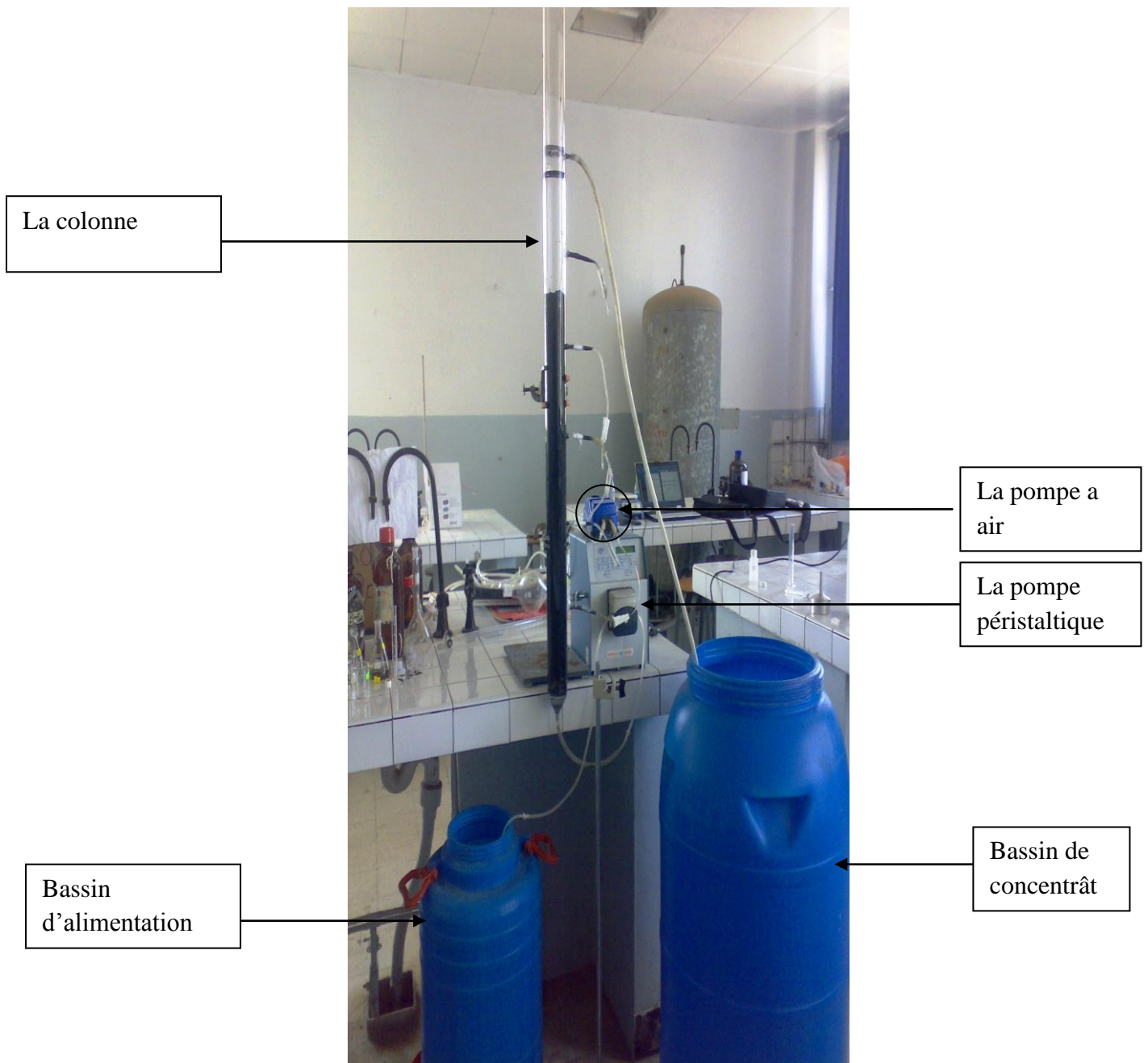


Figure VI.2 : *Dispositif expérimental*

IV.3 Résultats et discussions

Dans un premier temps nous avons essayé d'adapter le bioréacteur pour la dénitrification : une période d'enrichissement de la biomasse a été effectuée en conditions dénitrifiantes.

Plusieurs modifications de certains paramètres ont été réalisées (hauteur du matériau, vitesse de passage de l'alimentation) afin d'obtenir un meilleur rendement de dénitrification.

Après l'établissement d'une activité de dénitrification (au bout de 7 jours), nous avons exposé la biomasse aux conditions favorables à la déphosphatation afin de favoriser le développement des bactéries déphosphatantes.

Après une semaine de fonctionnement une activité de déphosphatation a été enregistrée.

IV.3.1 Influence de la concentration initiale en nitrates

Dans le but d'optimiser la concentration initiale en nitrates nous avons fait circuler l'effluent synthétique à différentes concentrations en nitrates à savoir : 50mg/l ; 100mg/l ; 150mg/l ; 200mg/l ; 250mg/l.

Le suivi du fonctionnement du réacteur est réalisé par l'examen de l'évolution des paramètres suivants dans les deux phases anaérobie/aérobie : Phosphate, Nitrate, Nitrite, DCO (deux essais ont été effectués pour chaque échantillon).

Les résultats sont présentés sur **les Figures IV.3.1.a, IV.3.1.b, IV.3.1.c, IV.3.1.d, IV.3.1.e**

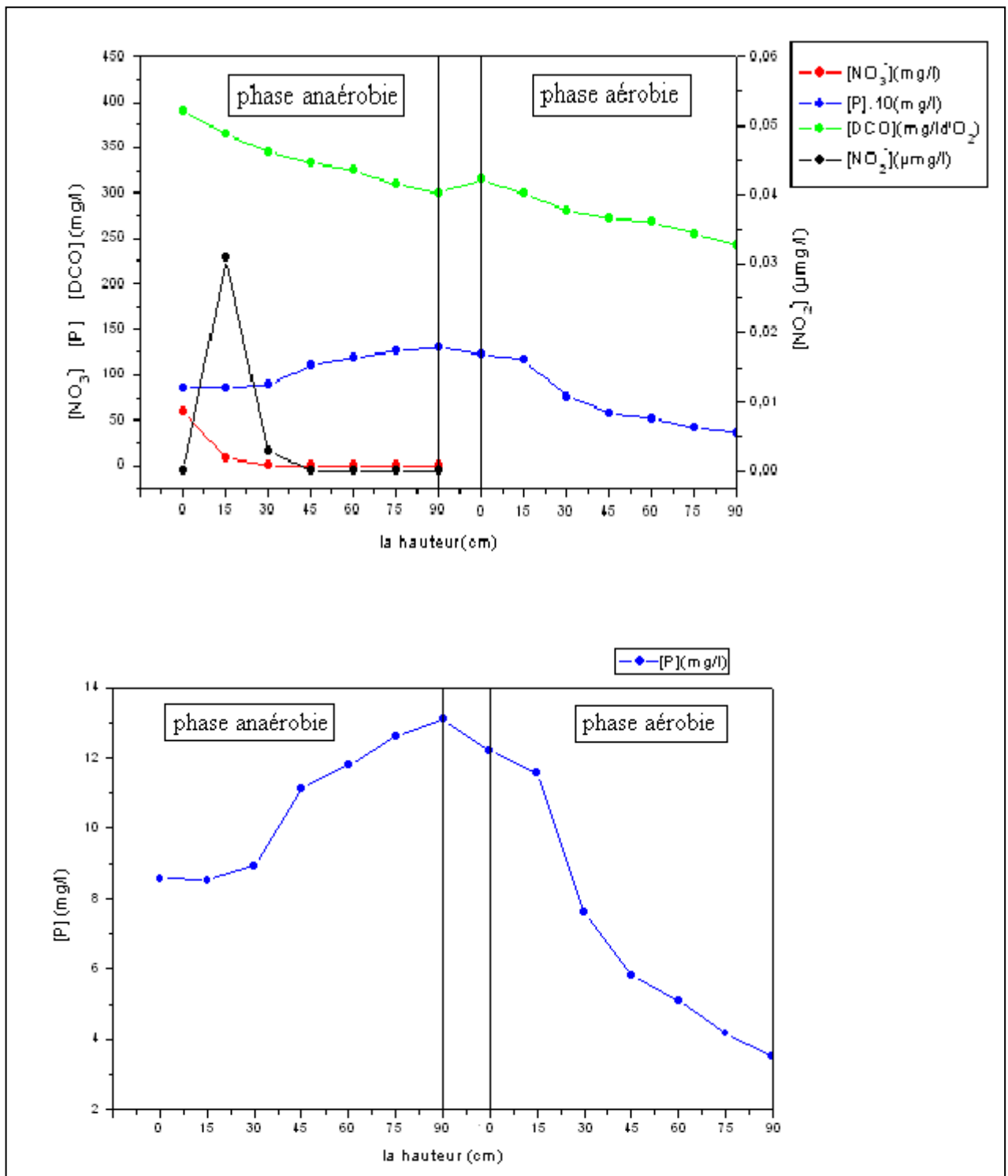


Figure IV.3.1.a : Evolution de $[NO_3^-]$; $[NO_2^-]$, $[DCO]$, $[P]$ pour une concentration initiale de 50mg/l en $[NO_3^-]$

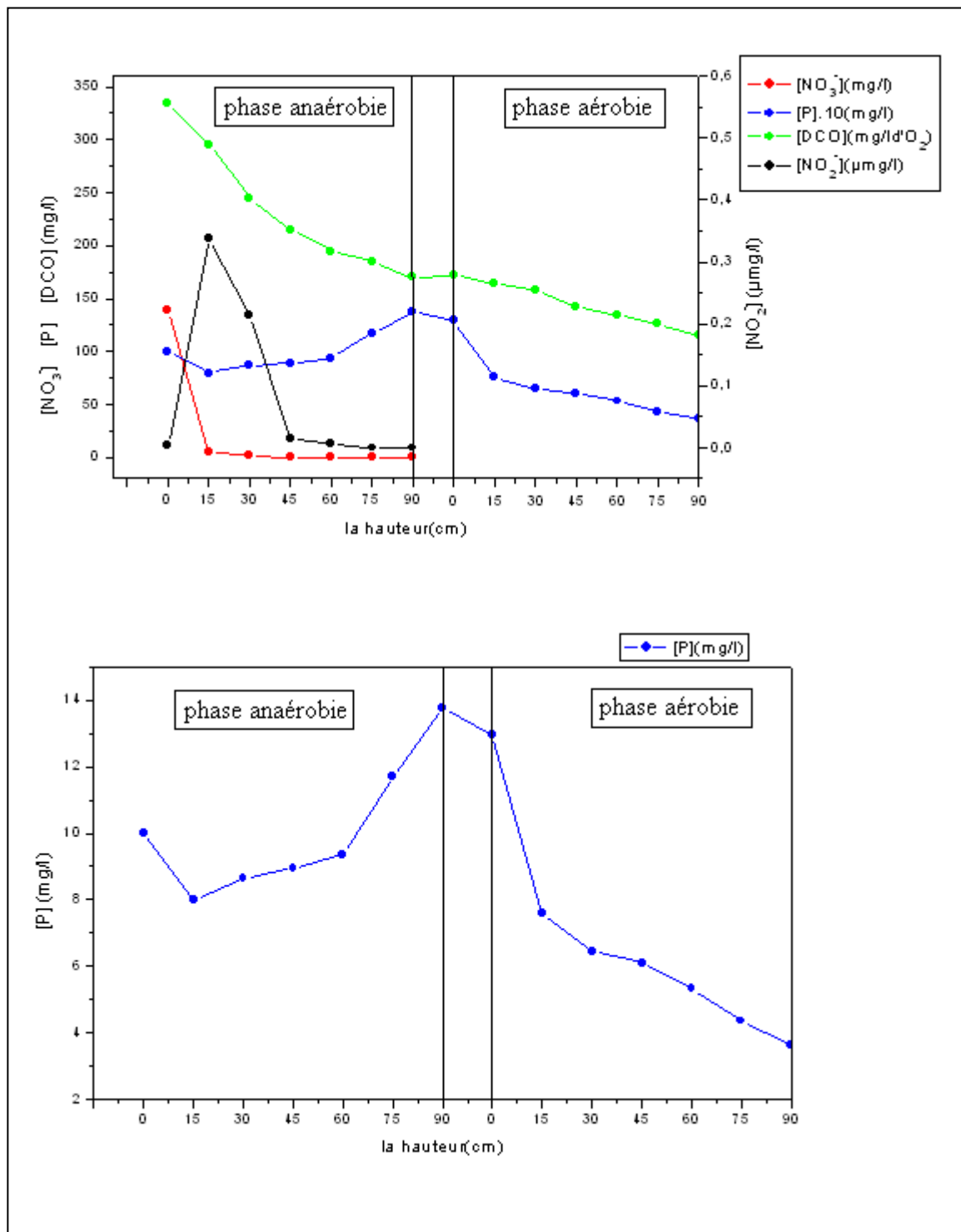


Figure IV.3.1.b : Evolution de $[NO_3^-]$; $[NO_2^-]$, $[DCO]$, $[P]$ pour une concentration initiale de 100mg/l en $[NO_3^-]$

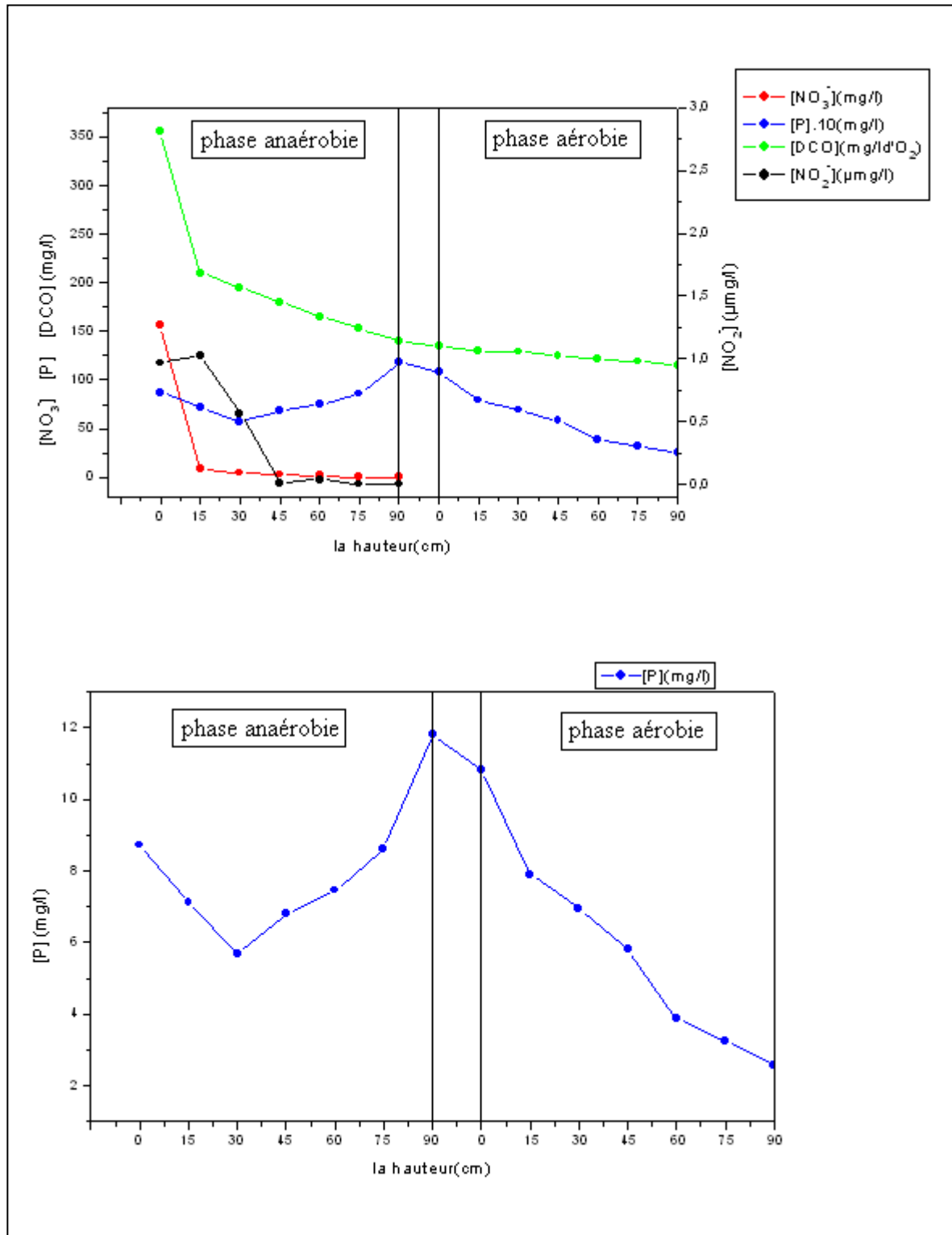


Figure IV.3.1.c : Evolution de $[NO_3^-]$; $[NO_2^-]$, $[DCO]$, $[P]$ pour une concentration initiale de 150mg/l en $[NO_3^-]$

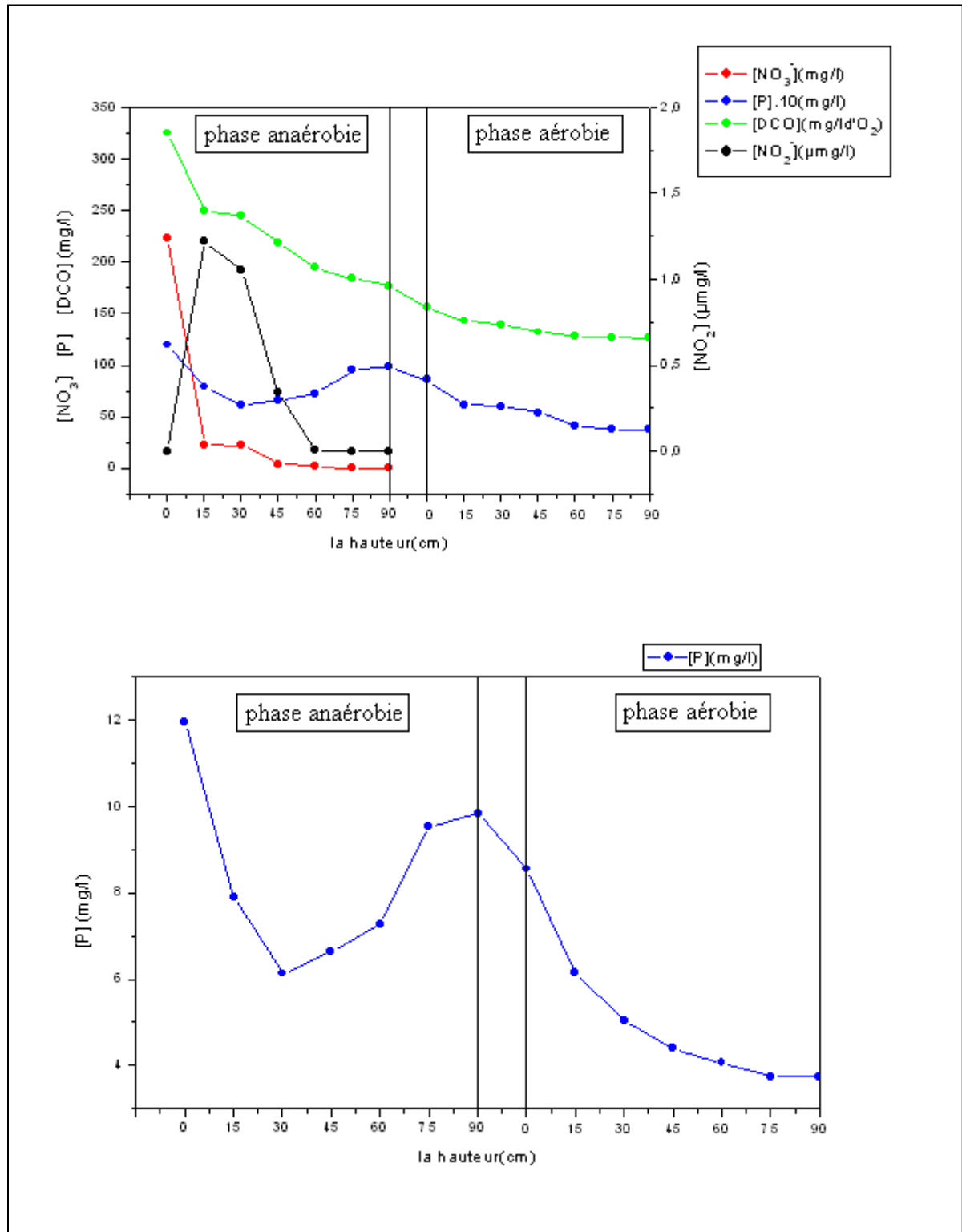


Figure IV.3.1.d : Evolution de $[NO_3^-]$; $[NO_2^-]$, $[DCO]$, $[P]$ pour une concentration initiale de 200mg/l en $[NO_3^-]$

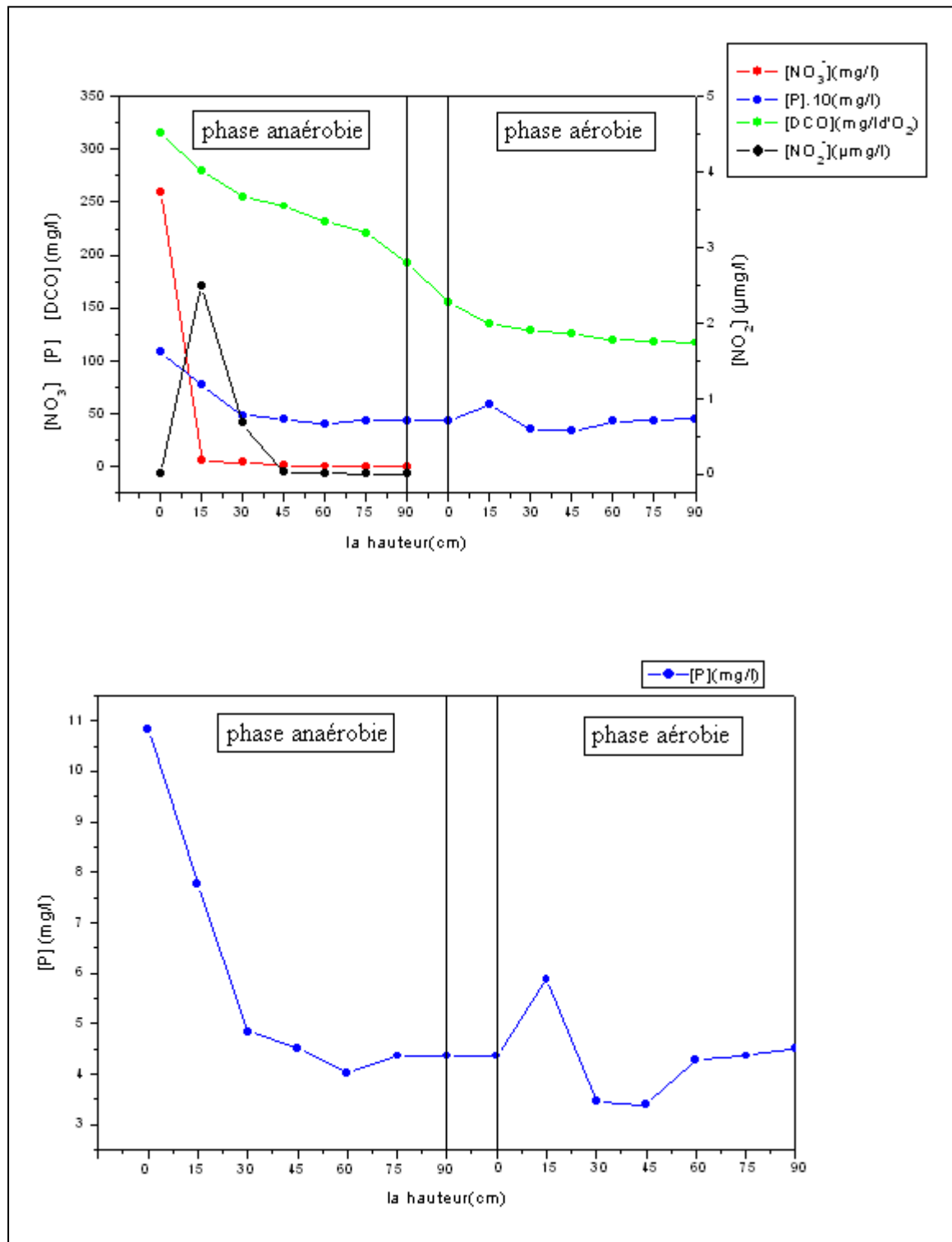


Figure IV.3.1.e : Evolution de $[NO_3^-]$; $[NO_2^-]$, $[DCO]$, $[P]$ pour une concentration initiale de 250mg/l en $[NO_3^-]$

Nous pouvons en déduire que :

Les courbes d'évolution des nitrates en phase anaérobie indiquent une forte activité de dénitrification : les nitrates sont totalement consommés.

La dénitrification se situe dans les 15 premiers centimètres, cela peut être expliqué par une colonisation importante du lit dénitrifiant en bas de colonne.

Nous constatons également que la concentration en nitrites augmente parallèlement à la diminution de la concentration des nitrates pour atteindre une valeur maximale, puis diminue jusqu'à une valeur proche de zéro, cela peut être expliqué par le fait que les nitrates sont en premier lieu réduits en nitrites (dénitrification) avant d'être transformés en azote gazeux (**M. Ratel**) selon le schéma :



L'observation des courbes correspondantes à l'évolution du phosphore le long de la colonne dans les deux phases (anaérobie/aérobie) permet de mettre en évidence un relargage de phosphore en phase anaérobie suivi d'une consommation du phosphore en phase aérobie.

Il semblerait qu'au cours de la phase anaérobie, le relargage est dépendant de la présence des nitrates et des nitrites. En effet des conditions anoxiques et donc la présence de l'oxygène lié aux nitrates et nitrites durant la phase de stress (anaérobiose) a en général un effet défavorable sur le phénomène de relargage, par conséquent sur la performance de la déphosphatation biologique ; ceci est en accord avec les observations de **Y. Comeau, 1990** et qui s'expliquerait par l'influence négative qu'exercent les nitrates sur le stockage anaérobie de PHB et PHV.

En présence des nitrates, la matière organique facilement stockable comme (l'acétate), est consommée par les microorganismes pour réaliser la dénitrification plutôt que d'être stockée sous forme de PHB et PHV par les bactéries déphosphatantes (**T.Baljić et al, 2002**). Pour cette raison nous n'avons enregistré aucun relargage de phosphore avec 250 mg/l de nitrates.

En ce qui concerne l'évolution de la DCO l'abattement observé serait dû à la consommation du substrat carboné par la biomasse épuratrice.

Le tracé de la figure **IV.3.2** nous permet d'observer qu'au-delà d'une concentration de 150 mg/l un ralentissement de l'activité déphosphatante des bactéries. Ceci nous a conduits à choisir cette concentration comme valeur optimale pour la suite de notre travail.

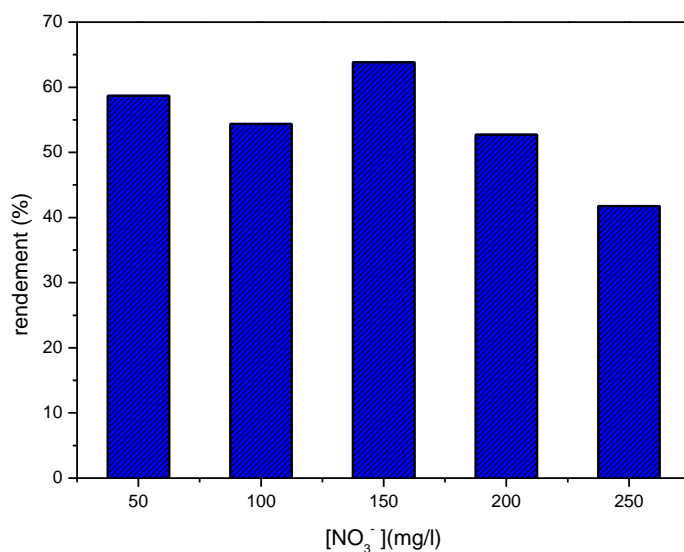


Figure IV.3.2 : *Variation du rendement de la déphosphatation en fonction de la concentration des nitrates.*

IV.3.2 Influence de la concentration initiale de phosphore

Etant donné que notre étude consiste à traiter un effluent fortement chargée en phosphore, nous avons essayé d'étudier l'influence de la charge volumique sur le processus de déphosphatation le long de la colonne.

Pour se faire, nous avons fait circuler à flux ascendant l'alimentation à différentes concentrations en phosphore (20mg/l, 30mg/l, 40mg/l, 50mg/l) en fixant la concentration des nitrates à 150mg/l (concentration optimale).

Les résultats sont présentés sur les **Figures IV.3.3 a, IV.3.3 b, IV.3.3 c, IV.3.3 d, IV.3.3**

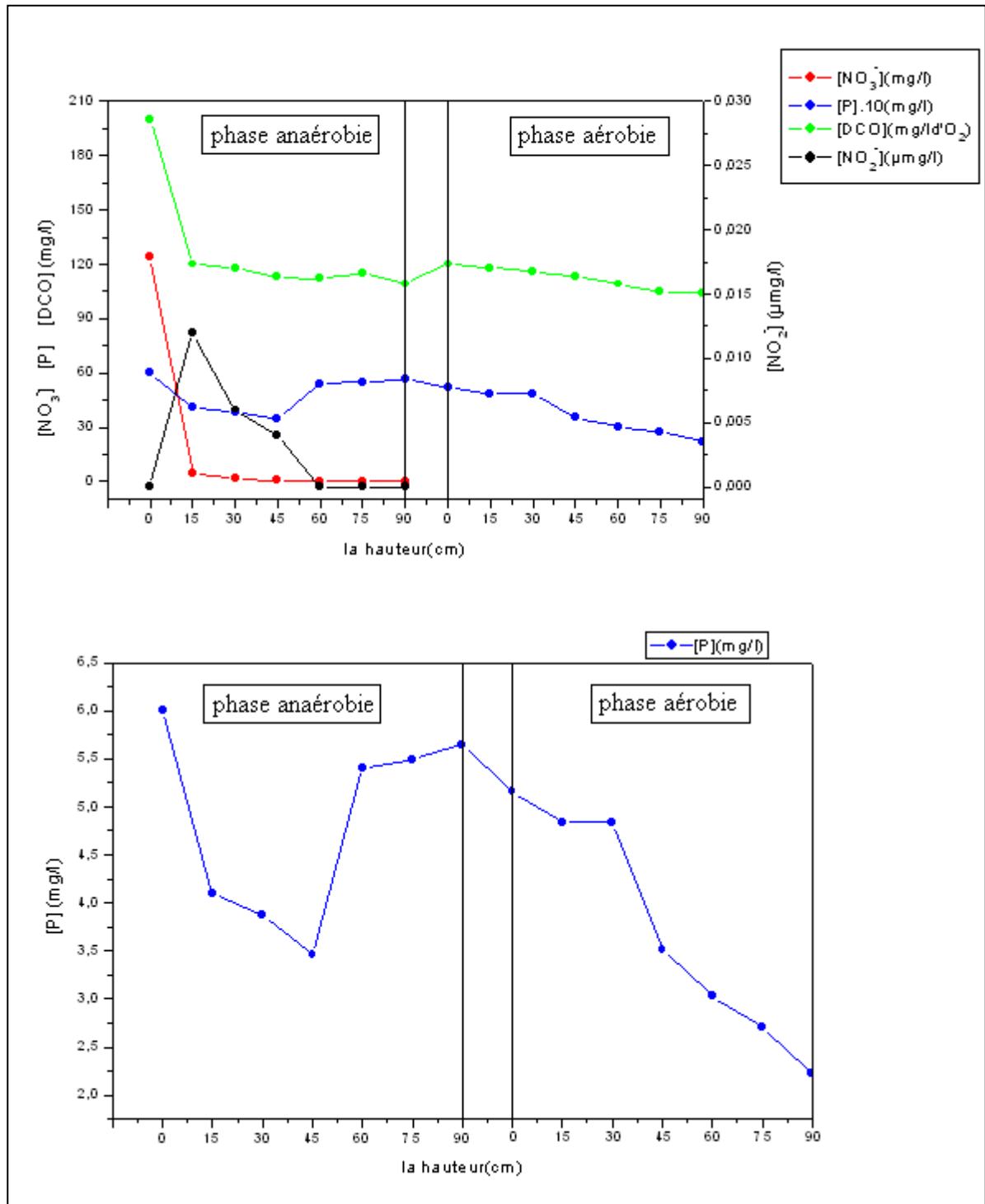


Figure IV.3.3.a : Evolution de $[NO_3^-]$; $[NO_2^-]$, $[DCO]$, $[P]$ le long de la colonne pour une concentration initiale de 20mg/l en $[P]$

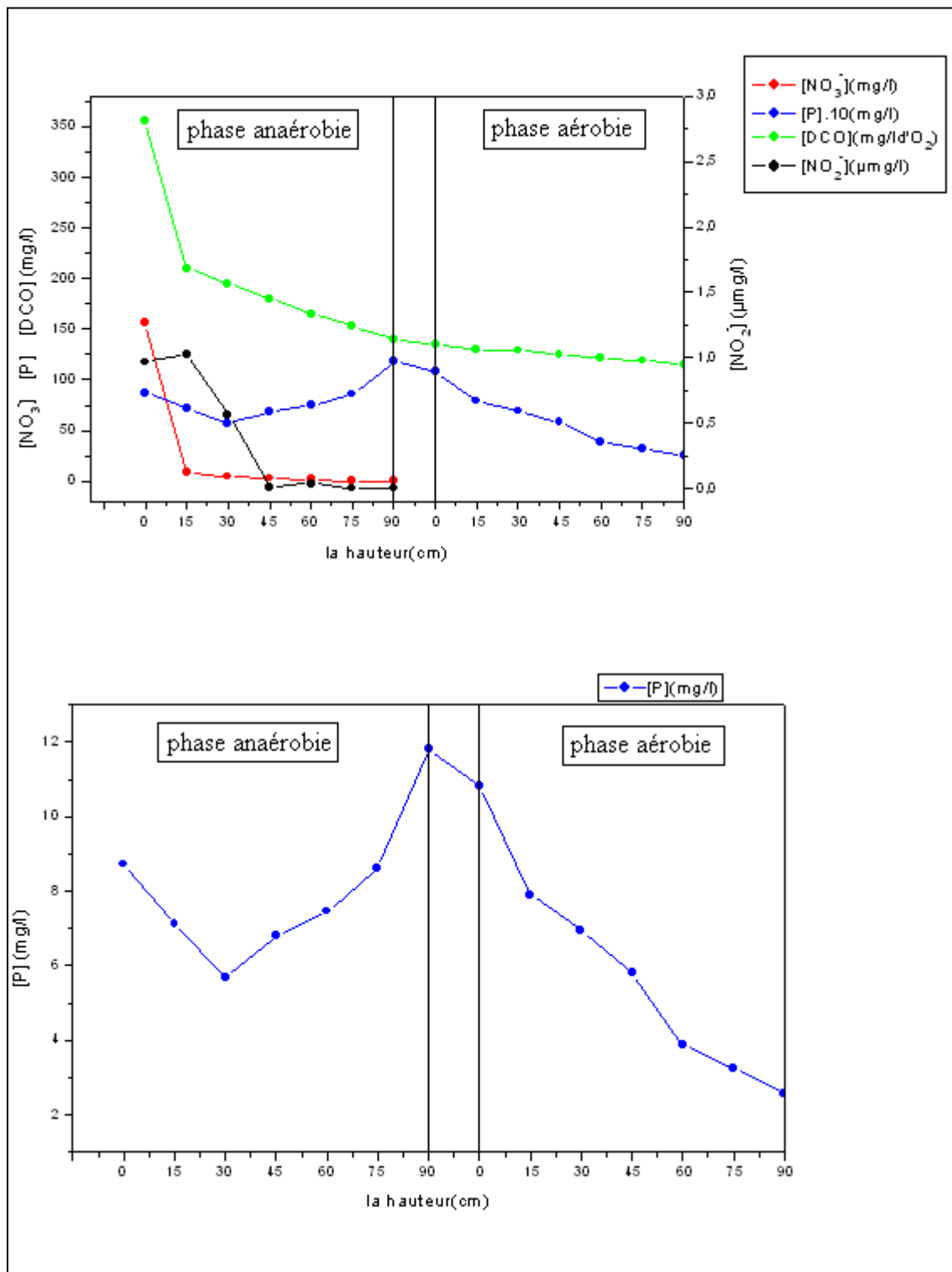


Figure IV.3.3.b : Evolution de $[NO_3^-]$; $[NO_2^-]$, $[DCO]$, $[P]$ le long de la colonne pour une concentration initiale de 30mg/l en $[P]$

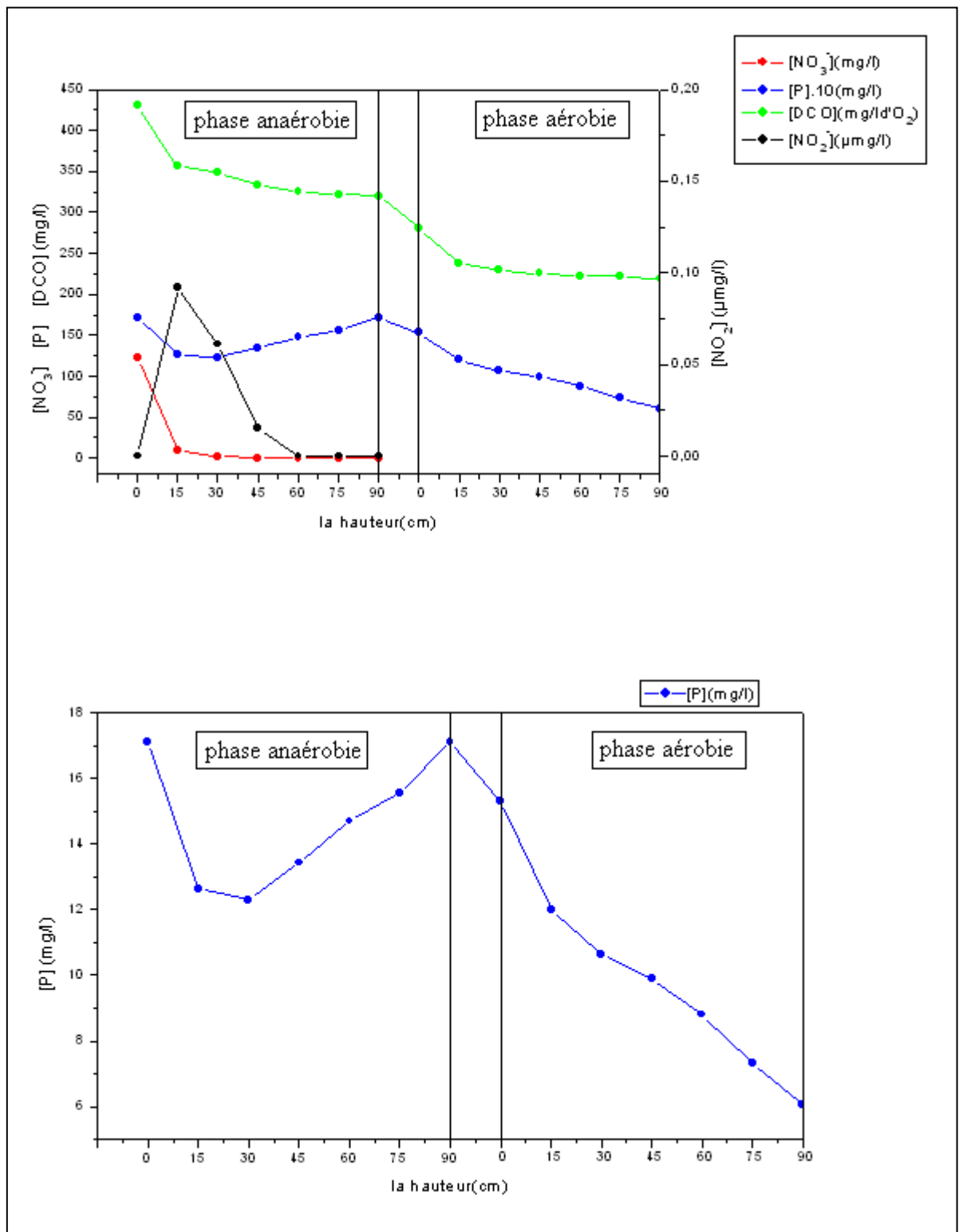


Figure IV.3.3.c : Evolution de $[NO_3^-]$; $[NO_2^-]$, $[DCO]$, $[P]$ le long de la colonne pour une concentration initiale de 40mg/l en $[P]$

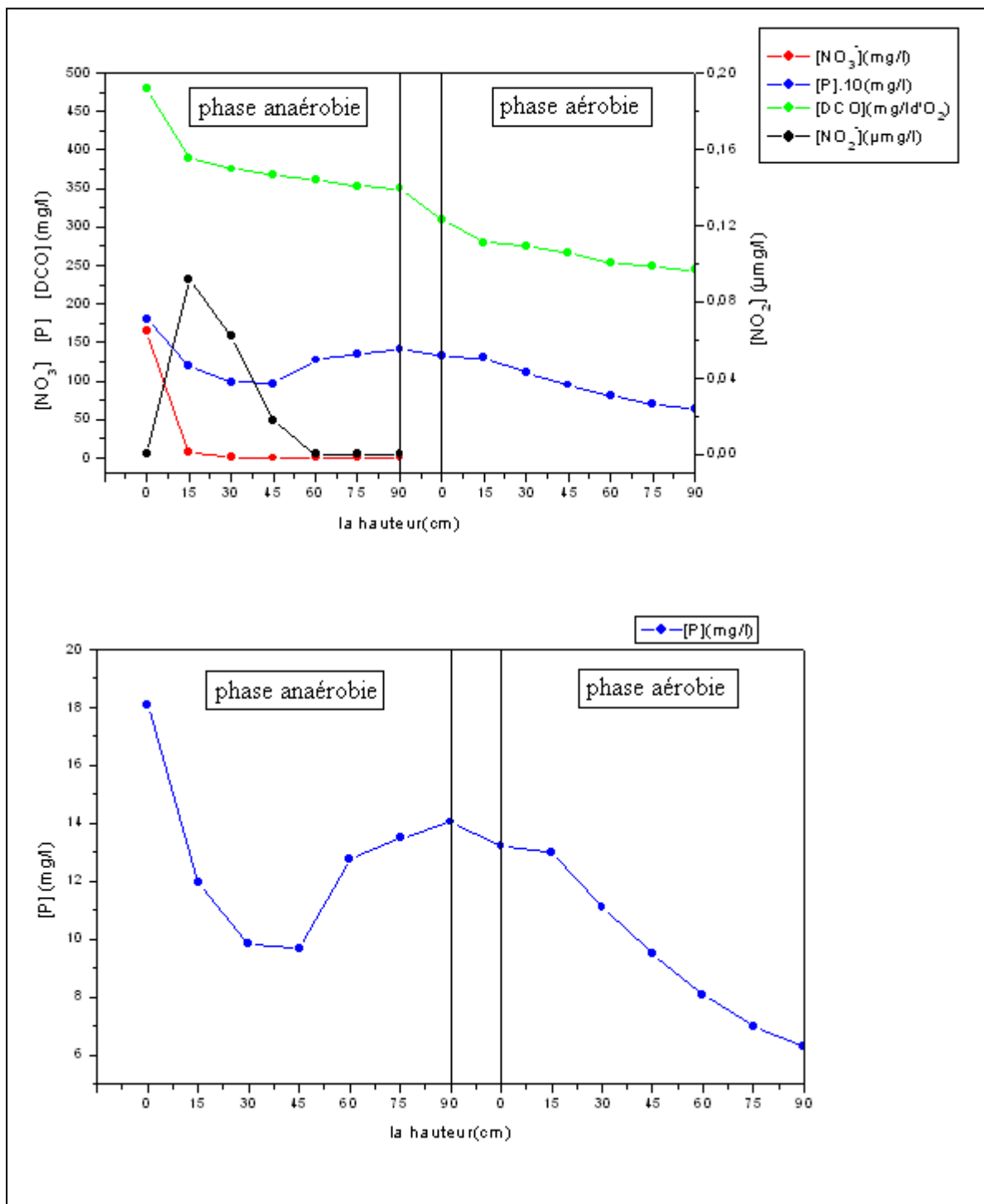


Figure IV.3.3.d : Evolution de $[NO_3^-]$; $[NO_2^-]$, $[DCO]$, $[P]$ le long de la colonne pour une concentration initiale de 50mg/l en $[P]$

Nous observons que :

Les courbes d'évolution du phosphore en phase anaérobie présentent une consommation du phosphore sur une hauteur de 40 cm due probablement à la présence des nitrates et des nitrites, suivie d'un relargage du phosphore.

Le relargage du phosphore est accompagné d'un abattement de la DCO, qui peut être expliqué par le fait que les bactéries déphosphatantes utilisent le phosphore comme source d'énergie pour stocker le substrat organique sous forme de (PHB) et (PHV) (G. Deronzier et al, 2004). Et donc :

Trois phases peuvent être distinguées lors du relargage du phosphore:

- Tout d'abord, un relargage rapide du phosphore est observé. La vitesse de ce processus est indépendante de la concentration en carbone facilement assimilable essentiellement les acides gras volatils.
- Ensuite, un ralentissement du relargage s'opère en raison de l'utilisation de substrats carbonés nécessitant une hydrolyse préalable.
- Enfin, un relargage lent, dû à la maintenance de la cellule. Il s'agit du relargage secondaire ou endogène. Cette troisième forme de relargage n'est pas efficace en ce sens qu'elle n'entraîne pas dans le bassin d'aération une réabsorption intensifiée du phosphore.

Il est à noter qu'une activité microbienne est enregistrée dans le bassin de concentrât par des microorganismes présents dans l'affluent ce qui explique la diminution de la concentration de la DCO et du phosphore dans la phase de transition entre l'anaérobiose et l'aérobiose

En phase aérobie une consommation de phosphore a été enregistrée, les PHA sont oxydés par les bactéries déphosphatantes. La respiration produit l'énergie nécessaire aux bactéries qui régénèrent leurs stocks de polyphosphates et croissent.

L'élimination biologique du phosphore est liée à une réabsorption de phosphore plus importante que le relargage (J. Laurent, 1994).

La quantité du phosphore accumulée pendant la phase aérobie est approximativement 29% supérieure à la quantité du phosphore relarguée lors de la phase anaérobie. Selon **T.Baljić et al**, un rapport de 33% est fondamental pour le processus de biodéphosphatation dans un biofilm en continu parce qu'il représente la capacité de stockage excédentaire qui permet l'alimentation continue du réacteur.

Le substrat organique fait l'objet d'une compétition entre tous les microorganismes hétérotrophes non déphosphatante, ce qui explique l'abatement de la DCO dans cette phase.

IV.3.3 Rendement de la déphosphatation

Le système a permis d'obtenir un enlèvement maximal de 64 % du phosphore et un enlèvement moyen de 52 %.

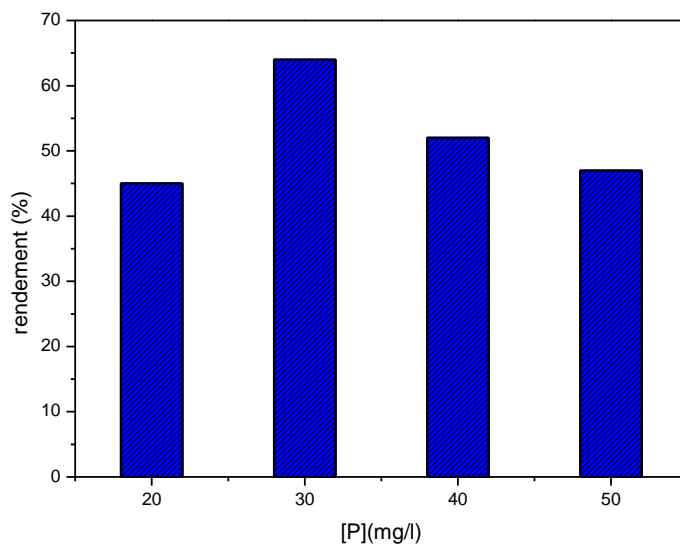


Figure IV.3.4 : *Variation du rendement de la déphosphatation en fonction de la concentration de phosphore.*

Notre bioréacteur s'est montré apte à l'enlèvement du phosphore dans l'eau avec un rendement de l'ordre de 60%. Cela peut être expliqué comme suit :

- Une durée de cycle (anaérobiose/aérobiose) insuffisante pour un relargage et une assimilation efficace du phosphore.
- La dénitrification et le relargage du phosphore peuvent être inhibés, si la concentration d'oxygène est au-dessus d'un certain seuil.
- Une hauteur non suffisante du matériau ne permet pas d'obtenir une bonne efficacité de déphosphatation. En effet, une hauteur insuffisante ne permet pas d'accomplir la réaction de dénitrification jusqu'au stade azote moléculaire, ce qui entraînerait une accumulation d'ions nitrites et donc, un effet défavorable sur le phénomène de relargage
- Présence des bactéries non déphosphatantes capables de stocker les acides gras volatiles (acétate) en utilisant une énergie autre que celle qui provient de l'hydrolyse des polyphosphates.

Conclusion générale

Le traitement du phosphore contenu dans les eaux usées relève d'une double exigence réglementaire et environnementale dont l'objectif est la limitation de l'eutrophisation des eaux continentales (**G. Deronzier et al, 2004**).

Les techniques de déphosphatation qui sont appliquées font essentiellement appel (**J. Laurent, 1994**) :

- Soit aux réactions de précipitation (procédés physico-chimiques).
- Soit aux propriétés de certains micro-organismes épurateurs assurant une élimination du phosphore (procédés biologiques).

Les procédés du traitement biologique du phosphore présentent des avantages particuliers par rapport aux procédés physico-chimiques. Ces avantages comprennent :

- Une demande nulle en réactif.
- Une production de boues proche de celle d'un traitement conventionnel.
- Un coût de fonctionnement faible.
- La déphosphatation biologique peut être utilisée conjointement avec l'enlèvement de l'ammoniaque et de l'azote total (**T. Kuba, 1996**).

Le principal objectif de ce travail visait la réalisation d'un procédé de déphosphatation biologique par une culture fixée.

Pour ce faire, nous avons commencé par la réalisation de toutes les conditions favorables pour le développement d'une biomasse déphosphatante. Ensuite nous avons essayé de mettre en évidence le rôle joué par la présence des nitrates sur le phénomène de relargage du phosphore en phase anaérobie.

Les essais effectués sur pilote de laboratoire avec un effluent synthétique fortement chargé en phosphore ont permis d'avoir un rendement de l'ordre de 60% de déphosphatation et de 100% de dénitrification.

Les résultats des recherches effectuées à ce jour montrent que l'élimination biologique du phosphore sur biofilm est possible. Pourtant, la réalisation efficace de

l'élimination biologique du phosphore par une culture fixée soulève plusieurs défis pour les recherches futures. La performance des biofilms opérant en continu est restreinte par la difficulté de réaliser les conditions alternées nécessaires pour une déphosphatation biologique efficace (**T. Baljic et al, 2002**).

Cependant, la possibilité de surmonter les désavantages posés par l'application du biofilm séquentiel, particulièrement la forte dépendance de l'efficacité de l'EBP aux caractéristiques de l'effluent, impose le besoin d'intensifier les études sur ces systèmes.

Dans un avenir rapproché des recherches plus intensives, touchant tant la spécificité de la réalisation de l'élimination biologique du phosphore dans le biofilm que les facteurs principaux entrant en jeu, pourraient permettre le passage de cette technologie prometteuse de l'ère des essais en laboratoire à celle de l'exploitation à l'échelle pleine grandeur.

Références bibliographiques

A. E Durrant., M. D. Scrimshaw, I. Stratful, J. N. Lester (1999) : Review of the feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for use as a raw material by the Phosphate Industry, *Journal of Environmental Technology*, 20, p749-758

Armel Guivarch (2001) : Valeur fertilisante à court terme du phosphore des boues de stations d'épuration urbaines, thèse de doctorat d'institut national de la recherche agronomique de Bordeaux, p 29-30.

Blandine Lemercier (2003) : La pollution par les matières phosphorées en Bretagne : sources, transfert et moyens de lutte, rapport de la direction régionale de l'environnement, p 4-6.

Claire Delamare, Delphine Faugoux, Emmanuelle Goussot, Min Zhou (2010) : Adaptation de la station d'épuration Envermeu au traitement du phosphore, AgroParisTech, p21-22.

Claude Aubert (2007) : Le phosphore : élément essentiel à la vie mais avec un impact sur l'environnement lié aux activités humaines, Tema n° 1, p 10-11.

Cyril Gomella, Henri Guerrée (1983) : Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales II. Traitement, Edition Eyrolles, p 84-85.

Cycle de kreps, site internet consulté en ligne en 2011 sur l'adresse suivante : http://www.enzyme.wikibis.com/cycle_de_krebs.php

Denis Pandolfi (2006) : Caractérisation morphologique et physiologique de la biomasse des boues activées par analyse d'images, thèse de doctorat l'institut national polytechnique de Lorraine, p 15-16.

Derlon Nicolas (2008) : Analyse de la compétition microbienne entre bactéries autotrophes et hétérotrophes au sein d'un biofilm éliminant l'azote, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, p 12-13.

EE. Cook, LP.Herning (1978): Shock load attenuation trickling filter. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 104:461-469.

F.Edeline (1980) :L'épuration biologique des eaux résiduaire (théorie et technologie), Édition CEBEDOC, p 90-91.

Frédéric Cabanes (2006) : Déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore, thèse de doctorat l'institut national polytechnique de Toulouse, p 30-31.

G. A.Ekama, I. P.Siebritz, G. V. R.Marais (1983): Considerations in the process design of nutrient removal activated sludge processes, *Wat. Sci. Tech.*, 15 283-318.

G. Deronzier, J.-M. Choubert (2004) : Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées. Antony: Cemagref Editions, p 30-40.

Gérard Grosclaude (1999) : L'eau : usage est polluant, p 184.

CH.Yoon, SM.Suzuki (1990): Phosphorus removal from wastewater by using fixed biofilm under anaerobic and aerobic conditions, p. 501–503. IAWPRC 15th Biennial Conference, Kyoto, Japan.

G.martin (1987) : Point sur l'épuration et le traitement des effluents (eau air), volume 3, p 245-249, (technique et documentation (Lavoisier) France).

Guide des analyses en pédologie (1992) : 2^{ème} édition revue et augmentée, p 126128.

Henri Roques (1980): Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, volume 2, technique et documentation, deuxième Edition.

Isabelle Beaudin (2006): La mobilité du phosphore, rapport du centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec.

Jean-claude Lacaze (1996) : L'eutrophisation des eaux marines et continentales. Ellipses éditions, p191-193.

Jean-François Haulon (2008) : le phosphore : limiter l'impact sur l'environnement, article du département agronomie-machinisme de la chambre d'agriculture.

Jean-Luc Laurent (1994) : L'assainissement des agglomérations : techniques d'épuration actuelles et évolutions, p 100-110.

Jean-Luc Laurent : Réduction de l'azote et du phosphore contenus dans les eaux usées urbaines, document réaliser par les agences de l'eau et le Ministère de l'environnement, p 10-12.

Jean-Pierre Canler – Jean-Marc Perret (2007): Les clari-floculateurs plus particulièrement utilisés en traitement tertiaire, Cemagref Edition.

Jean-Pierre Canler, Jean-Marc Perret, Philippe Duchêne, Éric Cotteux (1999): Aide au diagnostic des stations d'épuration par l'observation microscopique des boues activées, p 11-12.

Jean Rodier (2009) : L'analyse de l'eau, 9^e Édition, p 336-337.

Julien Némery (2003) : Origine et devenir du phosphore dans le continuum aquatique de la seine des petits bassins amont à l'estuaire : Rôle du phosphore échangeable sur l'eutrophisation, thèse de doctorat de l'université Paris VI, p 6-10.

Kubat, Van Loosdrecht M.C.M, et Heijnen J: Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrification, dephosphatation and nitrification in a two-sludge system. *WatRein*, 30(6), 1702-1710.

Laurent Julien (2006) : Etude du fonctionnement d'un réacteur à lit fluidisé et à alimentation séquentielle, thèse de doctorat de l'université de Limoges, p 2-3.

Lenntech Purification et traitement de l'eau Holding B.V : (1998,2009), "Phosphore_P Propriétés chimiques - Impact du phosphore sur la santé - Impact du phosphore sur l'environnement." Site internet consulté en ligne en 2011 à l'adresse: <http://www.lenntech.com/fran%C3%A7ais/data-perio/P.htm>

Liu, W. T., Mino, T., Matsuo, T., Nakamura, K., (1996): Biological phosphorus removal processes effect of pH on anaerobic substrate metabolism, *Wat. Sci. Tech.* 34 (1-2) 25-32.

Maria do Carmo Lourenço da Silva (2008): effet de variabilité de fractionnement de la pollution carbonée sur le comportement des systèmes de traitement des eaux usées par boues activées, thèse de doctorat l'institut national polytechnique de Lorraine, p 14-15

Marie-Line Daumer (2007) : Analyse des transformations du phosphore lors du traitement biologique et physico-chimique des lisiers de porc en vue d'un recyclage, thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, p 22-25.

Marie-Odile Ratel: Elimination des nitrates des eaux, document technique publié par l'Office International de l'Eau.

M. Frédéric SÉGURET (1998) : Etude de l'hydrodynamique des procédés de traitement des eaux usées à biomasse fixée : Application aux lits bactériens et aux biofiltres, p 55-56.

M. Maurer, M. Boller (1998): Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plant with enhanced biological phosphorus removal. 4th Kollekolle seminar on activated sludge modelling, Denmark, p 16-18.

M. Wagner, A. Loy, R. Nogueira, U. Purkhold, N. Lee, H. Daims (2002); Microbial community composition and function in wastewater treatment plants, *Antonie Van Leeuwenhoek*, 81:665-680

O.Wanner, H. Eberl, E.Morgenroth, D. Noguera, C. Picioreanu, B.Rittmann, and M. Van Loosdrecht (2006) :Mathematical modelling of biofilms. IWA Scientific and Technical Report No.18, IWA Publishing, ISBN 1843390876.

R.F. Gonçalves, F.Rogalla (1992): Continuous biological phosphorus removal in a biofilm reactor. *Water Sci. Technol.* 26:2027–2030.

Richard Villemuri, Yves Comeau et Grant Vandenberg (2009) : développement d'un traitement biologique de bassin d'eau en circuit fermé pour l'enlèvement du phosphore, document de recherche N° 2009.2, p 1-3.

Rithya Caroline Ky (1999): Modélisation de l'enlèvement du phosphore d'un effluent agro-alimentaire traité par réacteur biologique, thèse de doctorat de l'école polytechnique de Montréal, p 11-14.

S. Gonzalez-Martinez, PA.Wilderer (1991): Phosphate removal in a biofilm reactor. *Water Sci. Technol.* 23:1405–1415.

Sébastien Devidal (2007) : solutions curatives pour la restauration de lacs présentant des signes d'eutrophisation, Master environnement de l'université de Rouen, p 5-7.

Sébastien Sauvé, Carmen Donisa, André G. Roy, François Courchesne, Claudine Boyer, Marie-Claude (2007): Turmel, Matthieu FrançoisCaractérisation de la dynamique du phosphore dans une pisciculture de salmonidés en étangs, Rapport final préparé pour la Pisciculture Pierre Vézina et la SORDAC.

Tanja Baljic- Zelovic et Roland Leduc (2002) : L'enlèvement biologique du phosphore dans les technologies à biofilm : une synthèse de la problématique, *Water Quality Research Journal of Canada*, Volume 37, No. 2, 327–351.

Vaitea Pambrun (2005) : Analyse et modélisation de la nitrification partielle et de la précipitation concomitante du phosphore dans un réacteur à alimentation séquencée, thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, p 50-55.

Van Loosdrecht, CM. Hooijmans, D. Brdjanovic, JJ.Heijnen (1997): Biological phosphate removal processes. *Applied Microbiology and Biotechnology* 48, 189-296.

Vincent PORRES : Fédération nationale de l'industrie des engrais.

Yves Comeau (1997) : Procédé et conception de filière de déphosphatation biologique (Ecole Polytechnique de Montreal,Canada) :journée internationale d'étude des eaux, p 5-6.

Zanoni (1976): Phosphorus uptake by biological slimes. J. Environ. Eng. Div. ASCE 102:1229–1237.

Annexes

Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

(Standard methods)

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

Principe : Oxydation chimique des matières réductrices par un excès de $K_2Cr_2O_7$. Cette oxydation se réalise en milieu acide (H_2SO_4), en présence de sulfate de mercure comme catalyseur ($HgSO_4$), à ébullition à reflux pendant 2 heures dans un ballon ou un tube muni d'un réfrigérateur.

Appareil

- Appareil à reflux
- Bloc chauffant
- Spectrophotomètre UV-Visible

Réactifs

1. Réactif de digestion

Dans 500ml d'eau distillée ajouter dans l'ordre :

- $K_2Cr_2O_7$10,216 g, préalablement séché à l'étuve pendant 2h à 105°C.
- $HgSO_4$ 33,3g
- H_2SO_4167ml

2. Réactif d'acide sulfurique

Ajouter du Ag_2SO_4 dans du H_2SO_4 concentré à raison de 5,5 g de Ag_2SO_4 /kg de H_2SO_4

Mode opératoire

- Introduire dans un tube à fond plat de DCO 2,5 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 1,5 ml de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.
- Ajouter lentement et avec précaution 3,5 ml d'acide sulfurique-sulfate d'argent en agitant soigneusement le tube et en refroidissant sous un courant d'eau froide de façon à éviter toute perte de substances organiques volatils.
- Porter à ébullition dans un bloc chauffant pendant 2 h.
- Effectuer la lecture sur le spectrophotomètre à $\lambda = 600$ nm.
- La teneur en DCO est déduite du graphe d'étalonnage.

Dosage Des Nitrates (NO_3^-)

Méthode au réactif Sulfophénique

(Norme AFNOR NF T 90 102)

Principe : transformation des nitrates en dérivé nitro-phenol-sulfonique coloré au moyen d'acide sulfophénique.

Appareil

- Spectrophotomètre UV-Visible.

Réactifs

1. Réactif sulfophénique

Dissoudre 12 g de phénol dans 144 ml d'acide sulfurique, H_2SO_4 ($d=1,84$) et mettre le mélange au bain marie pendant 2 heures pour que la réaction soit totale.

2. Ammoniaque

Mode opératoire

- Prendre 5 ml de l'échantillon à analyser, le faire évaporer à sec.
- Laisser refroidir et ajouter 2 ml de réactif sulfophénique.
- Attendre 10 minutes, puis ajouter 15 ml d'eau déminéralisée et 10 à 15 ml d'ammoniaque qui développe la couleur jaune.
- Compléter à 50 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Effectuer la lecture sur le spectrophotomètre à $\lambda = 440 \text{ nm}$.
- La teneur en nitrates est déduite du graphe d'étalonnage.

Détermination des phosphates (PO_4^{3-})**(ISO N° 6878)**

Principe : Formation en milieu acide d'un complexe avec le molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium. Réduction par l'acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente deux valeurs maximales d'absorption l'une vers 700 nm, l'autre plus importante à 880 nm.

Appareil

Spectrophotomètre UV- Visible

Réactifs**1. Réactif Mixte**

Heptamolybdate d'ammonium 13 g.
Eau distillée 100 ml.

Tartrate d'antimoine 0.35 g.
Eau distillée 100 ml.

Acide sulfurique pur 150 ml
Eau distillée 150 ml.

Melanger les trois solution, conserver le reactif dans un flacon brun.

2. Acide ascorbique à 10 %

Acide ascorbique.....10g.
Eau distillée100ml.

Mode opératoire

- Prendre 40 ml d'eau à analyser.
- Ajouter 1 ml acide ascorbique
- Ajouter 2 ml du réactif mixte.
- Attendre 10 mn le développement de la couleur bleue.
- Effectuer la lecture à une longueur d'onde de 880 nm.
- La teneur en phosphates est déduite du graphe d'étalonnage.

Dosage des nitrites
Méthode au réactif de diazotation
(Norme AFNOR NF T 90 013)

Principe: Les nitrites réagissent avec le Sulfanilamide pour former un composé diazoïque qui, après copulation avec le N1 Naphtyléthylènediamine dichlorure donne naissance à une coloration rose mesurée à 543nm.

Réactifs

1. Réactif de diazotation

Dans une fiole de 250ml, contenant 150 ml d'eau distillée, ajouter dans l'ordre :

- H_3PO_425 ml.
- Sulfanilamide ($C_6H_8O_2N_2S$)10g.
- dichlorure de N-(1-naphtyl) éthylène diamine 0,5 g.

Une fois le mélange totalement dissous, compléter à 250ml avec de l'eau distillée

Mettre le réactif dans un flacon brun et le conserver à 4°C à l'abri de la lumière.

Mode opératoire

- Prélever 20ml d'échantillon et l'introduire dans un tube à essai.
- Ajouter 0,4 ml du réactif de diazotation.
- Attendre 10 minutes et effectuer les mesures à la longueur d'onde $\lambda=537$ nm
- La teneur en nitrites est déduite du graphe d'étalonnage.

Les courbes d'étalonnage

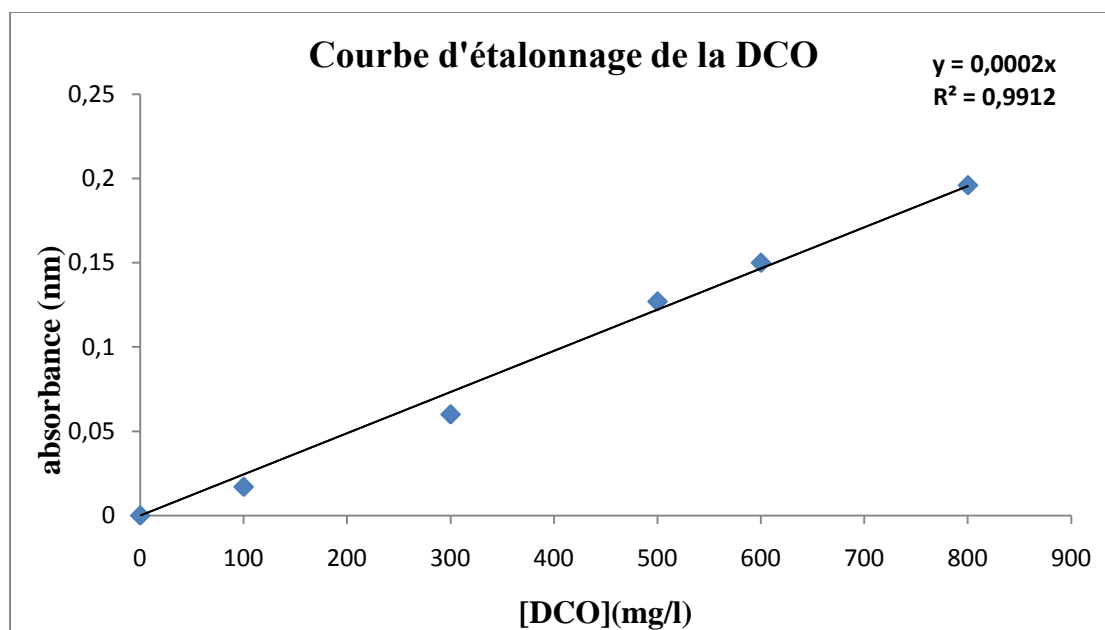


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de la DCO

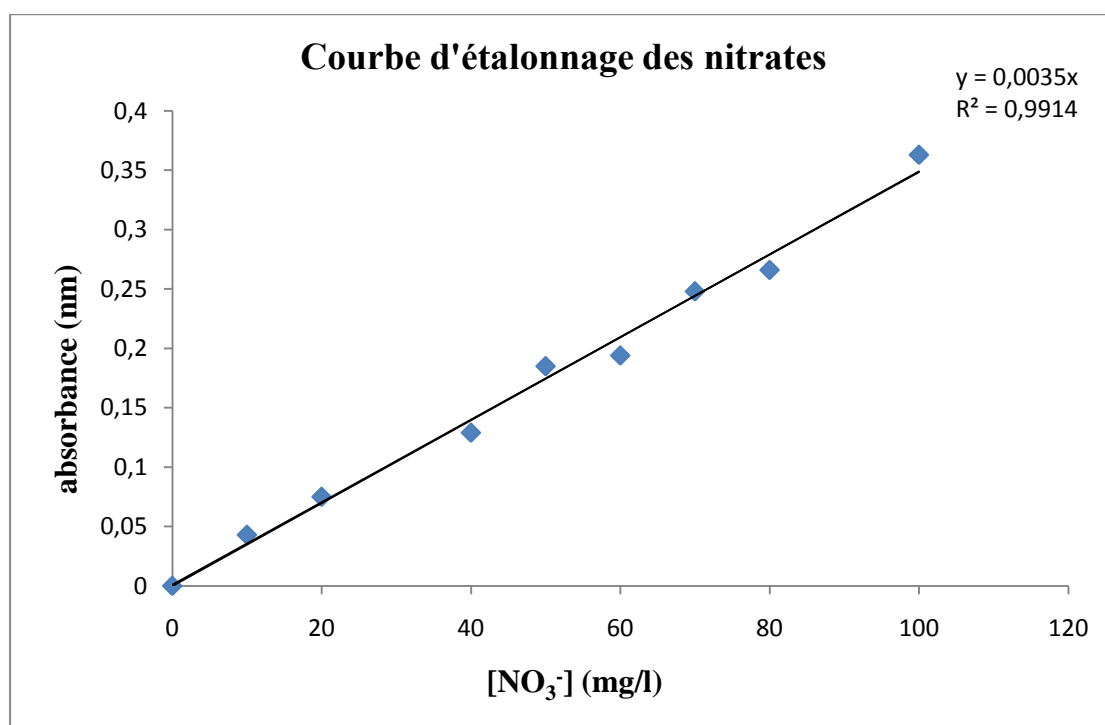


Figure 2 : Courbe d'étalonnage des nitrates

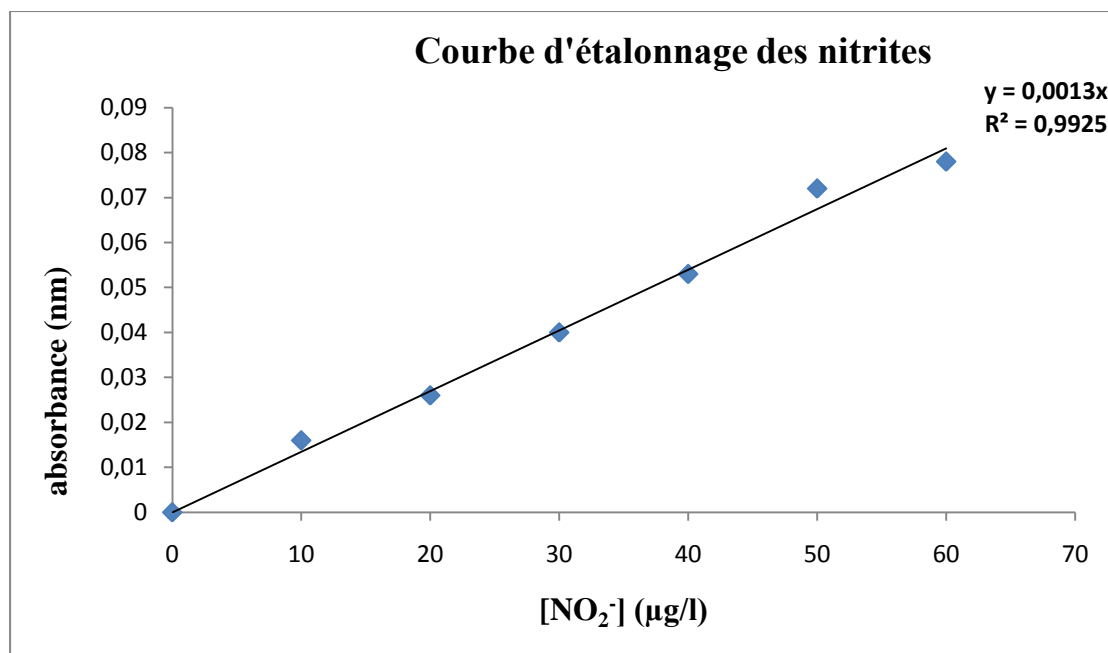


Figure 3 : *Courbe d'étalonnage des nitrites*

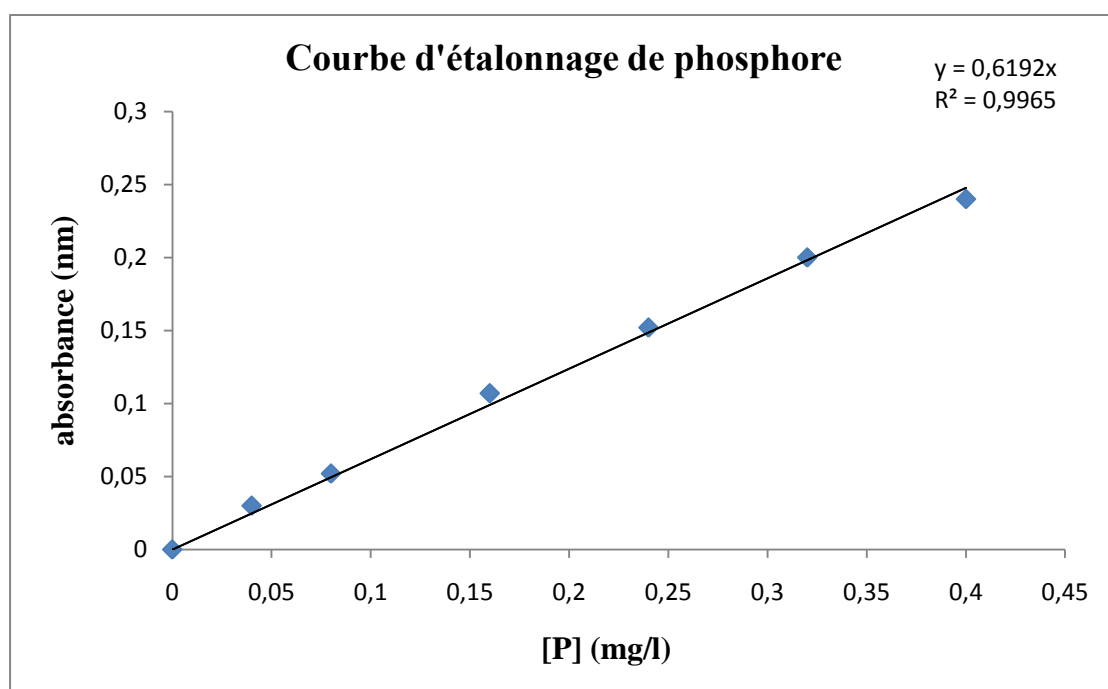


Figure 4 : *Courbe d'étalonnage de phosphore*

Caractéristique physico-chimiques du CAG

- **L'humidité**

Elle permet de savoir la teneur en eau du charbon actif, cependant elle n'interfère pas lorsque celui-ci est utilisé dans le traitement des eaux.

L'humidité est calculée à partir de la relation suivante :

$$H = (M_0 - M_1)/M_1 (\%)$$

M_0 : Masse du charbon actif avant séchage (g).

M_1 : Masse du charbon actif après séchage (110°C dans l'étuve pendant 2 heures) (g).

- **Les cendres**

Le taux de cendres permet de connaître la part de la matière organique qui entre dans la structure du charbon actif.

Le taux de cendres est défini par :

$$\% \text{ cendres} = m/m_0$$

Tels que :

m_0 : masse de charbon actif.

m : masse de cendre pesée après avoir été introduite dans un four à 625°C pendant 2 heures.

- **La porosité**

La porosité est liée à la présence de pores entre les grains constituant un solide. Elle est exprimée par le rapport du vide au volume total.

Mode opératoire

Pour mesurer la porosité (ϵ), on utilise une éprouvette de 10 ml qu'on remplit de charbon jusqu'à un volume de 2 ml, soit une masse M_1 . On ajoute du méthanol

jusqu'à un volume de 4 ml, soit alors la masse M_2 . La porosité est calculée par la relation suivante :

$$\varepsilon = V_1/V_T = [(M_2 - M_1)/d - V_2]/V_T$$

Avec :

$$V_T = 4 \text{ ml.}$$

$$V_2 = (4 - 2) \text{ ml.}$$

d : densité du méthanol = 0,792.

- **Indice d'iode**

C'est la masse en mg d'adsorbat adsorbé par gramme de charbon. La capacité d'un charbon dépend de la concentration du milieu adsorbé avec lequel il est en contact.

Mode opératoire

Une quantité de 0,2g de charbon actif préalablement séchée dans l'étuve à 110°C, est mise en contact avec 20 ml d'iode de normalité 0,2 N pendant 4 minutes et agitée fréquemment à l'aide d'un agitateur magnétique.

La solution est filtrée sur papier filtre type HA, puis 10 ml du filtrat sont prélevés et titrés avec du thiosulfate de sodium à 0,1N jusqu'à décoloration. L'indice d'iode est donné par la relation suivante :

$$I \text{ (mg/g)} = (20 - A) \times 25,5 \times 5$$

Tel que :

A est le volume de thiosulfate (0,1N) versé correspondant à la quantité d'iode adsorbée.

- **La densité réelle**

Elle permet d'étudier la répartition du volume poreux.

Mode opératoire

L'échantillon est mis dans une étuve à 110°C pour le déshydrater, une quantité du produit sec à analyser est mise dans un pycnomètre taré, il est ensuite rempli de méthanol et pesé.

La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au poids du charbon utilisé, et connaissant le volume du pycnomètre, nous déduisons la densité :

$$d_r = (M_0 \times \rho) / (P_2 - P_1)$$

Tel que :

M_0 : Masse du produit à analyser (g).

ρ : Masse volumique du méthanol ($\rho = 0,792 \text{ g/cm}^3$).

P_1 : Masse du méthanol à ajouter à M_0 pour remplir le pycnomètre (g).

P_2 : Masse du méthanol remplissant le pycnomètre (g).

- **La densité apparente**

La densité apparente est donnée par la relation suivante :

$$d_{\text{app}} = M_0 / V \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Tel que :

M_0 : Masse du charbon actif : $M_0 = M_2 - M_1$

Avec :

M_2 : Masse d'une éprouvette de 10ml qui contient le charbon actif (g).

M_1 : Masse de l'éprouvette vide (g).

V : Volume de l'éprouvette = 10 ml.

- **Le volume poreux total VPT**

Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$V.P.T = (1/d_{app} - 1/d_r)$$

d_{app} : Densité apparente du solide adsorbant.

d_r : Densité réelle de la phase constitutive de l'adsorbant.

- **La surface spécifique**

La mesure de la surface spécifique a été effectuée au niveau du laboratoire de l'Université Technologique de Compiègne. Le résultat indique que la surface B.E.T de notre charbon actif en grain est de l'ordre de 1183 m²/g.

L'ensemble des résultats obtenus à partir des relations citées ci-dessus est rassemblé dans le tableau.

Les principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif que nous avons déterminé sont: l'humidité, la densité réelle, la densité apparente, le volume poreux total, la porosité et l'indice d'iode.

Tableau: *Caractéristiques physico-chimiques de charbon actif en grains utilisé.*

Propriétés	Résultats	Ecart
Humidité (%)	4,21	± 0,07
Cendres (%)	5,25	± 0,15
Porosité (%)	27,0	± 0,3
Indice d'iode (mg/g)	1441	± 25
Densité réelle (g/cm ³)	1,59	± 0,03
Densité apparente (g/cm ³)	0,5	± 0,02
VPT (cm ³ /g)	1,38	± 0,01
Surface spécifique (m ² /g)	1183	± 30

