

[Tapez un texte]

N° d'ordre : 10/2015 -M/GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés
Département de Génie de L'Environnement



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MAGISTER**

En : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Par : Mme DADOU Salima

Sujet

*Étude de l'influence du prétraitement du
substrat sur le processus de dénitrification
hétérotrophe*

Soutenu publiquement, le 26 / 01 / 2015, devant le jury composé de :

Mme. N.YEDDOU	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme. H.YAZID	Maître de Conférences (A) à l'USTHB	Directrice de mémoire
Mme. Z.SAADAOU	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mme. Z.SALEM	Professeur à l'USTHB	Examinatrice

[Tapez un texte]

Remerciement

Ces quelques expressions vont me permettre de remercier tous ceux qui m'ont beaucoup apporté au niveau scientifique mais aussi personnel,

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et tous mes remerciements à ma promotrice: Madame H.Yazid, Maître de Conférences (A) à l'USTHB (FGP) pour sa suivi, sa disponibilité, ses orientations et surtout pour sa patience envers moi.

Je suis très honorée que Madame N.YEDDOU, Professeur à l'USTHB(FGP), ait accepté de présider ce jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Je remercie également Madame Z.SALEM, Professeur à l'USTHB (FGP), qui ma fait l'honneur d'examiner ce travail.

Un remerciement particulier à Madame Z.SAADAOUI, Professeur à l'USTHB(FGP), qui a aimablement accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais remercier infiniment Monsieur M. GUETTOUCHE, Professeur à l'USTHB (FSTGAT) et à qui j'exprime ma profonde gratitude pour son soutien et ses encouragements.

Grand merci à toute ma famille, à mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi et l'éducation que j'ai reçu de leur part. À mes très chères sœurs Zahia, Fatiha, Baya, Leila, Rachida, Amina, qui ont cru en moi, m'ont encouragé et m'ont donné la force d'aller jusqu'au bout. Je leur souhaite une vie pleine de succès, à mes frères, à la mémoire de mon frère Slimane.

J'adresse une mention spéciale à mon marie pour sa patience et ses encouragements, leur soutien a été très apprécié, merci mon ami.

*«Les leçons que nous apprenons
lorsque nous souffrons
nous rendent toujours plus fort»
À mon ange Mohamed*

[Tapez un texte]

Résumé :

Dans le présent travail, l'objectif principal est d'améliorer l'accessibilité des composés polysaccharidiques présents dans les pédicelles de dattes vis-à-vis des enzymes sécrétées par la microflore dénitrifiante.

Une série d'expériences est menée dans une première partie afin d'étudier l'influence du prétraitement du substrat par la soude et par les réactifs de Fenton, sur le processus de dénitrification hétérotrophe. L'effet de la concentration de l'agent chimique et du temps de traitement est alors examiné. Nous avons constaté qu'un meilleur processus de dénitrification a lieu en utilisant les pédicelles de dattes prétraités à la soude 0,5 % pendant deux heures, ou prétraité par les réactifs Fenton pendant une heure en adoptant une concentration initiale en $[H_2O_2]=0.02\text{mole/L}$ et un rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=250$.

Dans la deuxième partie une étude paramétrique nous a permis d'optimiser les conditions opératoires intervenantes dans le processus de dénitrification biologique hétérotrophe, à savoir la masse du substrat traité, la concentration initiale en nitrates et le pH initial. Un meilleur processus de dénitrification a lieu en utilisant une quantité de biomasse traitée de 10 g/L , un pH initial neutre et un rapport substrat/nitrate égale à 67 g L mg^{-1} .

Enfin, une application de la dénitrification biologique hétérotrophe dans les conditions optimales est réalisée en mode batch et en système dynamique, en utilisant une eau souterraine contaminée par 218 mg/L de nitrates, prélevée dans un puits situé dans la région de Khemis-el-khechna. Un suivi de l'évolution du rendement de dénitrification, de la concentration des nitrites, de l'ammonium, des orthophosphates et de la matière organique est réalisé. L'influence de la hauteur du support sur le processus de dénitrification est aussi étudiée en système dynamique.

Mots clés : nitrates, nitrites, dénitrification biologique, pédicelles de dattes, prétraitement, oxydation Fenton.

[Tapez un texte]

Abstract:

The aim of this study is to improve the accessibility of the polysaccharidic compounds present in the pedicels of dates to the enzymes secreted by the denitrifying microflora.

In the first part, a series of experiments was carried out in order to study the effect of the pretreatment of the substrate on process of denitrification heterotrophic by using sodium hydroxide and Fenton reagents; the effect of the concentration of the chemical agent and the processing time are also examined. The established result show that the better process of denitrification is to use the pretreated pedicels of dates to sodium hydroxide 0,5 % during two hours, or pretreated by the Fenton reagents during one hour respecting an initial concentration of $[H_2O_2] = 0.02 \text{ mole/L}$ and a ratio of $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 250$.

In the second part, a parametric study allowed to optimize the operating conditions intervene in the process of heterotrophic biological denitrification, this conditions are the treated substrate mass, the initial nitrate concentration and the initial pH. A better process of denitrification is to use a quantity of treated biomass of 10 g/L, a neutral initial pH and a substratum/nitrate ratio equal to 67 g L mg^{-1} .

Lastly, an application of heterotrophic biological denitrification under the optimal conditions is carried out in batch mode and dynamic system, using underground water contaminated by 218 mg/L of nitrate, which was taken from a shaft of Khemis-el-khechna area.

The concentration of nitrites, ammonium, orthophosphates and the organic substance are used to follow evolution of the produce of denitrification. The high influence of the support is also studied on the process of denitrification as dynamic system.

Key words: nitrites, biological denitrification, date pedicels, pretreatment, Fenton oxidation.

الملخص: الهدف من هذه الدراسة هو تحسين تفاعلات مركبات متعدد السكريد الموجودة في سيقان التمور نحو الإنزيمات التي تفرزها ميكروفلورا لإزالة النترات.

في المرحلة الاولى من البحث اجرينا مجموعة من المفاعلات من نوع batch الهدف منها دراسة تأثير المعالجة الاولى للركيزة على عملية نزع النتروجين مستخدمين الصودا و المتفعلات Fenton. مع مراعات تأثير تركيز العوامل الكيميائية ووقت المعالجة. مستخلصين ان افضل نتيجة لعملية إزالة النترات . هو معالجة سيقان التمور بالصودا تركيز 0.5% خلال ساعتين، أو باستعمال المتفعلات Fenton خلال ساعة واحدة مع احترام التركيز الأولي $[H_2O_2] = 0.02$ مول / ل ونسبة $[Fe^{2+}] / [H_2O_2] = 250$.

في المرحلة الثانية ، قمنا بتحسين الظروف المتدخلة في عملية إزالة النترات البيولوجي ، حيث ان التركيز الأولي للنترات ودرجة الحموضة الأولية هما العاملان الاساسيان المأخوذ بهما في معالجة الركيزة. وضحت النتائج ان أفضل عملية إزالة النترات هو باستخدام كمية الكتلة الحيوية المعالجة بنسبة 10 (غ / ل) ، درجة الحموضة الأولية المحايدة و الركيزة/النترات بنسبة 67 غ ل مغ⁻¹.

وأخيرا، عملية إزالة النترات البيولوجي تمت تحت ظروف ملائمة و المتمثلة في نظام batch والنظام الديناميكي مع استخدام المياه الجوفية المنتقاة من بئر خميس الخنثلة بنسبة 218 (مغ/ل) من النترات تركيزة NO_2^- ، NH_4^+ ، PO_4^{3-} والمادة عضوية هي العوامل المأخوذ بها لمتابعة تطور إزالة النترات . كما تم أيضا دراسة تأثير العلو على عملية نزع النتروجين كنظام ديناميكي.

الكلمات الرئيسية: النترات، إزالة النترات البيولوجي، سيقان التمور ، المعالجة، Fenton الأوكسدة.

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau I.1 :	Principales formes de l'azote inorganique intervenant dans le cycle de l'azote..	p-4
Tableau I.2 :	Normes admises en Europe et en France en composés azotés dans l'eau potable.....	P-9

Chapitre II : Matériau support consommable utilisé " les pédicelles de dattes "

Tableau II.1	Composition des pédicelles de dattes bruts.....	p-26
---------------------	---	------

Chapitre III : Matériel et méthodes

Tableau III.1	Composition chimique de l'eau brute.....	p-36
Tableau III.2	Méthodes et normes d'analyses utilisées.....	p-37

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1	Données de la littérature.....	p-63
---------------------	--------------------------------	------

Introduction Générale

Figure 1:	Barrières Perméables Réactives « BPR».....	p-2
------------------	--	-----

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Figure I.1:	Principales transformation de l'azote dans les écosystèmes.....	p-4
Figure I.2:	Fonctionnement des nappes de la Mitidja.....	p-9
Figure I.3:	Séquence de réduction enzymatique lors de la dénitrification hétérotrophe...	p-17

Chapitre II : Matériau support consommable utilisé " les pédicelles de dattes "

Figure II.1:	Photographie des pédicelles de dattes.....	p-23
Figure II.2:	La cellulose	p-24
Figure II.3:	Les hemicelluloses.....	p-24
Figure II.4:	Motifs élémentaires de la lignine.....	p-25
Figure II.5:	Résultats de l'analyse chimique des pédicelles de dattes.....	p-25

Chapitre III : Matériel et méthodes

Figure III.1:	Photographie du dispositif expérimental du prétraitement.....	p-31
Figure III.2:	Photographie du dispositif expérimental des essais de dénitrification en batch.....	p-32
Figure III.3:	Photographie de la pompe péristaltique.....	p-34
Figure III.4:	Dispositif expérimental des essais de dénitrification en colonne.....	p-35

Chapitre IV : Résultats et discussions

Figure IV.1:	Le rendement de la dénitrification en fonction du temps.....	p-39	
Figure IV.2:	Rendement moyen de dénitrification en fonction de la concentration massique de la soude.....	<table border="1"><tr><td>7</td></tr></table> p-40	7
7			
Figure IV.3:	Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.....	p-40	

[Tapez un texte]

Figure IV.4:	Évolution de la concentration en orthophosphates en fonction du temps.....	p-42
Figure IV.5:	Évolution de la concentration en l'ammonium en fonction du temps.....	p-42
Figure IV.6:	Évolution de la matière organique (mg O ₂ /L) en fonction du temps.....	p-42
Figure IV.7:	Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps.....	p-43
Figure IV.8:	Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.....	p-44
Figure IV.9:	Évolution de la concentration de l'ammonium en fonction du temps.....	p-44
Figure IV.10:	Évolution de la concentration des orthophosphates en fonction du temps....	p-44
Figure IV.11:	Évolution de la concentration de la matière organique en fonction du temps.	p-44
Figure IV.12:	Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps.....	p-45
Figure IV.13:	Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.....	p-46
Figure IV.14:	Évolution de la concentration de l'ammonium en fonction du temps.....	p-46
Figure IV.15:	Évolution de la concentration des orthophosphates en fonction du temps.....	p-46
Figure IV.16:	Évolution de la concentration de la matière organique en fonction du temps.	p-46
Figure IV.17:	Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps.....	p-47
Figure IV.18:	Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.....	p-48
Figure IV.19:	Évolution de la concentration de l'ammonium en fonction du temps.....	p-48
Figure IV.20:	Évolution de la concentration des orthophosphates en fonction du temps....	p-48
Figure IV.21:	Évolution de la concentration de la matière organique en fonction du temps.....	p-48
Figure IV.22:	Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps.....	p-49
Figure IV.23:	Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.....	p-50
Figure IV.24:	Évolution de la concentration de la matière organique (mg O ₂ /L) en fonction du temps.....	p-50
Figure IV.25:	Évolution du rendement de dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités à la soude).....	p-51

Figure IV.26:	Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités par le procédé Fenton).....	p-51
Figure IV.27:	Rendement moyen en fonction de la masse du substrat (g/L).	p-52
Figure IV.28:	Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps (pédicelles prétraités à la soude).....	p-53
Figure IV.29:	Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps (pédicelles prétraités par le procédé Fenton).....	p-53
Figure IV.30:	Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités à la soude).....	p-54
Figure IV.31:	Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités par le procédé Fenton).....	p-54
Figure IV.32:	Rendement moyen en fonction de la concentration initial de nitrate.....	p-54
Figure IV.33:	Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités à la soude).....	p-55
Figure IV.34:	Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités par le procédé Fenton).....	p-55
Figure IV.35:	Évolution de la concentration des nitrites en onction du temps (pédicelles prétraités à la soude).....	p-56
Figure IV.36:	Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps (pédicelles prétraités par le procédé de Fenton).....	p-56
Figure IV.37:	Évolution du rendement de dénitrification en fonction du temps.....	p-58
Figure IV.38:	Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.....	p-59
Figure IV.39:	Évolution de l'ammonium en fonction du temps.....	p-59
Figure IV.40:	Évolution des orthophosphates en fonction du temps.....	p-59
Figure IV.41:	Évolution de la concentration de la matière organique en fonction du temps.	p-60
Figure IV.42:	Évolution du rendement de la dénitrification à la sortie des colonnes, (colonne de pédicelles de dattes prétraité à la soude et la colonne de sable).....	p-61
Figure IV.43:	Évolution des nitrites a la sortie des colonnes (colonne de pédicelles de dattes prétraitée à la soude et la colonne de sable).....	p-64

[Tapez un texte]

Figure IV.44:	Évolution de la matière organique à la sortie des colonnes (colonne de pédicelles de dattes prétraitée à la soude et la colonne de sable).....	p-65
Figure IV.45:	Évolution des orthophosphates à la sortie des colonnes (colonne de pédicelles de dattes prétraité à la soude et la colonne de sable).....	p-66
Figure IV.46:	Évolution de l'ammonium à la sortie des colonnes (colonne de pédicelles de dattes prétraité à la soude et la colonne de sable).....	p-68
Figure IV.47:	Évolution de la concentration des nitrates en fonction de la hauteur du support.....	p-69
Figure IV.48:	Évolution de la concentration des nitrites en fonction de la hauteur du support.....	p-69
Figure IV.49:	Évolution de la concentration des orthophosphates en fonction de la hauteur du support.....	p-70
Figure IV.50:	Évolution de la concentration de l'ammonium en fonction de la hauteur du support.....	p-71

[Tapez un texte]

Nomenclature

$[\text{NO}_3^-]$: Concentration des nitrates au temps t (mg/L).

$[\text{NO}_3^-]_0$: Concentration initiale des nitrates (mg/L).

$[\text{NO}_2^-]$: Concentration des nitrites au temps t (mg/L).

$[\text{NH}_4^+]$: Concentration d'azote ammoniacal au temps t (mg/L).

$[\text{PO}_4^{3-}]$: Concentration de l'ortho-phosphate au temps t (mg/L).

T : Température ($^{\circ}\text{C}$).

t : Temps.

t_{ps} : Temps de passage (j).

Abréviation

AFNOR : Association Française de la Normalisation.

ANRH : Agence Nationale des Ressources Hydriques.

CEE : Communauté Européenne a adopté des normes de qualité des Eaux.

NTK: Azote total Kjeldahl.

MO : Matière organique.

PAF : Perte au feu.

OMS : Organisation Mondiale de Santé.

pHi : pH initial.

R : Rapport des réactifs de la réaction fenton.

Re : Rendement de la dénitrification.

ST: Sucre totaux.

[Tapez un texte]

Symbole chimique

Al: Aluminium.

Al₂O₃: Oxyde d'aluminium.

Br: Brome.

Ca²⁺: Ion de calcium.

Cd: Cadmium.

CaO : Oxyde de calcium.

CO₂ : Dioxyde de carbone.

Cl : Chlore.

Cl⁻ : Chlorure.

Cr : Chrome.

Cr₂O₃ : Oxyde de chrome (III).

Cu : Cuivre.

Fe : Fer.

Fe²⁺ : Fer ferreux.

Fe³⁺ : Fer ferriques.

Fe₂O₃ : Oxyde de fer (III).

FeSO₄ : Sulfates ferreux.

FeS₂ : Pyrite de fer.

H₂ : Hydrogène moléculaire.

HCl : Acide chlorhydrique.

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

K⁺ : Ion de potassium.

K₂O : Oxyde de potassium.

Mg²⁺ : Ion de magnésium.

MgO: Oxyde de magnésium.

Mn: Manganèse

Na⁺: Ion de sodium.

NaCl: Chlorure de sodium.

NaOH: Hydroxyde de sodium.

N₂OR : Oxyde nitreux réductase.

N₂ : Azote moléculaire (gazeux).

[Tapez un texte]

NO_3^- : Nitrates.

NO_2^- : Nitrites.

NH_3 : Ammoniac.

NH_4^+ : Ammonium.

Ni: Nickel.

NiO: Oxyde de Nickel (II).

NH_4NO_3 : Nitrate d'ammonium.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: Sulfate d'ammonium.

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: Phosphate d'ammonium.

N_{org} : Azote organique.

NAR : Nitrate réductase.

NIR : Nitrite réductase.

NOR : Oxyde nitrique réductase.

OH^\bullet : Radicaux hydroxyles.

Pb: Plomb.

PO_4^{3-} : Phosphate.

P_2O_5 :Pentoxyde phosphore.

SiO_2 : Dioxyde de silicium.

SO_3 : Trioxyde de soufre.

SO_4^{2-} : Ion sulfate.

SrO: Protoxyde de strontium.

TiO_2 : Dioxyde de titane.

Zn: Zinc.

ZnO: oxyde de zinc.

Unités

$^\circ\text{C}$: Degré Celsius.

atm : Atmosphère.

cm : Centimètre.

g : Grammes.

h : Heur.

j : Jour.

Kg : Kilogrammes.

[Tapez un texte]

L : Litres.

m : Mètre.

mL : Millitre.

mm : Millimètre.

mg : Milligrammes.

min: Minutes.

nm: Nanomètre.

[Tapez un texte]

INTRODUCTION GENERALE.....	
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Les principaux processus du cycle de l'azote.....	
I.1.1. Introduction.....	
I.1.2. La fixation.....	
I.1.3. L'assimilation.....	
I.1.4. L'ammonification.....	
I.1.5. La nitrification.....	
I.1.6. La dénitrification.....	
I.2. Toxicité et normes des nitrates.....	
I.2.1. Généralités.....	
I.2.2. Les effets des nitrates.....	
I.2.2.1. Effets connus sur la santé humaine.....	
I.2.2.1.1. Nitrates et méthémoglobinémie.....	
I.2.2.1.2. Nitrates et Cancer des intestins et de l'estomac.....	
I.2.2.2. Effets connus sur l'environnement.....	
I.2.2.2.1. Eutrophisation.....	
I.2.3. Normes des teneurs en nitrates.....	
I.3. Les nitrates dans les eaux souterraines, cas de la nappe de la Mitidja.....	

[Tapez un texte]

I.4. Origine des nitrates dans les eaux souterraines.....	
I.4.1. Les nitrates d'origine naturelle.....	
I.4.2. Les nitrates apportés par les hommes.....	
I.5. Propagation des nitrates vers les nappes d'eau souterraines.....	
a) Migration du sol aux nappes.....	
b) Voyage au cœur des nappes.....	
I.6. Procédés d'éliminations des nitrates.....	
I.6.1. Les procédés physico-chimiques.....	
I.6.1.1. Procédés électrochimiques.....	
I.6.1.2. Procédés par échange d'ions.....	
I.6.1.3. Procédés membranaires.....	
I.6.1.3.1. Osmose inverse.....	
I.6.1.3.2. Électrodialyse.....	
I.6.1.3.3. Nanofiltration.....	
I.6.1.4. Adsorption.....	
I.7. Élimination biologique des nitrates.....	
I.7.1. Introduction.....	
a) Une réduction assimilatrice des nitrates.....	
b) Une réduction dissimilatrice incidente.....	

[Tapez un texte]

c) Une respiration des nitrates.....	
I.7.2. Le processus de dénitrification.....	
I.7.3. Bactérie de la dénitrification.....	
I.7.3.1. Hétérotrophie.....	
I.7.3.2. Autotrophie.....	
I.7.4. Biochimie de la dénitrification hétérotrophe.....	
I. 7.5. Facteurs influençant la dénitrification.....	
a) La température.....	
b) Le pH.....	
c) L'oxygène dissous.....	
d) La nature de la source de carbone.....	
I.8. Les procédés de dénitrification provoquée <i>in situ</i> í í í í í í í í í í í í	
I.8.1. Barrière ou mur perméable réactif (BPR).....	
I.8.2. Barrières continues.....	
I.8.3. Les barrières système « funnel and gate » (Murs entonnoirs).....	
I.8.4. Les barrières à cartouches interchangeables.....	
I. 8.5. Barrière biologique anaérobie.....	
I.9. Conclusion.....	

[Tapez un texte]

CHAPITRE II : MATERIAU SUPPORT CONSOMMABLE UTILISE " LES PEDICELLES DE DATTES "	
II.1. Introduction	
II.2. Définition.....	
II.2.1. La cellulose.....	
II.2.2. L'hémicellulose.....	
II.2.3. Les lignines.....	
II.3. Composition chimique des pédicelles de dattes.....	
II.4. Prétraitement des ligno-cellulose.....	
II.4.1. Prétraitement physique.....	
II.4.2. Prétraitement chimique.....	
II.4.2.1. Définition de la réaction fenton.....	
II.4.2.2. Les Paramètres influencent la réaction fenton.....	
a) Effets de pH.....	
b) Effets du rapport (H_2O_2 / Fe^{2+})	
II.4. Conclusion.....	
CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES	
III.1. Introduction.....	
III.2. Prétraitement du support	

[Tapez un texte]

III.2.1. Prétraitement du support par la soude.....	
III.2.2. Prétraitement du support par le procédé Fenton.....	
III.3. Étude de la cinétique de dénitrification biologique.....	
III.4. Étude en continu.....	
III.4.1. Préculture.....	
III.5. Méthodes d'analyses.....	
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
IV.1. Introduction.....	
IV.2. Essais de la dénitrification en discontinu.....	
IV.2.1. Influence du prétraitement du substrat par la soude et par le procédé Fenton.....	
a. Étude de l'influence de la concentration de la soude.....	
b. Étude de l'influence du temps du prétraitement du substrat par la soude.....	
c. Étude de l'influence du rapport $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$	
d. Étude de l'influence de la concentration de H_2O_2	
e. Étude de l'influence du temps de prétraitement du substrat par le procédé Fenton...	
IV.2.2. Étude de l'influence de la concentration du substrat.....	
IV.2.3. Étude de l'influence de la concentration initiale des nitrates.....	
IV.2.4. Étude de l'influence du pH initial sur le rendement de dénitrification.....	

[Tapez un texte]

IV.2.5. Application du procédé de dénitrification biologique à une eau de puits.....	
IV.3. Essais de la dénitrification en continu.....	
IV.3.1. Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps.....	
IV.3.2. Évolution et formation des nitrites en fonction du temps.....	
IV.3.3. Évolution de la matière organique en fonction du temps.....	
IV.3.4.Évolution et formation des orthophosphates en fonction du temps.....	
IV.3.5. Évolution et formation de l'ammonium en fonction du temps	
IV.3.6. L'influence de la hauteur du support	
CONCLUSION GENERALE.....	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

Introduction Générale

L'altération de l'environnement naturel, notamment le milieu aquifère est devenu progressivement une préoccupation mondiale. En Algérie l'une des principales sources de satisfaction de la demande en eau est l'eau souterraine, du fait de son exploitation relativement facile. Les nappes d'eau souterraine doivent être explorées, gérées durablement et protégées, afin de préserver à long terme notre matière première la plus importante.

L'eau souterraine peut être considérée comme polluée, impropre à la consommation lorsque les concentrations en éléments dissous dépassent les normes maximales admissibles pour la consommation et l'utilisation telles que définies par les pays et les instances internationales dont l'OMS.

L'ion nitrate est l'un des contaminants les plus fréquents des eaux souterraines. La présence des nitrates dans l'eau est souvent considérée comme un indice révélateur de pollution. Cet élément polluant de l'eau peut avoir plusieurs origines : industrielles, agricoles, urbaine mais ce sont principalement les fertilisants utilisés en agriculture [1] [2] et l'irrigation avec des eaux usées domestiques [3] qui sont incriminés aujourd'hui.

Les nitrates sont très solubles, facilement drainés par les eaux de pluies, de ruissellement et d'infiltration. Les nappes phréatiques, et même les réservoirs d'eau regorgent de nitrates dont les conséquences sont multiples :

- 1) sanitaire en étant cause potentielle de méthémoglobine [4] et source de nitrosamines[5][6];
- 2) écologique en contribuant aux phénomènes d'eutrophisation ;
- 3) économique en augmentant le coût de production d'eau potable.

En raison de cette situation inquiétante, l'organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé le taux maximal de nitrate dans l'eau potable à 50 mg/L.

Une fois polluées, les eaux souterraines sont extrêmement coûteuses à nettoyer. L'eau est pompée à la surface, traitée pour enlever les nitrates et puis retournée à sa source.

Dès lors, L'élimination des nitrates est devenue possible grâce aux différentes techniques physicochimiques : l'échange ionique, l'électrodialyse, l'osmose inverse [1] [7].

Il faut noter que tous ces procédés physico-chimiques ne permettent pas de réduire les ions nitrates, ces derniers sont tout simplement déplacés sous forme de concentré [3] [8].

[Tapez un texte]

De plus, ces procédés ne sont pas spécifiques et coûtent chers à faire fonctionner.

Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates. La dénitrification biologique repose sur l'utilisation de bactéries hétérotrophes, essentiellement de la famille des *Pseudomonas*, qui utilisent les nitrates à la place de l'oxygène de l'air, et qui les transforment en azote gazeux [3]. Les bactéries hétérotrophes consomment les produits organiques pour en tirer l'énergie.

La valorisation des matériaux ligno-cellulosiques dans le domaine du traitement des eaux par voie biologique a attiré beaucoup de chercheurs pour deux buts principaux : la protection de l'environnement et l'exploitation économique. Cette dernière propriété a permis d'envisager leur valorisation dans la dépollution et la protection des nappes phréatiques par leur utilisation dans des réacteurs biologiques *ex situ* ('pump-and-treat') ou *in situ* dans les Barrières Perméables Réactives (figure 1); technique passive de traitement des eaux souterraines in-situ. Le panache d'eau souterraine contaminée traverse naturellement, sous l'effet du gradient hydraulique, le matériau ligno-cellulosique qui remplit une tranchée dans le sous-sol, l'eau sort traitée de l'autre côté, comme le montre schématiquement la figure 1.

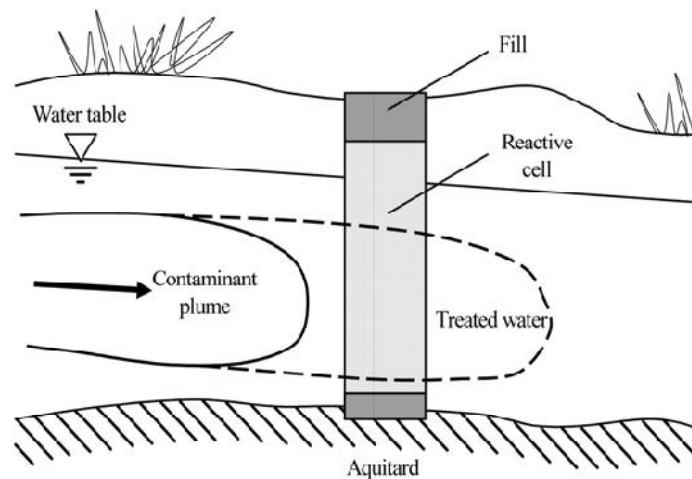


Figure 1 : Barrières Perméables Réactives « BPR » [9].

La conception de toute BPR devrait envisager la réalisation des tests de faisabilité en laboratoire, dont l'objectif principal est la sélection d'un substrat et l'évaluation de sa capacité de fonctionnement en BPR. Généralement, ces tests sont réalisés dans une première étape en mode batch puis en colonne [10].

[Tapez un texte]

Dans le présent travail, l'objectif principal est d'améliorer l'accessibilité des composés polysaccharidiques présents dans les pédicelles de dattes vis-à-vis des enzymes sécrétées par la microflore dénitrifiante.

Le chapitre I de ce manuscrit présente les connaissances admises sur le cycle de l'azote, l'état de la pollution par les nitrates dans le bassin de la Mitidja, le processus de dénitrification, ainsi que les facteurs susceptibles d'influencer les cinétiques de dénitrification et une présentation succincte des méthodologies mises en œuvre *in situ* pour la dénitrification des eaux souterraines.

Le chapitre II comprend une présentation des origines et de la composition chimique du substrat utilisé.

Le chapitre III est consacré aux matériels et méthodes. Il comprend une approche descriptive des essais de dénitrification en mode batch et en système dynamique.

Le chapitre IV aborde la discussion des résultats des essais de dénitrification menés en batch et sur pilote de laboratoire. Ce dernier chapitre est divisé en trois sections axées sur :

- 1) L'étude de l'influence du prétraitement du substrat par la soude et par les réactifs de Fenton, sur le processus de dénitrification hétérotrophe.
- 2) Une étude paramétrique qui nous permettra d'optimiser les conditions opératoires intervenants dans le processus de dénitrification biologique hétérotrophe, à savoir la masse du substrat traité, la concentration initiale en nitrates et le pH initial.
- 3) Une discussion sur les résultats de l'application de la dénitrification biologique hétérotrophe dans les conditions optimales réalisée en mode batch et en système dynamique, en utilisant une eau souterraine contaminée, prélevée dans un puits situé dans la région de Khemis-el-khechna.

Enfin, nous présenterons dans la conclusion une discussion globale de l'ensemble des résultats ainsi que les perspectives qui s'offrent à ce travail.

[Tapez un texte]

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique

I.1. Les principaux processus du cycle de l'azote :

I.1.1. Introduction

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.

Tableau I.1: Principales formes de l'azote inorganique intervenant dans le cycle de l'azote.

Forme de l'azote inorganique	Noms communs	Degré d'oxydation de l'azote
NO_3^-	Nitrate	+5
NO_2^-	Nitrite	+3
NO	Oxyde d'azote	+2
N_2O	Dioxyde d'azote	+1
N_2	Diazote	0
$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	Ammoniaque/ammonium	-3

Le cycle de l'azote est le résultat du métabolisme microbien sur les composés azotés. Les transformations mises en jeu sont des réactions d'oxydoréduction modifiant le niveau de valence de l'atome azote.

La figure I.1 représente les principaux processus du cycle de l'azote, assimilation, minéralisation, oxydation, réduction qui est le fait d'organismes animaux et végétaux, ainsi que de microorganismes.

[Tapez un texte]

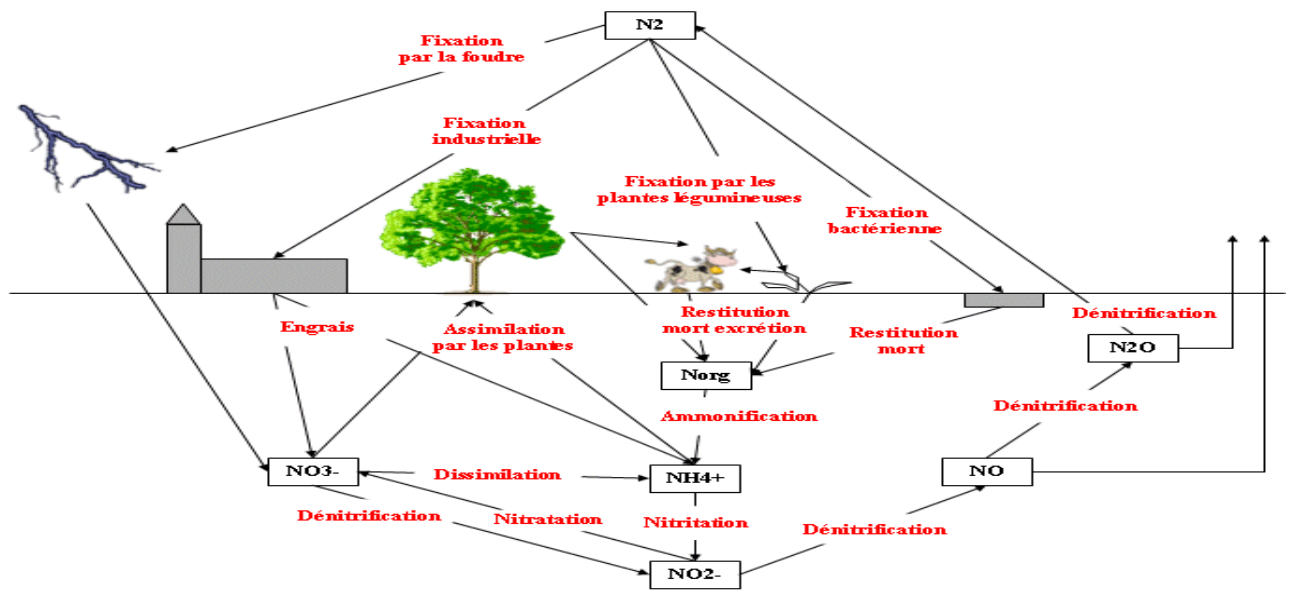


Figure I.1 : Principales transformation de l'azote dans les écosystèmes [11].

I.1.2. La fixation :

L'azote gazeux est composé de deux atomes d'azote reliés entre eux par une triple liaison. Cette triple liaison confère à ce gaz une grande stabilité et requiert l'apport de beaucoup d'énergie pour être cassée. La plupart des organismes vivants ne peuvent donc pas utiliser directement l'azote sous cette forme mais sous des formes minérales solubles tels que les nitrates (NO_3^-) ou l'ammonium (NH_4^+).

La fixation de l'azote moléculaire par voie biologique est assurée par différents organismes procaryotes qui ont la capacité de produire une enzyme, la nitrogénase, leur permettant de synthétiser de l'ammoniaque à partir de l'azote gazeux. L'ammoniaque est ensuite transformée par ces organismes en acides aminés directement utilisables par les plantes.

La foudre peut également conduire à la fixation d'azote gazeux en catalysant la formation d'oxydes d'azote (nitrates ou nitrites). Ces oxydes d'azote sont ensuite déposés sur le sol par la pluie [12].

Afin d'augmenter le rendement des cultures, des engrais sont synthétisés à partir d'azote gazeux pour fournir aux plantes, de l'azote sous des formes directement exploitables tels que les nitrates ou l'ammonium. Le procédé utilisé lors de cette fixation est celui de Haber-Bosh, développé en 1909 [11] :

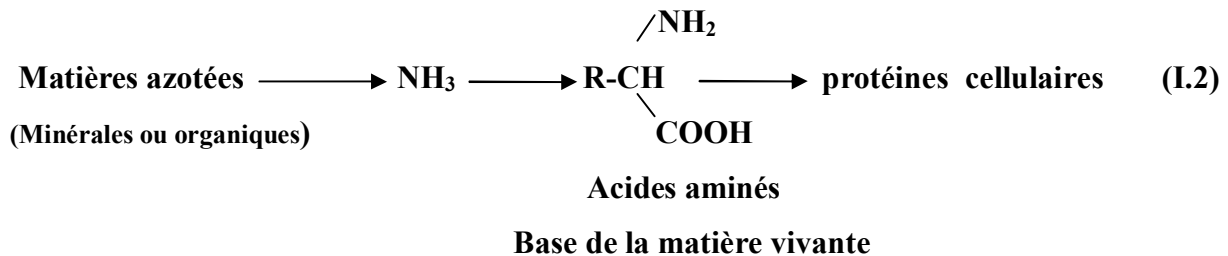


[Tapez un texte]

L'ammoniaque est ensuite converti en nitrates ou en ammonium pour donner des engrais tels que le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), le sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ou le mono phosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

I.1.3. L'assimilation :

L'assimilation du nitrate ou de l'ammonium permet l'incorporation de l'azote dans la matière organique. NH_4^+ est classiquement considérée comme la source « préférée » d'azote fixé pour le phytoplancton parce que son assimilation ne nécessite pas de réaction de réduction et demande donc peu d'énergie à la cellule. Au contraire, l'assimilation de NO_3^- nécessite la réduction de l'azote du degré d'oxydation +5 au degré d'oxydation -3, soit le transfert de 8 électrons ce qui nécessite une fourniture substantielle d'énergie [11].



I.1.4. L'ammonification :

L'ammonification est le processus inverse de la réaction d'assimilation de l'ammonium. Cette réaction est essentiellement assurée par les bactéries hétérotrophes qui utilisent l'oxydation du carbone organique en CO_2 comme source d'énergie et relarguent l'azote sous forme NH_4^+ car elles n'ont pas la capacité de l'oxyder en NO_2^- puis en NO_3^- [12] [13] [14].

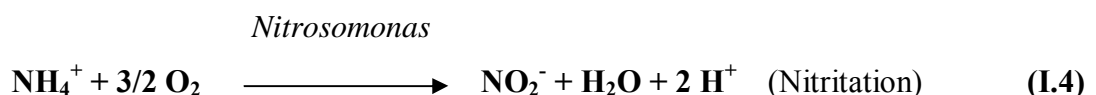


L'ammonification peut avoir lieu, aussi bien dans la zone aérobie qu'en l'absence d'oxygène.

I.1.5. La nitrification :

La nitrification est l'oxydation de l'ammoniac NH_3 ou de l'ammonium NH_4^+ en nitrite et en nitrate par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes. Elle se déroule en plusieurs étapes.

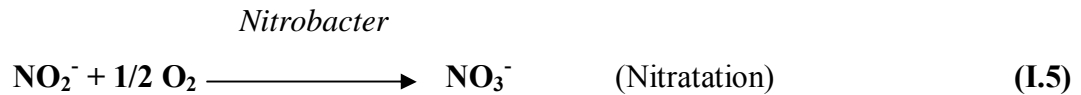
• Oxydation de l'ammonium en nitrite par les bactéries nitrosantes (=Nitritation) :



[Tapez un texte]

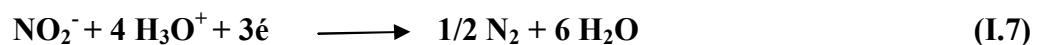
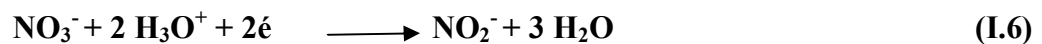
- Oxydation du nitrite en nitrate par des bactéries nitrifiantes (= Nitrification) :

L'oxydation du nitrite en nitrate se déroule en une seule étape [15]. Toute fois, selon les travaux de Meinck et al, 1992 [16], cette réaction impliquerait la nitrite-oxydoréductase (NOR), enzyme localisé dans le système membranaire des souches concernées.



I.1.6. La dénitrification :

Le terme dénitrification désigne les processus biologiques ou chimiques qui entraînent la réduction de l'ion NO_3^- (d'oxydation +5) en forme gazeuse N_2O et/ou N_2 (d'oxydation 0). Les mécanismes mettant en œuvre la réaction de dénitrification sont soit chimiques, soit plus généralement biochimiques, faisant intervenir des micro-organismes de type soit hétérotrophe, soit autotrophe.



I.2. Toxicité et normes des nitrates :

I.2.1. Généralités :

Les nitrates sont des sels de l'acide nitrique. Ce sont des composés azotés naturels de formule chimique NO_3^- (ion nitrate), présents dans tous les écosystèmes. Ils sont essentiels à la croissance des végétaux qui les puisent dans le sol, mais peuvent devenir néfastes pour les plantes et les animaux s'ils sont trop abondants. Ils entrent dans la composition des engrais chimiques et naturels (fumiers). Ce sont des composés facilement entraînés par les eaux de pluie, de drainage, de ruissellement ou d'infiltration.

I.2.2. Les effets des nitrates :

La pollution des eaux par les nitrates présente un double risque. Ils contribuent avec les phosphates à modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation. Par ailleurs, ingérés en trop grande quantité, les nitrates ont des effets toxiques sur la santé humaine.

[Tapez un texte]

I.2.2.1. Effets connus sur la santé humaine:

Le consommateur n'a généralement pas d'inquiétude à avoir : ni dans son verre, ni dans son assiette. Depuis la mise en place des normes concernant la teneur maximale autorisée en nitrates, la méthémoglobinémie, risque de santé publique, a été quasiment éradiquée dans les pays occidentaux. Reste une interrogation : celle du lien entre nitrates et risque de cancers.

I.2.2.1.1. Nitrates et méthémoglobinémie:

A cause de leur transformation en nitrites dans l'organisme, les nitrates sont potentiellement toxiques. Ils sont particulièrement dangereux pour les nourrissons et les fœtus en raison du risque de méthémoglobinémie. Cette maladie, qui survient surtout chez le nouveau-né, est liée à la transformation, dans le tube digestif, des nitrates en nitrites. Ces derniers modifient une part de l'hémoglobine en méthémoglobine à un taux trop important, empêchant ainsi le transport de l'oxygène (Organisation Mondiale de la Santé (OMS), 1998). Les tissus et les muqueuses se colorent alors en bleu, ce qui donne son nom à la « maladie bleue » [17]. Les nitrites peuvent aussi se combiner avec certains acides aminés, les constituants élémentaires des protéines, pour former des nitrosamines.

I.2.2.1.2. Nitrates et Cancer des intestins et de l'estomac:

Certains chercheurs émettent l'hypothèse d'un lien entre nitrates et risques de cancer. Jean-François Narbonne, toxicologue de l'Université de Bordeaux, explique que le nitrate n'est pas cancérigène, sauf lorsqu'il se transforme en nitrites puis en nitrosamines. Dans l'estomac, les nitrites s'associent aux amines présentes dans la viande et le poisson pour donner des nitrosamines. Cette transformation se déroule dans l'estomac du consommateur, d'où les risques de cancer de l'estomac [18].

I.2.2.2. Effets connus sur l'environnement:

L'augmentation des teneurs en nitrates dans les eaux a également un impact sur l'environnement par sa contribution à l'apparition du phénomène d'eutrophisation de certains milieux aquatiques.

[Tapez un texte]

I.2.2.2.1. Eutrophisation:

L'eutrophisation est décrite comme la dégradation particulière de la qualité des eaux calmes tels que les lacs, ce processus naturel est très lent : il peut s'étaler sur des siècles ou des millénaires, et parfois sur de plus longues périodes encore [19]. Une concentration élevée des nitrates dans les eaux récréatives modifie l'équilibre biologique en provoquant le phénomène d'eutrophisation [20]. Les marées vertes c'est un type particulier d'eutrophisation marine côtière provoqué par un enrichissement excessif des eaux en nutriments. Il s'agit de la prolifération massive d'algues vertes, généralement du genre *Ulva*, au printemps et en été. Ces algues s'accumulent ainsi sur l'estran en quantité très importante.

I.2.3. Normes des teneurs en nitrates :

En 1980, la Communauté Européenne a adopté des normes de qualité des eaux destinées à la consommation humaine fixant les concentrations maximales des composés azotés dans les eaux distribuées comme indiqué dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Normes admises en Europe et en France en composés azotés dans l'eau potable.

Composés azotés	Normes CEE (mg/L)
Ammonium (NH ₄ ⁺)	0,5
Nitrites (NO ₂ ⁻)	0,1
Nitrates (NO ₃ ⁻)	50

La norme algérienne fixe à 50 mg/L la teneur maximale en nitrate autorisée dans les eaux potables.

[Tapez un texte]

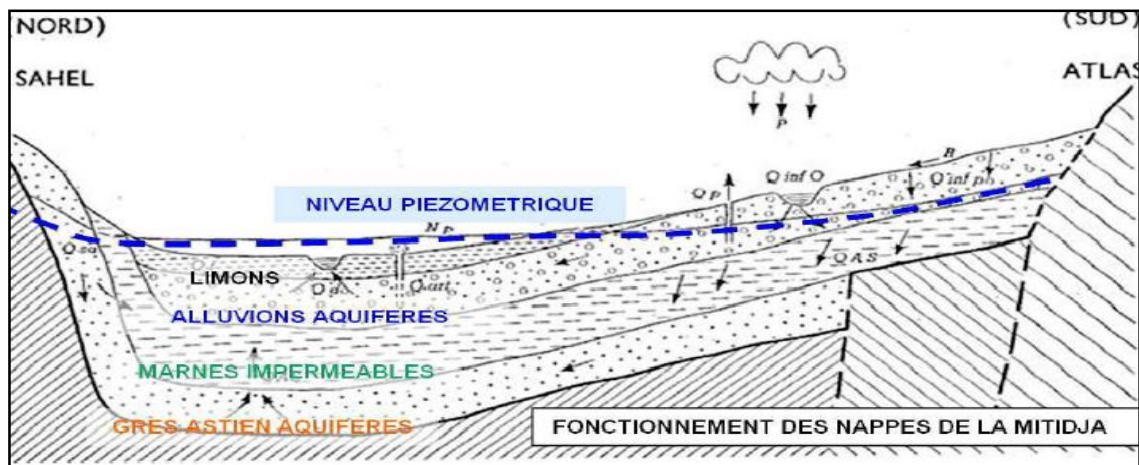
I.3. Les nitrates dans les eaux souterraines, cas de la nappe de la Mitidja :

La Mitidja constitue une vaste plaine couvrant une superficie de 1300 km², qui renferme le plus grand aquifère du pays [21]. Elle est délimitée par deux régions surélevées :

- Au Nord, le bombement du sahel dont l'altitude n'excède pas 280 mètres ;
- Au Sud, l'Atlas Blidéen qui est formé par une succession de massifs montagneux dont l'altitude est de 1629 mètres.

Dans la plaine de la Mitidja Est on distingue deux réservoirs aquifères [22]:

- Les alluvions du quaternaire (formation de la Mitidja) ;
- Les formations gréseuses ou gréso-calcaire de l'Astien.



Q_{infp} : Infiltration des précipitations
 Q_{sa} : Apport du SAHEL
 N_p : Niveau piézométrie des nappes

Q_{infO} : Infiltration des Oueds
 Q_{AS} : Débit d'échange en Aquifère Alluvail
et Astien

Figure I.2 : Fonctionnement des nappes de la Mitidja [22].

[Tapez un texte]

La nappe de la Mitidja a fait l'objet d'une exploitation intensive au cours des 25 dernières années. Elle a été sollicitée à la fois pour l'alimentation en eau potable, pour les besoins industriels et pour l'irrigation des terres agricoles.

La vocation agricole de la plaine de la Mitidja, la présence de plusieurs pôles urbains importants (Blida, Boufarik, El Harrach, Barraki...) et l'implantation de nombreuses zones industrielles (Rouiba, Réghaia, Birtouta, Boufarik,...) sont autant d'éléments qui favorisent le risque de pollution des eaux de la nappe et influencent directement leurs caractéristiques chimiques. L'une des principales pollutions des eaux souterraines par les produits chimique est la pollution par les nitrates (d'origine notamment agricole), Hadjoudj (2008) [23] a évalué cette pollution en effectuant 274 prélèvements à raison de 2 à 3 prélèvements par point durant les trois années hydrologiques : 2004-2005, 2005-2006, 2006-2007. Ces analyses concernent 72 points de prélèvement du réseau de l'Agence Nationale des Ressources Hydrique (ANRH) répartis sur l'ensemble de la plaine. Sur l'ensemble des communes ayant fait l'objet d'échantillonnage, 53.6% présentent des concentrations moyennes en nitrates supérieures à 50 mg/L, seuil admissible fixé par la norme. Ces concentrations posant ainsi le problème de l'utilisation de ces eaux souterraines pour la consommation en eau potable.

I.4. Origine des nitrates dans les eaux souterraines :

I.4.1. Les nitrate d'origine naturelle :

Les nitrates sont des composés azotés naturellement présents dans l'environnement. Ils proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique et de la décomposition de la matière organique par les micro-organismes. On les trouve ainsi, à l'état naturel, à de faibles concentrations dans les sols non cultivés et dans les eaux superficielles et souterraines. Indispensables à la croissance des végétaux, ils sont également épandus sur les terres agricoles afin de suppléer aux insuffisances des sols en éléments minéraux nutritifs.

Les végétaux assimilent les nitrates présents dans le sol, pour leur croissance. Mais lorsque cette capacité d'absorption est dépassée, lorsque le cycle biologique naturel est ainsi rompu, les nitrates en excédent rejoignent les ressources d'eau superficielles par ruissellement ou s'infiltrant dans le sol et menacent les ressources souterraines [24].

I.4.3. Les nitrates apportés par les hommes :

Elles sont nombreuses ; D'une part, on constate qu'une proportion non négligeable provient des rejets de nitrates liés aux activités agricoles, pour un rendement agricole satisfaisant dans la Mitidja, l'utilisation de plus en plus accrue des produits phytosanitaires aggrave les risques de la pollution des eaux. Les teneurs élevées en nitrates proviennent probablement des épandages d'engrais chimiques et organiques, toutes les formes d'azote peuvent fournir des nitrates sous l'action des microorganismes du sol. Les excès sont lessivés par les pluies pour être entraînés vers les nappes contribuant à la pollution des eaux.

Dans certaine agglomération dispersées sur l'étendue de la plaine de la Mitidja, on note d'une façon générale l'absence d'un réseau complet de collecte des eaux usées. La population utilise soit un système d'assainissement individuel ou soit des fosses qui sont souvent mal entretenues ce qui réduit d'une manière significatif leur fonction, ce qui impose leur rejet dans des puits perdus, ainsi citons par exemple, dans les localités de Khemis-El-Khechna, les eaux des puits particulièrement contaminées en nitrates.

Enfin, la plaine de la Mitidja est bien connue par la diversité de ses zones industrielles. On recense de l'Est vers l'Ouest un nombre important de zones industrielles qui sont installées depuis plus de trois décennies. L'industrie alimentaire qui durant plusieurs années a utilisé les nitrites comme agents antimicrobiens, l'industrie lourde détient aussi sa part de responsabilité avec les émissions de moteurs à combustion interne; le nitrite de sodium utilisé comme agent anticorrosif dans les liquides de refroidissement; le nitrate d'ammonium dans les blocs à geler et l'azote gazeux dans le soudage à l'arc. Dans l'industrie pharmaceutique, les nitrates et les nitrites sont essentiels à la synthèse de certains médicaments notamment le nitrate d'argent topique utilisé pour le traitement des brûlures.

I.5. Propagation des nitrates vers les nappes d'eau souterraines :

Les nitrates sont des sels très solubles qui sont facilement entraînés en profondeur par les eaux d'infiltration. La contamination des nappes se produit par lessivage des nitrates déposés sur le sol, que l'on peut également nommer lixiviation. La lixiviation des nitrates est un processus physique naturel, qui peut être augmenté lorsque le cycle de l'azote est perturbé par certaines pratiques agricoles et certains changements d'occupation du territoire.

[Tapez un texte]

c) Migration du sol aux nappes :

Produits naturellement dans le sol superficiel, ou apportés sous forme d'engrais, les nitrates en excès vont être entraînés vers la profondeur par l'eau de pluie qui s'infiltré dans les sols. L'infiltration, qui représente l'alimentation des nappes, est un phénomène ponctuel qui a lieu principalement durant les mois de fortes précipitations et de faible évapotranspiration, généralement, de la fin de l'automne au début du printemps. Les nappes souterraines ne sont jamais en effet des étendues d'eau libre, mais des couches de terrain saturées d'eau.

Les nitrates, ne sont ni retenus ni dégradés au cours de cette migration et atteignent donc inexorablement les nappes profondes, cette migration est lente, de l'ordre de 1 à 2 m/an [24].

d) Voyage au cœur des nappes :

Ces éléments sont mis en solution et sont transférés verticalement à travers la zone non saturée pour atteindre la nappe après une période qui dépend de la concentration en nitrate du sol et la percolation de l'eau dans le profil de sol. Les nitrates disparaissent-ils naturellement des eaux de la nappe ? La réponse est en général non : une fois arrivée en profondeur, ils subsistent dans la nappe, pendant tout le temps où ils y migrent. Il y a cependant deux cas importants où une élimination naturelle des nitrates peut se produire [24]. Le premier est le cas où la roche dont est constituée la nappe contient un minéral assez rare, la pyrite. C'est un sulfure de fer, qui se trouve sous forme de très petits minéraux non visibles à l'œil nu. Ce sulfure réagit avec l'oxygène contenu dans l'eau et s'oxyde en sulfate de fer, qui est soluble. En l'absence d'oxygène, la pyrite est oxydée par les nitrates, pour former aussi des sulfates de fer, et de l'azote gazeux, qui s'échappe vers l'atmosphère. Cette réaction est réalisée par des bactéries dénitrifiantes du milieu. Cette disparition des nitrates peut être totale, elle se traduit cependant par une augmentation des sulfates dans l'eau, les quels ont cependant une norme de potabilité plus forte, de 250 mg/L en SO_4^{2-} . Un deuxième cas de dénitrification naturelle se produit sans la présence de pyrite, dès que la nappe se trouve isolée de l'atmosphère. Il faut en général que la nappe plonge vers la profondeur, et qu'elle soit surmontée par une couche d'argile formant un écran. L'air du sol ne peut plus communiquer avec l'eau de la nappe, et on constate alors que les bactéries présentes dans l'eau de la nappe et qui ont besoin d'oxygène pour vivre vont le chercher dans l'ion nitrate, dès que l'oxygène dissout a été consommé. Les nitrates disparaissent alors comme par enchantement, l'azote produit diffuse et retourne à l'atmosphère.

[Tapez un texte]

I.6. Procédés d'éliminations des nitrates :

La présence de nitrates avec des taux qui dépassent les normes de potabilité causée par le lessivage des engrais utilisés en agriculture et accentuée par les rejets des eaux usées peut constituer une source de pollution de ces eaux.

Actuellement, plusieurs technologies de dénitrifications des eaux sont disponibles. L'utilisation d'une méthode plutôt qu'une autre peut dépendre de plusieurs facteurs, tels que : le coût de traitement, la facilité de reproduction, la valeur ajoutée et le mode d'utilisation de l'eau obtenue et l'apparition ou non de produits secondaires nocifs. Toutes ces méthodes peuvent être réparties en deux groupes qui sont :

- Les procédés physico-chimiques ;
- Les procédés biologiques.

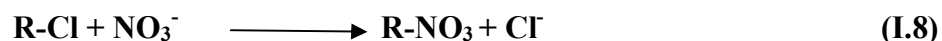
I.6.1. Les procédés physico-chimiques :

I.6.1.1. Procédés électrochimiques :

Le principe de la technique se base sur la réduction des nitrates en azote gazeux à la cathode et l'oxydation de l'eau en oxygène gazeux à l'anode. Selon les conditions opératoires, réduction électrochimique peut être plus ou moins complète et peut donner naissance à divers produits tels les nitrites, l'ammoniac ou l'azote gazeux. Une réaction électrochimique peut être influencée par plusieurs facteurs liés à l'électrode, la concentration et le pH du milieu liquide, le temps d'électrolyse, la température, la nature du matériau d'électrode, la surface de cette dernière, ainsi la distance entre les électrodes, les variables électriques telles que le potentiel et la quantité du courant [25].

I.6.1.2. Procédés par échange d'ions :

Le principe de ce procédé appelé dénitratisation, repose sur l'échange des ions nitrates et autres anions présents dans l'eau avec des ions chlorures contenus dans la résine selon la réaction suivante :



[Tapez un texte]

Les nitrates sont ainsi piégés. 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.

Les nitrates sont donc déplacés, mais non éliminés, et se retrouvent dans les éluas, non biodégradables facilement, dont l'évacuation pose problème. En fait ceux-ci peuvent être :

- Rejetés dans une station d'épuration des eaux usées ;
- Délivré à une industrie de fabrication d'engrais azotés.

De plus ce procédé est très coûteux.

I.6.1.3. Procédés membranaires :

Les procédés membranaires sont des procédés physiques de traitement par le fait que l'on fait passer l'eau à traiter à travers d'une membrane poreuse qui arrête le passage de toute molécule dont la taille est supérieure à la taille de ces pores. Lorsque l'on souhaite éliminer (donc arrêter) les nitrates, la membrane utilisée doit avoir des pores suffisamment petits, ce qu'on appelle nanofiltration. L'osmose inverse est aussi connue pour le fait de pouvoir séparer les ions des sels dissous du solvant.

I.6.1.3.1. Osmose inverse :

Le principe de cette technique consiste à appliquer une pression supérieure à la pression osmotique de la membrane [26]. Le dispositif est constitué de deux compartiments séparés par une membrane semi perméable. Sous l'action d'une certaine pression, la membrane laisse passer l'eau et s'oppose au passage des solutés, conduisant ainsi à la formation d'une eau pure (perméat). Le concentrât contient une saumure qui est progressivement évacuée.

Les membranes couramment utilisées sont en acétate de cellulose, en polyamide et en composites. Ces membranes ne présentent pas une sélectivité élevée pour les ions nitrate et c'est pourquoi il y aura une réduction des concentrations de tous les sels dans le perméat [27]. L'inconvénient de ce procédé est qu'il nécessite un prétraitement afin d'éviter la déposition des matériaux solubles, de la matière organique en suspension, des particules colloïdales et d'autres contaminants qui causent l'encrassement et la détérioration de la membrane avec le temps. Pour cette raison, Bohdziewicz et al. (1999) [28] proposent l'application de la nanofiltration avant le procédé d'osmose inverse.

[Tapez un texte]

I.6.1.3.2. Électrodialyse :

L'électrodialyse est une technique électro-membranaire qui désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable, sous l'effet d'un champ électrique. Un électrodialyseur est constitué de succession de cellules à compartiments à membranes alternativement anioniques et cationiques. Lors de l'action du champ électrique, la membrane anionique autorise le passage des anions et la membrane cationique laisse passer les cations.

Les cations sortent du premier compartiment en franchissant la membrane cationique et sont bloqués dans le deuxième compartiment par la membrane anionique. Les anions sortent aussi du premier compartiment en migrant la membrane anionique et sont bloqués par la membrane cationique.

I.6.1.3.3. Nanofiltration :

Ce procédé membranaire, se situant à la transition entre ultrafiltration et l'osmose inverse, permet d'éliminer plus efficacement une large variété de composés présents dans l'eau (matière organique dissoute et micropolluants) [29]. Dans ce cadre, Paugam et al. (2001) se sont intéressés à l'élimination des ions nitrate par une membrane composite de polyamide commerciale de nanofiltration. Les taux de rétention obtenus atteignent parfois les 70% et sont en effet très prometteurs.

I.6.1.4. Adsorption :

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules organiques, etc...) d'une manière plus ou moins réversible. Il ya transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. L'élimination des nitrates dans les milieux aqueux a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Dans la dernière décennie, les recherches se sont orientées vers les méthodes physicochimiques et spécifiquement le procédé d'adsorption [30] [31] [32] [33] [34].

Un inconvénient des traitements physico-chimique réside dans le fait que les nitrates sont extraits de l'eau, mais non éliminés. Ils se retrouveront donc d'une manière ou d'une autre sous forme de déchets.

I.7.Élimination biologique des nitrates :

I.7.1. Introduction

Les procédés biologiques de dénitrification sont souvent des phénomènes observés dans le milieu naturel, leur mise en œuvre à l'échelle industrielle est basée sur l'accélération du processus par un meilleur choix des conditions de la réaction qui sont :

- Une amélioration de la biodisponibilité des substrats nécessaires à la dénitrification ;
- Une définition des paramètres physiques et chimiques optimales ;
- Une culture et une sélection des micro-organismes dénitrifiant.

Les processus biologiques ont l'avantage de ne générer aucun déchet secondaire nuisible, contrairement aux méthodes physico-chimiques. Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates. Il est intéressant de rappeler dans un premier temps, que la réduction du nitrate ou du nitrite ne conduit pas toujours à la production d'azote moléculaire. En effet, deux autres réactions peuvent se produire et surtout interférer avec la dénitrification : les réactions de réduction assimilatrice et de réduction dissimilatrice en azote ammoniacal.

- a) **Une réduction assimilatrice des nitrates** (ou assimilation), qui correspond au processus par lequel NO_3^- est converti en NH_4^+ ; ce dernier est utilisé comme source d'azote pour les synthèses protéiques. L'énergie produite est donc convertie en matière organique. Ce processus permet tout de même de limiter grandement le lessivage de l'azote vers la nappe.
- b) **Une réduction dissimilatrice en azote ammoniacal**, cette réduction implique la conversion du nitrate en azote ammoniacal qui n'est alors pas incorporé dans une molécule organique. Elle est généralement associée à des zones anoxiques. Il existe également une autre voie de réduction dissimilatrice du nitrate en nitrite très commune chez de nombreux microorganisme. Si la concentration en nitrate est suffisamment faible, alors la réduction peut aboutir à l'azote ammoniacal.
- c) **Une respiration des nitrates** (ou dénitrification dissimilatrice), qui correspond au processus par lequel le NO_3^- est réduit en N_2O ou en N_2 ; cette dernière a lieu en conditions anaérobies, lorsque le nitrate remplace l'oxygène comme accepteur terminal

[Tapez un texte]

d'électrons. Cette réaction est un processus microbiologique réalisé par plusieurs groupes de bactéries.

I.7.2. Le processus de dénitrification :

La dénitrification est une réduction des nitrates en azote moléculaire gazeux via un certain nombre d'intermédiaires dissous (nitrites) et gazeux (oxyde nitreux et protoxyde d'azote) selon la séquence suivante [35].

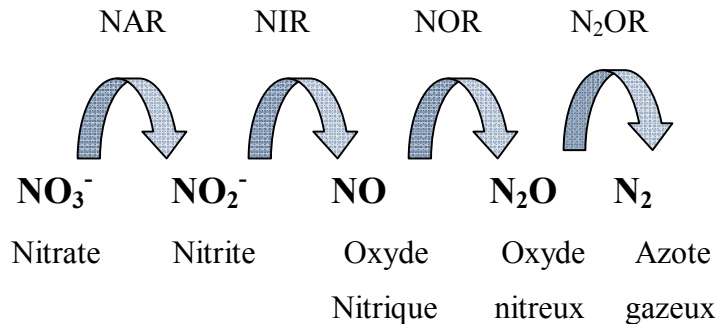


Figure I.3: Séquence de réduction enzymatique lors de la dénitrification hétérotrophe [35].

La réduction de l'ion nitrate NO_3^- en ion nitrite NO_2^- fait intervenir la nitrate réductase NAR, la réduction de l'ion nitrite NO_2^- en oxyde nitrique NO fait intervenir la nitrite réductase NIR, la réduction de l'oxyde nitrique NO en oxyde nitreux N_2O fait intervenir l'oxyde nitrique réductase NOR et la réduction de l'oxyde nitreux N_2O en azote gazeux N_2 fait intervenir l'oxyde nitreux réductase N_2OR . Les micro-organismes responsables de la dénitrification sont des bactéries hétérotrophes anaérobies facultatives qui utilisent le nitrate et le nitrite (au lieu de l'oxygène) comme accepteurs finaux d'électrons.

I.7.3. Bactérie de la dénitrification :

I.7.3.1. Hétérotrophie :

Les organismes sont dits hétérotrophes lorsque leur source d'énergie primaire est organique. Ils effectuent donc leurs biosynthèses à partir de molécules organiques. Il existe une vingtaine d'espèces de bactéries strictement dénitrifiantes, elles appartiennent notamment aux genres *Bacillus*, *Paracoccus* et *Pseudomonas*. 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.

[Tapez un texte]

La particularité de ces micro-organismes réside dans leur faculté à utiliser soit l'oxygène, soit les formes oxydées de l'azote comme accepteur final d'électrons dans la chaîne respiratoire. Ces bactéries sont donc dites : aérobie-anoxie facultatives.

I.7.3.2. Autotrophie :

Les organismes sont dits autotrophes lorsqu'ils utilisent comme source d'énergie primaire, soit l'énergie lumineuse, soit des molécules minérales. Ils effectuent alors leurs biosynthèses à partir de molécules minérales. Les germes dénitrifiants autotrophes, moins nombreux, sont mieux connus, que ce soient les bactéries oxydant le soufre (ou des composés soufrés, comme la pyrite), le fer ou l'hydrogène. *Thiobacillus denitrificans* est le germe responsable de la dénitrification autotrophe utilisant le soufre, ou la pyrite de fer (FeS_2), comme donneur d'électrons (réducteur). *Ferrobacillus ferrooxydans*, qui utilise le fer ferreux (Fe^{2+}) comme donneur d'électron, a d'abord été soupçonné [36], puis identifié dans des essais en pilote de dénitrification par la pyrite. D'autres auteurs ont identifié *Gallionella* comme responsable de la dénitrification de certaines eaux ferrugineuses [37] [38]. La dénitrification autotrophe, par l'hydrogène moléculaire gazeux H_2 , met en jeu d'autres bactéries. *Hydrogenomonas* est la plus connue d'entre elles.

Il existe donc une très grande diversité de genres bactériens capables de réaliser la dénitrification. Mais dans cette étude, seules seront considérées les bactéries hétérotrophes anoxie.

I.7.4. Biochimie de la dénitrification hétérotrophe:

La dénitrification hétérotrophe s'effectue en condition anoxique (hors oxygène gazeux) sous l'action des bactéries hétérotrophes. Il s'agit d'un phénomène respiratoire dans lequel l'oxygène des nitrates remplace l'oxygène moléculaire (gazeux) pour l'oxydation de la matière organique. C'est un processus qui conduit, par étape successives, à la réduction des nitrates jusqu'à des formes gazeuse de l'azote, principalement N_2O et N_2 . En l'absence d'oxygène gazeux, ces bactéries hétérotrophes (*Pseudomonas*), souvent aérobies facultatives, vont utiliser l'oxygène des nitrates comme accepteur final d'électron [39]. La réaction peut se schématiser ainsi :



[Tapez un texte]

C'est la réaction la plus utilisée dans les procédés biologiques mis en œuvre à l'échelle industrielle.

I.7.5. Facteurs influençant la dénitrification :

La dénitrification peut avoir lieu à partir du moment où 3 facteurs sont réunis :

- Une source de nitrates sans la quelle la dénitrification n'a pas lieu de se produire ;
- Une absence d'oxygène sans quoi les bactéries utilisent l'oxygène libre plutôt que l'oxygène des nitrates ;
- Un substrat carboné facilement utilisable comme source d'énergie pour les bactéries hétérotrophes.

D'autres facteurs physico-chimiques tels que la température et le pH peuvent influencer la dénitrification. La dénitrification étant réalisée par de nombreuses espèces de bactéries ayant des exigences physico-chimiques différentes, les valeurs optimales pour les paramètres influençant la dénitrification peuvent varier en fonction de l'espèce bactérienne concernée.

a) La température :

La dénitrification étant l'œuvre d'un grand nombre d'espèces bactériennes, L'optimum se situe dans la gamme 25 à 30°C, mais le processus peut avoir lieu entre 5 et 50 °C. Si une baisse de température ne constitue pas un frein à la cinétique de la réaction, une augmentation de température active la dénitrification de façon très nette.

b) Le pH :

La relation entre le pH et la dénitrification est relativement complexe. La dénitrification peut modifier le pH et parallèlement le pH peut exercer un certain contrôle sur la dénitrification et ses produits. La vitesse de dénitrification est faible en condition acide et augmente avec le pH pour atteindre un optimum vers la neutralité se situe entre 7 et 8,5 [40]. Les variations de pH affectent les produits de la réaction. Aux pH acides ($\text{pH} < 5$), il y'a accumulation d'oxydes nitrique et nitreux [41]. L'élévation du pH peut devenir inhibitrice aux alentours de pH 9. Des récentes recherches [42] montrent que la dénitrification est complète pour les pH neutres ou légèrement alcalins (7-7,5) et que la valeur du pH joue un rôle important dans l'accumulation des nitrites, ceci est dû au fait que l'enzyme NO_2^- réductase est inhibée pour des pH élevés.

[Tapez un texte]

c) L'oxygène dissous :

La dénitrification ne peut avoir lieu qu'en absence d'oxygène dissous dans le milieu. Les bactéries réalisant la dénitrification étant des aérobies facultatifs, elles consomment l'oxygène dissous avant l'oxygène des nitrates, la dénitrification étant moins rentable d'un point de vue énergétique que la respiration.

d) La nature de la source de carbone :

La disponibilité en carbone organique est essentiel à l'activité des bactéries dénitrifiantes hétérotrophes car le substrat carboné fournit l'énergie nécessaire à leur métabolisme et constitue l'élément de base de leurs synthèses cellulaires.

Un grand nombre de substrats carbonés peut convenir [43], Toutefois, pour un même nombre d'atomes de carbones, plus le substrat est réduit et plus grand est le nombre d'électrons libérés. En outre, la dégradation du substrat est plus rapide avec une chaîne carbonée courte.

Les eaux de surfaces et souterraines polluées par les nitrates sont pauvres en carbone et leurs traitements nécessitent l'apport d'une source de carbone. Nous retrouvons dans la littérature plusieurs procédés de dénitrification biologique qui sont développés en utilisant différentes formes de sources de carbone, nous pouvons citer l'éthanol [44] [45], le méthane [46], l'acide acétique [47], le papier journal et le coton [48], succinate de sodium [49], la paille de blé [50], les roseaux[51], les grignons d'olives [52],... etc.

I.8. Les procédés de dénitrification provoquée *in situ* :

L'expansion du nombre des nappes souterraines, rivières et lacs pollués par les nitrates est devenue problématique. Ces derniers, provenant principalement des activités agricoles (utilisation d'engrais), mettent en péril certains écosystèmes aquatiques (eutrophisation) et l'approvisionnement en eau potable.

Parmi les méthodes du traitement *in situ*, il existe des technologies permettant à la fois la maîtrise des écoulements souterrains pollués et leur traitement au sein même du sol qu'ils traversent. Ces méthodes sont communément regroupées sous le terme de Barrière Perméable Réactive (BPR) [35].

Depuis 2001, les BPR(s) ont connu d'importants progrès dans le monde entier et sont devenus plus nombreuses ; 75 sites sont en Europe, aux Etats-Unis et au Canada. En plus de leur atout économique, elles sont de plus en plus efficaces pour traiter une grande variété de polluants.

[Tapez un texte]

L'utilisation d'une Barrière Perméable Réactive « BPR » est plus avantageuse.

A titre d'exemple la technique Pompage & Traitement (P&T), malgré un coût d'investissement relativement modéré, se différencie par des coûts opératoires très élevés ; maintenance des installations, changement de pompes, alimentation énergétique du système....

De plus la BPR est une technique passive; ce qui signifie qu'une fois installée, elle ne demande pas d'apports extérieurs. Le traitement *in-situ* empêche la diffusion des polluants des entreprises dans les flux aqueux. L'inconvénient de cette utilisation est la difficulté de sa mise en œuvre. Il faut en effet, respecter la géologie et les écoulements des eaux ce qui demande une étude approfondie du sol. La compréhension des propriétés hydrologiques des aquifères et des milieux réactifs, tels que la porosité, la perméabilité ainsi que les gradients hydrauliques et les vitesses de flux, est pourtant importante pour le dimensionnement de la BPR [53].

I.8.1. Barrière ou mur perméable réactif (BPR) :

Un dispositif BPR est une tranchée creusée perpendiculairement au sens d'écoulement de la nappe et remplie d'un mélange de roche aquifère et d'une source d'énergie sous forme solide (organique ou minérale). La BPR est construite en aval dans la direction du gradient hydraulique son objectif est de traiter les effluents. La barrière n'a pas besoin de ressources extérieures pour fonctionner, ce qui en fait une alternative économiquement intéressante. La composition de la barrière ainsi que sa configuration varient selon le type de contaminant rencontré.

I.8.2. Barrières continues:

Le système de barrières réactives en murs continus a pour principale caractéristique la distribution du matériau perméable sur toute la longueur du mur de façon à capter tout le panache. Cette barrière est utilisable dans le cas de faibles débits et d'écoulements homogènes.

[Tapez un texte]

I.8.3. Les barrières système « funnel and gate » (Murs entonnoirs) :

Une autre configuration de barrière réactive, le FAG, consiste en des murs imperméables en forme d'entonnoir qui dirigent le panache de contamination vers un mur perméable. La mise en place de ce système produit des changements dans le régime d'écoulement [54].

I.8.4. Les barrières à cartouches interchangeables :

La barrière à cartouche interchangeable est constituée de plusieurs filtres destinés à recevoir des cartouches interchangeables remplies des matériaux réactifs. La nature et la quantité du réactif utilisé sont définies en fonction du type de polluants à traiter et du temps du contact nécessaire à la réaction [53].

I.8.5. Barrière biologique anaérobie :

Ce type de traitement, réalisé grâce à des réactions biologiques, est très efficace. Il se fait souvent en deux étapes différentes : la décomposition puis la dégradation des contaminants en composés non nocifs. L'objectif d'une barrière biologique anaérobie est de transformer l'écologie microbiologique en populations *Pseudomonas* par l'injection d'un donneur d'électrons (en général du carbone dégradable, « substrat »).

I.9. Conclusion :

Les nitrates se retrouvent dans l'environnement de façon naturelle mais de nombreuses activités humaines ont pour effet d'augmenter leur concentration dans l'eau. L'agriculture est présentée comme la source la plus importante de nitrates lessivés vers les nappes souterraines. L'élimination des nitrates peut être effectuée par des techniques physico chimiques (osmose inverse, échange d'ion, électrodialyse) ou biologiques (dénitrification autotrophe et hétérotrophe). Les procédés biologiques de dénitrification sont souvent des phénomènes observés dans le milieu naturel, leur mise en œuvre à l'échelle industrielle est basée sur l'accélération du processus par un meilleur choix des conditions de la réaction qui sont :

- Une amélioration de la biodisponibilité des substrats nécessaires à la dénitrification ;
- Une définition des paramètres physiques et chimiques optimales.

La réduction des nitrates au sein même de la nappe aquifère dont les eaux souterraines sont traitées *in situ*, est une technique en cours de développement. Des investigations hydrogéologiques sont une précaution nécessaire et préliminaire à toute décision de traitement car elles peuvent identifier l'origine des nitrates. Parmi les méthodes du traitement *in situ*, il existe des technologies permettant à la fois la

[Tapez un texte]

maîtrise des écoulements souterrains pollués et leur traitement au sein même du sol qu'ils traversent. Ces méthodes sont communément regroupées sous le terme de barrière perméable réactive (BPR). Le procédé repose sur la création dans le sous-sol d'une zone perméable, placée sur le passage d'un panache de polluants dissous dans les eaux souterraines, dont l'écoulement au travers de la barrière se fait naturellement.

CHAPITRE II : Matériau support consommable utilisé

II. Matériau support consommable utilisé " les pédicelles de dattes " :

II.1. Introduction :

L'idéal, dans les procédés de dénitrification, est l'utilisation comme source de nutrition pour les bactéries, d'un matériau qui n'impose pas de produits chimiques et substrat organiques onéreux. Ces procédés doivent trouver une application commerciale par utilisation comme source d'énergie biologique d'un matériau naturel valorisé.

Les recherches se sont orientées ces dernières années vers la valorisation des matériaux ligno-cellulosiques dans les procédés de dénitrification biologique hétérotrophes [55]. Cependant l'un des principaux obstacles à l'utilisation des ligno-celluloses comme source de carbone dans la dénitrification hétérotrophe, est la résistance de la cellulose à l'hydrolyse enzymatique.

En Algérie les sous-produits du palmier dattier, les pédicelles de dattes sont disponibles en quantités appréciables, avec des tonnages annuels estimés à 5000 tonnes en 2004, l'utilisation de ces derniers dans le traitement des eaux constitue une contribution aux efforts consentis pour la valorisation de ce déchet.

Les pédicelles de dattes font partie des matériaux ligno-cellulosiques. Nous avons donc jugé nécessaire d'apporter quelques informations sur la composition de ces derniers.

[Tapez un texte]



Figure II.1 : Photographie des pédicelles de dattes.

II.2. Définition :

La plus grande partie du carbone organique produit par la photosynthèse, se présente sous forme de polymère de la paroi cellulaire des végétaux, composée de cellulose (polymère linéaire d'unités β -D-glucose) (30-45%), d'hémicellulose (polymères de pentoses et d'hexoses) (25-45 %) et de lignine (macromolécules polyphénoliques) (15-30 %) [56].

II.2.1. La cellulose :

La cellulose est la molécule organique la plus abondante sur Terre. C'est un élément essentiel et structural de très nombreuses espèces vivantes, spécialement les végétaux. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline, elle est constamment associée aux hémicelluloses, c'est un polymère régulier du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. Leurs micros fibrilles forment un système élastique de résistance mécanique, chimique et thermique. La cellulose est responsable de l'essentiel des propriétés mécaniques du pédicelle [57].

Elle est insoluble dans l'eau, mais son hydrolyse complète donne du cellobiose puis du glucose.

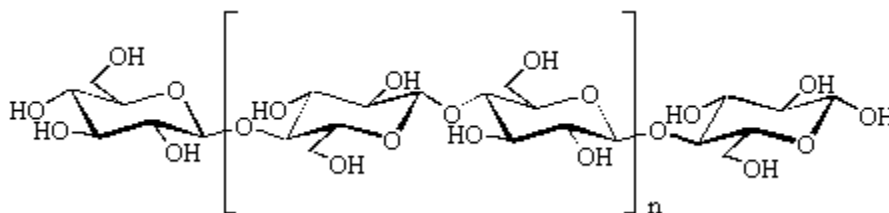


Figure II.2: La cellulose est un homopolysaccharide composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique β -(1 4) [57].

[Tapez un texte]

II.2.2. L'hémicellulose:

Ce nom désigne tous les polysaccharides des plantes, mais on les trouve souvent sous forme d'hétéros polysaccharides dont le degré de polymérisation est inférieur à celui de la cellulose. Son hydrolyse est relativement facile à réaliser et fournit essentiellement du pentose. Ils sont insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques.

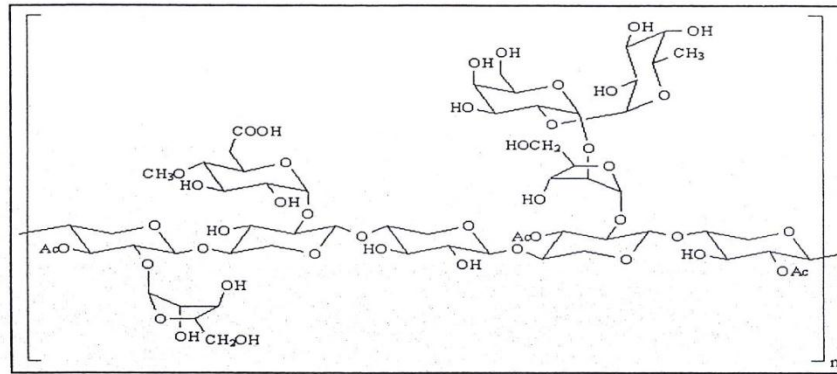


Figure II.3: Les hémicelluloses [57].

II.2.3. Les lignines :

Ceux sont des polymères tridimensionnels d'origine phénolique, formés par la copolymérisation de trois alcools phényl-propénoïques : coumarylique, coniférylique et sinapylique. La lignine empêche la dégradation complète de la cellulose car tous ces polymères sont chimiquement liés et donc peu accessibles aux enzymes.

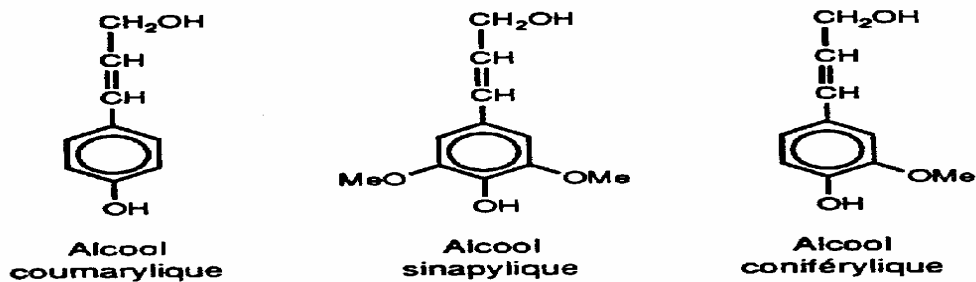


Figure II.4: Motifs élémentaires de la lignine [56].

[Tapez un texte]

II.3. Composition chimique des pédicelles de dattes :

Le pourcentage massique des pédicelles de dattes en cellulose, hémicellulose, lignine, sucres totaux (ST), azote total Kjeldahl (NTK) et phosphore est représenté par la figure II.5.

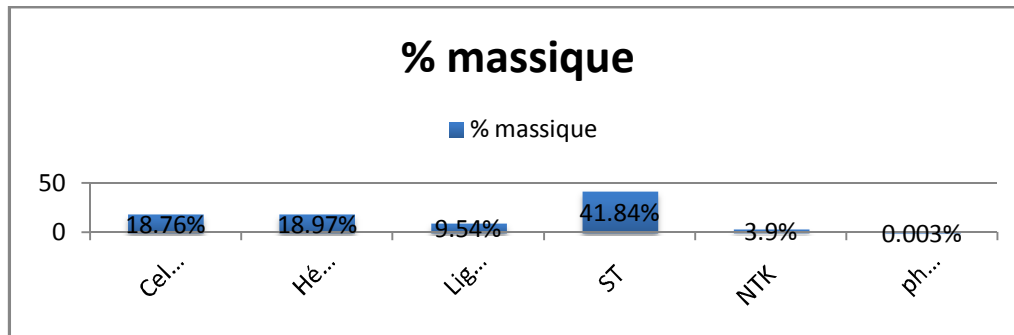


Figure II.5: Résultats de l'analyse chimique des pédicelles de dattes [58].

Nous constatons que le pourcentage de cellulose, hémicellulose et sucres totaux (ST) est important, et par conséquent la présence de sucre assimilable résultant de leur hydrolyse pourra favoriser le développement des bactéries hétérotrophes dénitrifiantes.

La disponibilité des ressources nutritives comme le carbone, l'azote, le phosphore, le magnésium, le calcium, le fer... (Tableau II.1), est un facteur important dans le développement des communautés bactériennes.

De plus, d'après Soares et Abelovich [50], l'utilisation d'un substrat organique de composition variée en dénitrification biologique, permet le développement et la fixation d'un consortium bactérien qui offre une activité biologique plus importante que celle obtenue en utilisant une source de carbone de composition unique.

Tableau II.1 : Composition des pédicelles de dattes bruts [58].

Éléments	% massique
N ₂ O	0,446
MgO	0,54
Al ₂ O ₃	0,236
SiO ₂	1,091
P ₂ O ₅	0,151
SO ₃	1,432
K ₂ O	6,0789
CaO	2,792
TiO ₂	0,034
Cr ₂ O ₃	0,109
Fe ₂ O ₃	0,0849
NiO	0,066
ZnO	0,011
SrO	0,016
Cl	2,010
Br	0,004
PAF	85,0412
Total	100

II.4. Prétraitement des ligno-cellulose :

L'un des principaux obstacles à l'utilisation des ligno-celluloses comme source de carbone dans la dénitrification hétérotrophe est en effet la mauvaise accessibilité de la cellulose vis-à-vis des enzymes sécrétées par les micro-organismes.

Afin d'améliorer cette accessibilité, on procède à des prétraitements du matériau ligno-cellulosique. Selon leur mode d'action sur le substrat, les prétraitements sont classés en deux catégories :

- Les prétraitements physiques comme l'utilisation des broyeurs, les irradiations ou les effets thermomécaniques ;
- Les prétraitements chimiques par les agents alcalins « gonflants » tels que la soude ou la potasse, l'ammoniaque, et les acides.

[Tapez un texte]

II.4.1. Prétraitement physique:

Le procédé de prétraitement mécanique par broyage par exemple, est très efficace pour la transformation de la cellulose cristalline à amorphe. Le stress mécanique appliqué à la structure cristalline par le procédé de broyage engendre un échauffement rapide, qui accélère sa transformation en cellulose amorphe. Le broyage assure la réduction de la cristallinité, la fragmentation du matériau ligno-cellulosique en de fines particules ainsi que l'augmentation de la surface spécifique permettant une meilleure accessibilité à l'hydrolyse chimique [59].

II.4.2. Prétraitement chimique :

De nombreux procédés sont mis au point, particulièrement le prétraitement à la soude caustique qui a pour effet [59] :

- Affranchir de la lignine et de l'hémicellulose ;
- Solubilisation des hémicelluloses ;
- Gonflement des fibres cellulosiques favorisant ainsi la pénétration de l'agent chimique et des cellulases bactériennes;
- Destruction partielle de la structure cristalline de la cellulose;
- Augmentation de la teneur en cellulose et hémicellulose.

C'est le prétraitement le plus répandu, d'où son efficacité dans l'amélioration du rendement d'hydrolyse du matériau ligno-cellulosique, par conséquent la teneur accrue en glucides (cellulose et hémicellulose) permettrait d'améliorer la biodisponibilité et de contribuer à l'augmentation de la capacité de dénitrification.

Dans ce travail nous avons étudié une nouvelle méthode de prétraitement des pédicelles de dattes par le procédé d'oxydation chimique qui est basée sur l'utilisation de la réaction de Fenton.

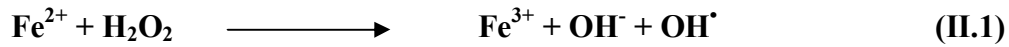
Le procédé Fenton peut être utilisé comme un prétraitement préalable à la biodégradation des composés organiques complexes, ce qui permet d'augmenter leur vitesse de biodégradation.

II.4.2.1. Définition de la réaction fenton :

Fenton décrit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Le système H_2O_2/Fe^{2+} , connu sous le terme de « réactif de Fenton », est une source puissante qui assure la génération des

[Tapez un texte]

radicaux hydroxyles après une décomposition du H_2O_2 en présence des ions ferreux dans le milieu selon la réaction suivante [60]:



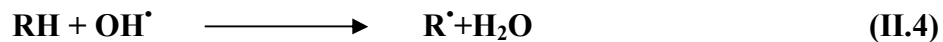
Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux selon la réaction suivante:



En milieu très acide, la réaction de Fenton peut s'écrire sous la forme suivante:



Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques en produisant les radicaux organiques (R^\bullet ou ROO^\bullet en présence d'oxygène) [61].



Par la suite une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH.



II.4.2.2. Les paramètres influencent la réaction fenton :

Plusieurs paramètres peuvent influencer la réaction Fenton tel que le pH du milieu, la température ainsi que la concentration des réactifs c'est-à-dire le rapport ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$).

[Tapez un texte]

a) Effets de pH :

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton et des procédés apparentés. La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4. En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

- La formation de complexe ferreux ;
- L'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 ;
- L'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène.

b) Effets du rapport ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$) :

Les concentrations des deux réactifs ainsi que le rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ influencent significativement le rendement de la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

II.5. Conclusion :

La composition chimique des pédicelles de dattes montre leur richesse en matière organique notamment en cellulose et hémicellulose, la présence des nutriments (tels que l'azote, le phosphore) et des minéraux (tels que le calcium, le magnésium et le fer) confirme l'intérêt des pédicelles de dattes dans leur utilisation comme support et substrat pour les bactéries dénitrifiantes. L'accessibilité de la cellulose aux cellulases bactériennes peut être augmentée par des traitements physique et chimique.

Parmi les traitements chimiques étudiés dans ce travail, le prétraitement à la soude et au procédé Fenton. Nous avons examiné :

- L'influence de la concentration de la soude et de la variation des doses de H_2O_2 et FeSO_4 sur la dénitrification ;
- L'influence du rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ sur le rendement de la dénitrification ;
- L'influence du temps de prétraitement des pédicelles de dattes par la soude et par le procédé Fenton sur le rendement de dénitrification.

[Tapez un texte]

CHAPITRE III : Matériel et méthodes

III. Matériel et méthodes :

III.1. Introduction

La dénitrification biologique hétérotrophe s'effectue en condition anoxique sous l'action des bactéries hétérotrophes qui utilisent l'oxygène des nitrates pour oxyder un substrat carboné organique. L'oxydation du carbone fournit l'énergie et des électrons. Ces derniers sont transférés le long d'une chaîne du type respiratoire jusqu'à l'accepteur final qui est l'oxygène des nitrates «respiration des nitrates».

Le prétraitement du substrat carboné d'origine végétale facilite la dégradation de la cellulose ce qui augmente l'efficacité du processus de la dénitrification biologique hétérotrophe.

Notre objectif est l'étude de l'influence du prétraitement des pédicelles de dattes par :

- La soude ;
- Le procédé Fenton.

Nous avons réalisé dans une première étape des expérimentations en statique qui nous ont permis d'évaluer l'influence de différents paramètres opératoires sur la cinétique de dénitrification biologique. Dans la deuxième étape, nous avons mis au point une installation expérimentale à l'échelle du laboratoire, fonctionnant en dynamique, comportant un lit fixe constitué des pédicelles de dattes afin de traiter une eau souterraine polluée par les nitrates.

III.2. Prétraitement du support :

La structure hautement ordonnée des composants des pédicelles de dattes (cellulose, hémicellulose, lignine) lui accordent une cristallinité importante. Pour ces raisons nous avons jugé important de faire subir aux pédicelles de dattes des traitements chimiques afin d'augmenter le degré d'accessibilité des constituants polysaccharidiques du support à l'hydrolyse enzymatique et améliorer par la suite le processus de dénitrification hétérotrophe.

III.2.1. Prétraitement du support par la soude:

Nous avons introduit 50 g des pédicelles de dattes coupés en petits morceaux dans 1L d'une solution aqueuse contenant une fraction massique donnée en soude (0.1, 0,5 et 1%). Le mélange est mis sous agitation pendant un temps donnée (1, 2, 3 heures). Les pédicelles de dattes ainsi traités sont ensuite filtrés et lavés à l'eau du robinet jusqu'à obtention de la neutralité des eaux de lavage puis séchés à 40°C pendant 24h, et enfin broyés.

[Tapez un texte]

Le support ainsi traité est utilisé comme support et substrat organique pour réaliser les cinétiques de dénitrification.



Figure III.1: Photographie du dispositif expérimental du prétraitement.

III.2.2. Prétraitement du support par le procédé Fenton :

Le mécanisme de Fenton est basé sur la formation du radical hydroxyle via la réaction:



Les radicaux hydroxyles produits réagissent quasiment sur le lieu de leur production car ils ont une forte réactivité sur les composés organiques.

Nous avons introduit 50 g des pédicelles de dattes coupés en petits morceaux dans 1L d'une solution aqueuse contenant une concentration donnée de H_2O_2 (0.02, 0.05, 0.1, 0.5 et 1 moles/L) et une masse donnée de FeSO_4 en adoptant un rapport donné $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ (200, 250 et 300). La suspension ainsi obtenue est agitée pendant un temps t donné (1, 2, 4 et 6 heures).

Les radicaux hydroxyles qui sont produits lors de la décomposition catalytique de H_2O_2 par les sels ferreux vont oxyder les molécules organiques présentes dans les pédicelles de dattes et faciliter par la suite le processus du traitement biologique.

Le substrat ayant subi le traitement d'oxydation chimique par la réaction de Fenton, est ensuite filtré et lavé avec de l'eau du robinet jusqu'à obtention d'un pH proche de la neutralité puis séché à 40°C pendant 24h, et enfin broyé. Le support ainsi traité est utilisé comme support et substrat organique pour réaliser les cinétiques de dénitrification.

[Tapez un texte]

III.3. Étude de la cinétique de dénitrification biologique :

Les expériences ont été réalisées dans des flacons bruns de deux litres, hermétiquement fermés avec des bouchons sur lesquels adhèrent des seringues qui servent de moyen de prélèvement (Figure III.2).

Les flacons sont placés sur des agitateurs magnétiques permettant d'homogénéiser les mélanges. Les essais en batch sont réalisés pour évaluer l'effet des conditions opératoires sur la cinétique de dénitrification. La température de travail correspond à la température ambiante du laboratoire est de 26 ± 2 °C.



Figure III.2: Photographie du dispositif expérimental des essais de dénitrification en batch.

L'efficacité de la dénitrification a été évaluée par le calcul du rendement d'élimination des nitrates R (%), telque:

$$R(\%) = \frac{[\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-]_0} * 100 \quad (\text{III.2})$$

$[\text{NO}_3^-]_0$ et $[\text{NO}_3^-]$ sont les concentrations des nitrates initiale et au temps t respectivement en mg/L.

[Tapez un texte]

Afin de déterminer l'effet du prétraitement du support par la soude et le procédé Fenton, la cinétique de dénitrification a été suivie en étudiant :

- L'effet de la concentration de la soude sur la dénitrification en adoptant des fractions massique en soude de 0.1, 0,5 et 1%;
- L'effet du temps de prétraitement des pédicelles de dattes par la soude sur la dénitrification en fixant la concentration de la soude à sa valeur optimale et en variant le temps de traitement d'une, deux puis trois heures;
- L'effet du rapport $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ sur la dénitrification en prenant la concentration optimale en H_2O_2 et le rapport R à 200, 250 puis 300;
- L'effet de la concentration initiale en H_2O_2 en adoptant les concentrations de 0.02, 0.05, 0.1, 0.5 et 1 moles/L et un rapport R optimal;
- L'effet du temps de prétraitement des pédicelles de dattes par le procédé Fenton sur la dénitrification en fixant la concentration en H_2O_2 à sa valeur optimale, le rapport R optimal et en variant le temps de prétraitement de 1, 2, 4 et 6 heures ;
- L'effet de la masse des pédicelles de dattes sur la dénitrification biologique est étudié en faisant varier leur quantité de 5 à 20g/L ;
- L'effet de la concentration initiale des nitrates sur la cinétique de dénitrification est étudié en faisant varier la concentration initiale en nitrates $[NO_3^-]_0$ de 50 à 350 mg/L;
- L'effet du pH initial, celui-ci est ajusté à la valeur désirée par ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de la soude (NaOH).

[Tapez un texte]

III.4. Étude en continu :

Le traitement *in-situ* est le processus le plus économique disponible pour éliminer les nitrates des eaux souterraines [53]. Une Barrière Biologique Anaérobie est une principale approche au traitement *in-situ* des eaux souterraines.

Cette étude à l'échelle du pilote de laboratoire met en œuvre une technique de dénitrification biologique hétérotrophe appliquée à des eaux souterraines contenant des concentrations en nitrates de 218 mg/L. Ce travail est basé sur l'utilisation des pédicelles de dattes prétraités à la soude 0.5 % et broyés comme source de carbone et support pour les bactéries dénitrifiantes. Le dispositif mis en œuvre est constitué de deux colonnes en série. La première colonne de 170 cm de hauteur et 3 cm de diamètre intérieur est remplie de 300g du substrat de porosité 0.28. La deuxième colonne est remplie de sable d'une granulométrie inférieure à 1 mm et de porosité 0.5. Des prises d'échantillons sont disposées le long de la première colonne et permettent de suivre la variation de la concentration des nitrates en fonction de la hauteur (figure III.4).

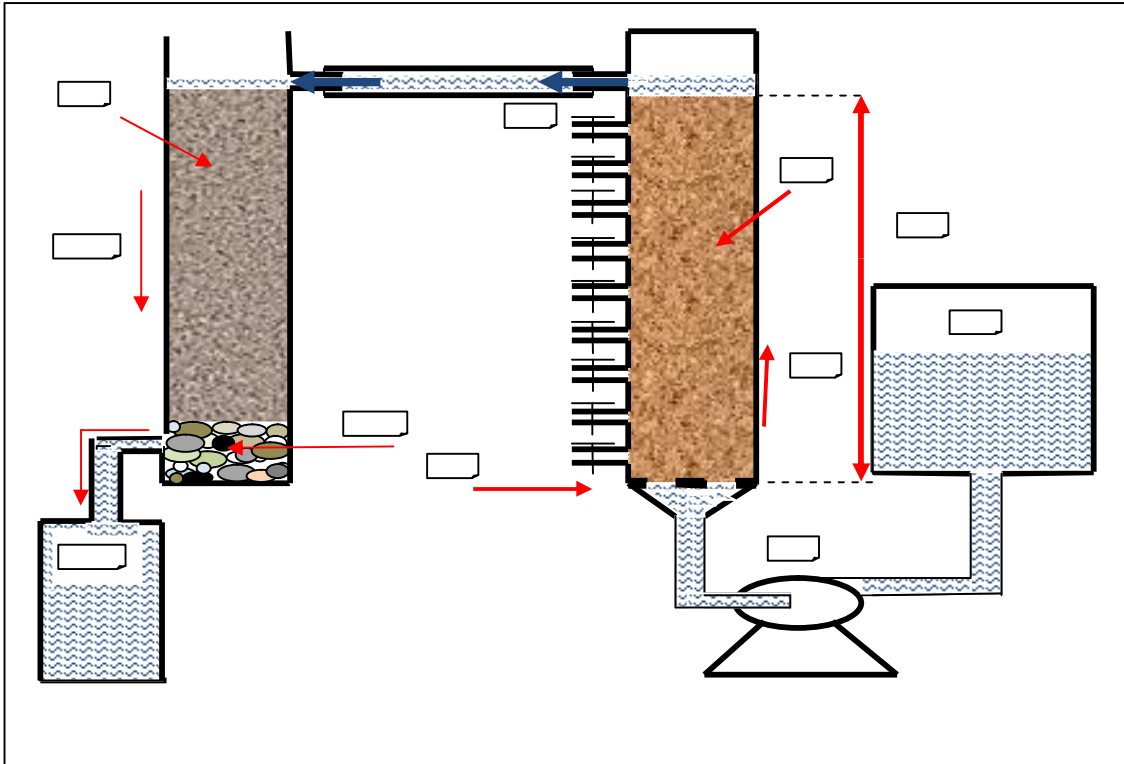
Les deux colonnes sont immergées grâce au flux ascendant de l'alimentation pour la première colonne, et descendant pour la colonne de sable. L'alimentation du réacteur dénitrifiant est assurée par une pompe péristaltique branchée sur un bac rempli d'eau à traiter.

La vitesse du passage de l'eau est fixée à 0.045 m/h, proche de la vitesse d'écoulement de l'eau souterraine dans le sous-sol.



Figure III.3 : Photographie de la pompe péristaltique.

[Tapez un texte]



- 1 Eau souterraines polluée par les nitrates
- 2 Pompe péristaltique
- 3 Grilles
- 4 Flux ascendant
- 5 Le support organique

- 6 La hauteur du support (140 cm)
- 7 Eau à filtrer
- 8 Le sable
- 9 Flux descendant
- 10 Gravier
- 11 Eau souterraines traitée

Figure III.4 : Dispositif expérimental des essais de dénitrification en colonne.

[Tapez un texte]

L'eau d'alimentation est une eau du puits domestique peu profonde (6 m), situé dans la région de Khemis-el-khechna, sa composition chimique est la suivante :

Tableau III.1 : Composition chimique de l'eau brute.

paramètre	Valeur (mg/L)
pH	7.30
Ca²⁺	408.2
Mg²⁺	178
Na⁺	298.76
K⁺	-
NO₃⁻	218
NO₂⁻	0
PO₄³⁻	0
SO₄²⁻	266.46
Cl	337.85
Fe	0.024
Zn	0.032
Cr	0.00
Ni	0.062
Al	0.580
Cu	0.007
Pb	0.047
Mn	0.00
Cd	0.004
Pesticides	0

III.4.1. Préculture :

Afin de favoriser le développement bactérien et de réduire le temps de démarrage de la réaction de la dénitrification, le matériau support prétraité et broyé passe d'abord par une phase de préculture (d'ensemencement bactérien). La méthode de préculture utilisée consiste à mettre en statique pendant quelque jour, le support dans l'eau souterraine polluée par les nitrates (218 mg/L) avec un renouvellement journalier du milieu. Nous avons obtenu un rendement d'élimination des nitrates de 85% après 5 jours de pré-culture.

[Tapez un texte]

III.5. Méthodes d'analyses :

Les différentes méthodes d'analyse utilisées sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Méthodes et normes d'analyses utilisées.

Éléments	Réactifs	Méthodes d'analyses	Norme AFNOR
Nitrates (NO_3^-)	Réactif salicylate de sodium	Spectrophotométrie	NFT90-012
Nitrites (NO_2^-)	Réactif de Zambelli	Spectrophotométrie	NFT90-013
Orthophosphates (PO_4^{3-})	Molybdate d'ammonium	Spectrophotométrie	NFT90-023
Azote ammoniacal (NH_4^+)	Réactif de NESSLER	Spectrophotométrie	NFT90-015
Matière organique M.O	Permanganate de potassium	Volumétrie	NFT90-050
pH		pH-mètre	NFT90-008

[Tapez un texte]

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions :

IV.1. Introduction

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence du prétraitement chimique du substrat : les pédicelles de dates, sur le processus de dénitrification biologique hétérotrophe.

Dans une première étape, une étude en statique permet d'optimiser les conditions opératoires de dénitrification biologique en étudiant l'influence du prétraitement chimique des pédicelles de dattes (concentration de l'agent chimique et le temps de traitement), la concentration en biomasse, la concentration initiale en nitrate et le pH initial du milieu. Une application de la dénitrification biologique hétérotrophe dans les conditions optimales sur une eau réelle de la nappe de la Mitidja sera aussi réalisée.

L'intérêt d'un traitement en continu, nous amène ensuite à mettre au point une installation expérimentale à l'échelle du laboratoire, comportant un lit fixe constitué de pédicelles de dattes comme support et substrat carboné pour les bactéries dénitrifiantes. L'étude de l'influence de la hauteur du support est effectuée.

IV.2. Essais de la dénitrification en discontinu:

La cinétique de la dénitrification est examinée à travers l'évolution des concentrations des nitrates NO_3^- , nitrites NO_2^- , ortho phosphates PO_4^{3-} , ammonium NH_4^+ et de la matière organique.

IV.2.1. Influence du prétraitement du substrat par la soude et par le procédé Fenton:

a. Étude de l'influence de la concentration de la soude:

Nous observons d'après la figure IV.1 que l'allure générale des courbes d'évolution du rendement de dénitrification est presque identique avec une légère augmentation du rendement pour les supports prétraités à la soude 1% et 0.5%. Il est clair que la croissance bactérienne est accompagnée d'une consommation proportionnelle d'ions nitrates qui sont utilisés comme accepteurs finaux d'électrons transférés le long de la chaîne respiratoire.

[Tapez un texte]

La dénitrification s'arrête après 48 heures. La concentration des nitrates est alors de 20 mg/L en moyenne (inférieurs à 50 mg/L, concentration toléré par la législation algérienne), ce qui correspond à un taux de dénitrification moyen de 86.66 %.

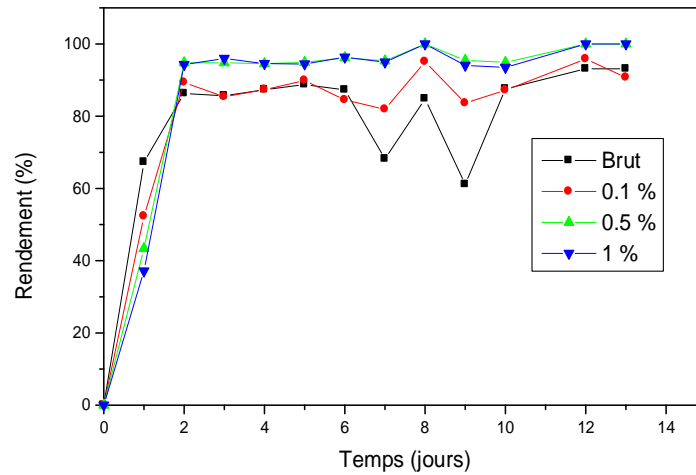


Figure IV.1: Le rendement de la dénitrification en fonction du temps.

($[\text{NO}_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}$, $T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 7.08$, 10 g/L du substrat).

À travers le tracé de l'évolution du rendement moyen d'élimination des nitrates en fonction de la concentration massique de la soude (figure IV.2), nous observons une augmentation du rendement avec l'augmentation de la concentration de la soude de 0 à 0.5%.

La lignine, est extrêmement résistante à la dégradation. En formant des liaisons à la fois avec la cellulose et les hémicelluloses, elle crée une barrière à toutes les solutions [62]. L'augmentation de la concentration massique de la soude de 0,5 à 1% ne semble pas avoir d'influence sur le rendement de dénitrification.

[Tapez un texte]

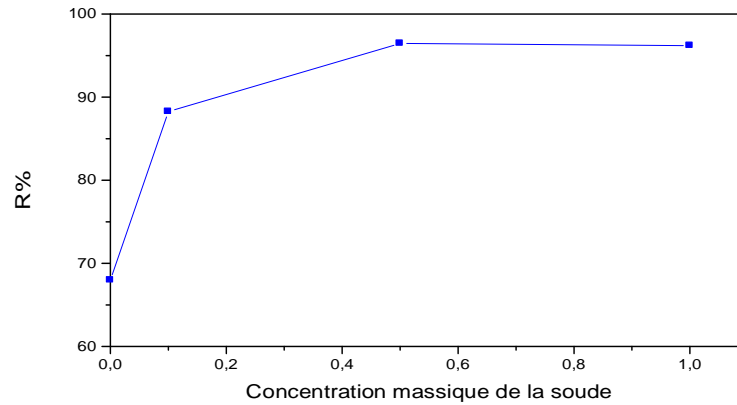


Figure IV.2: Rendement moyen de dénitrification en fonction de la concentration massique de la soude. ($[\text{NO}_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}$, $T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 7.08$, 10g/L du substrat).

Parallèlement à la mesure des nitrates en fonction du temps, nous mesurons la quantité des nitrites libérée dans le milieu réactionnel pour les supports étudiés. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.3.

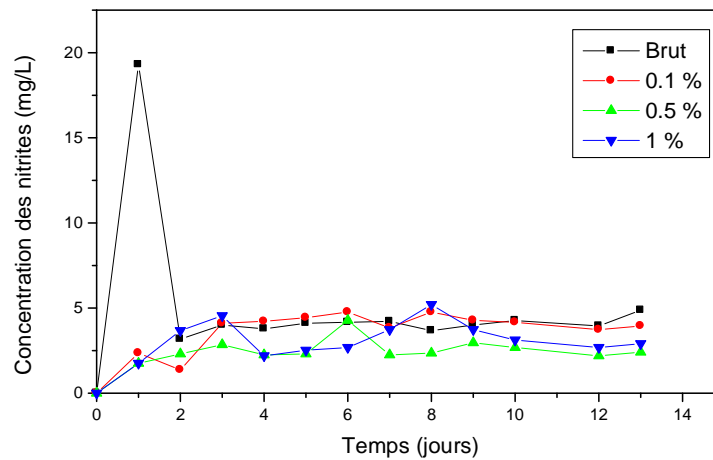


Figure IV.3: Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.

($[\text{NO}_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}$, $T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 7.08$, 10g/L du substrat).

Rappelons que les nitrites représentent l'étape intermédiaire de la réduction des nitrates en azote gazeux (N_2) suivant les réactions :



[Tapez un texte]



Le processus de la dénitrification peut être considéré comme une réaction en deux étapes : la première est relative à la réduction du nitrate en nitrite et la deuxième correspond à la réduction du nitrite en azote moléculaire. La cinétique de transformation des nitrates en nitrites (dénitratation) est plus rapide que la cinétique de transformation des nitrites en azote gazeux (dénitritation) [63].

En examinant la courbe d'évolution des nitrites en fonction du temps (figure IV.3) pour les quatre réacteurs nous distinguons une accumulation importante des nitrites dans le réacteur fonctionnant avec le support brut. Une concentration de l'ordre de 19 mg/L des nitrites est enregistrée dès le premier jour et qui diminue progressivement jusqu'à atteindre 3mg/L au huitième jour de traitement. En revanche, ce phénomène n'est pas observé dans les réacteurs fonctionnant avec les pédicelles prétraités par la soude (0.1%, 0.5%, 1%). Ceci met en évidence l'importance du prétraitement du substrat.

L'évolution de la concentration des orthophosphates, de l'ammonium et de la matière organique dans le milieu réactionnel est représentée sur les (figures IV.4 à IV.6). Les résultats obtenus montrent que l'activité de la microflore est intense dans les quatre réacteurs.

L'apparition de l'ammonium dans le milieu réactionnel suggère que la réduction dissimulatrice des nitrates en azote ammoniacal a lieu selon la réaction suivante [64].



Des études ont montré qu'en milieu anaérobie et en présence de fortes concentrations en matière organique par rapport à celles des nitrates, la réduction dissimulatrice des nitrates a tendance à être favorisée par rapport à la dénitrification [65] [66]. L'évolution de la concentration de l'ammonium et de la matière organique obtenue dans cette étude est quelque peu en accord avec cette déclaration: une augmentation de la concentration en matière organique est accompagnée d'une augmentation de l'ammonium et vice versa.

Il faut noter aussi que les concentrations en ammonium et matière organique enregistrées dans le réacteur fonctionnant avec les pédicelles de dattes bruts et traités à la soude 0,1% sont plus importantes que celles enregistrées dans les deux autres réacteurs, ceci peut être expliqué par

[Tapez un texte]

le fait que lors du prétraitement des pédicelles de dattes par la soude à 0,5 et 1%, une partie importante de la matière carbonée a été entraînée par les eaux de lavage, d'où une baisse de la matière organique assimilable par la biomasse dénitrifiante.

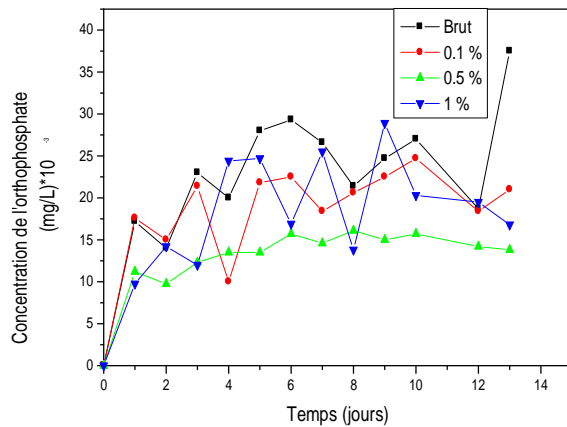


Figure IV.4: Évolution de la concentration en orthophosphates en fonction du temps.

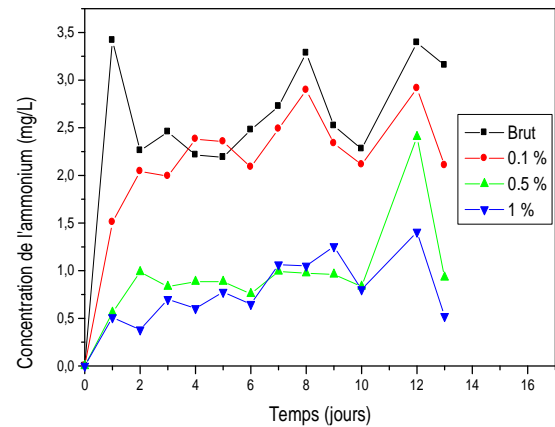


Figure IV.5: Évolution de la concentration en l'ammonium en fonction du temps.

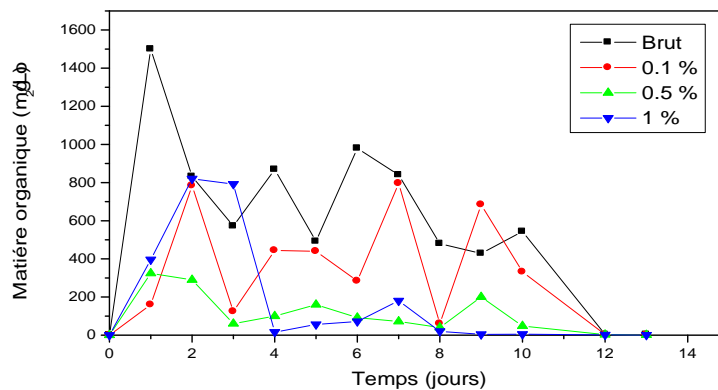


Figure IV.6: Évolution de la matière organique (mg O₂/L) en fonction du temps.

([NO₃]₀ = 150 mg/L, T = 26±2 °C, pHi = 7.08, 10g/L du substrat).

b. Étude de l'influence du temps du prétraitement du substrat par la soude :

D'après la figure IV.7 nous constatons que l'augmentation du temps du prétraitement des pédicelles de dattes ne semble pas avoir une grande influence sur les valeurs moyennes du rendement de dénitrification obtenus.

[Tapez un texte]

En effet, le rendement de dénitrification atteint une moyenne de 93,6% pour le substrat pré traité à la soude 0,5% pendant 1 heure, 95.7% pour celui traité pendant 2 heures et 90,6% pour celui traité pendant 3 heures.

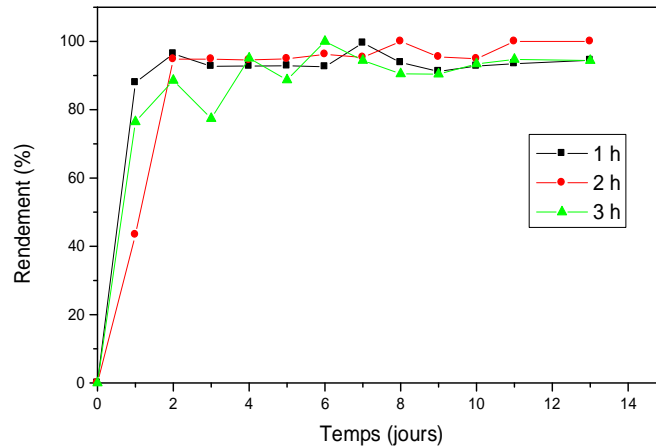


Figure IV.7: Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps.
($[\text{NO}_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}$, $T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 7.08$, 10g/L du substrat).

Pour déterminer le temps optimal du prétraitement des pédicelles de dattes par la soude, nous avons suivi l'évolution de la concentration des nitrites dans le milieu réactionnel (figure IV.8). Nous observons, d'après les résultats obtenus une forte apparition des nitrites, dès le premier jour de traitement de l'ordre de 36 et 22 mg/L pour les temps de prétraitement d'une et trois heures respectivement.

[Tapez un texte]

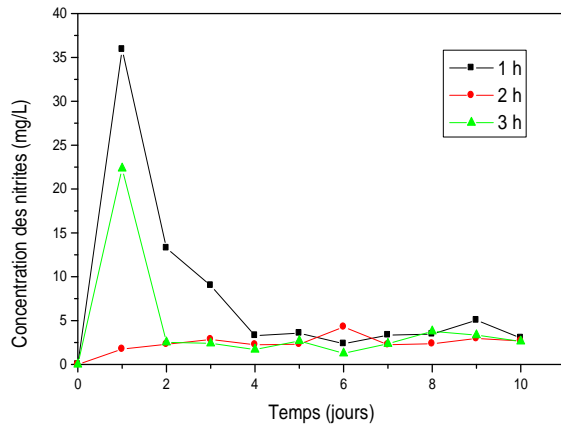


Figure IV.8: Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.

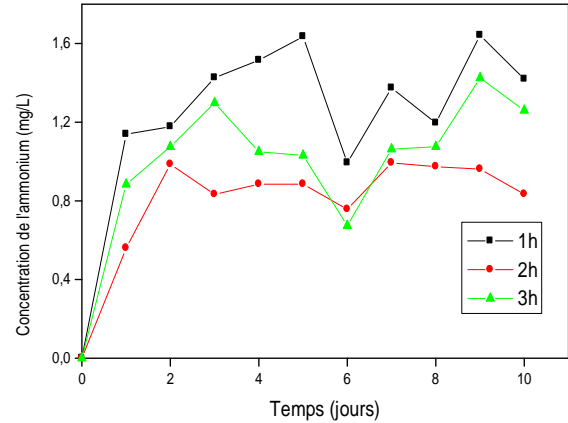


Figure IV.9: Évolution de la concentration de l'ammonium en fonction du temps.

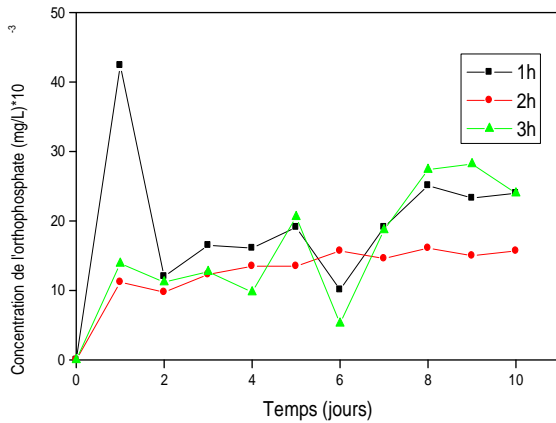


Figure IV.10: Évolution de la concentration des orthophosphates en fonction du temps.

($[\text{NO}_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}$, 10 g/L de substrat traité à la soude 0,5%, $\text{pHi} = 7.08$).

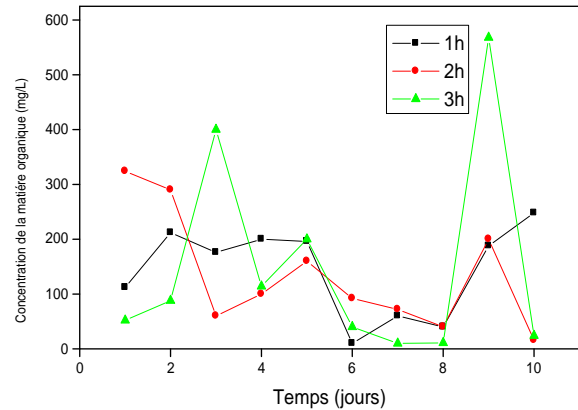


Figure IV.11: Évolution de la concentration de la matière organique en fonction du temps.

Nous pouvons conclure alors qu'une heure de traitement n'est pas suffisante pour permettre une assimilation importante de la matière organique présente dans les pédicelles de dattes et qu'un traitement de trois heures a induit l'entraînement d'une partie importante de la matière carbonée par les eaux de lavage.

[Tapez un texte]

c. Étude de l'influence du rapport $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$:

Nous constatons d'après la figure IV.12 que le traitement des pédicelles de dattes par les réactifs de Fenton en adoptant un rapport $R = 250$ n'a presque aucune incidence sur l'évolution du rendement de dénitrification. Cependant pour des rapports $R = 200$ et 300 , les rendements de dénitrification obtenus sont plus faibles.

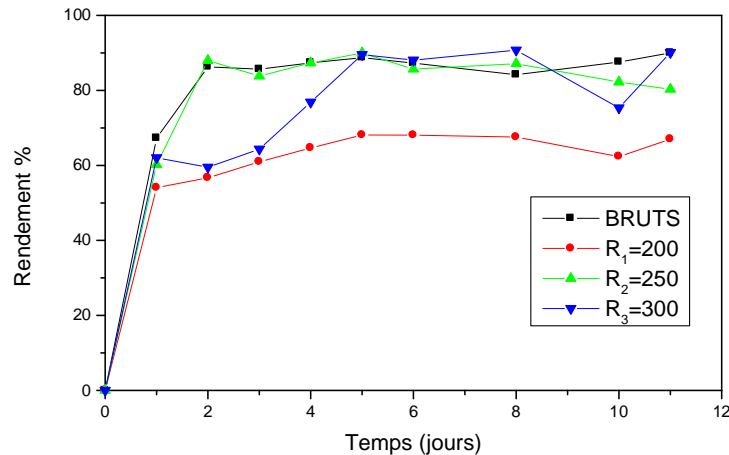


Figure IV.12: Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps. $[NO_3^-]_0 = 150$ mg/L, $T = 26 \pm 2$ °C, 10g/L du substrat, $pHi = 7$, $[H_2O_2] = 0.02$ mol/L.

L'élimination des nitrates est accompagnée par la formation des nitrites intermédiaires dont les concentrations dépendent du rapport R comme le montre la figure IV.13. Nous observons dès le premier jour de traitement une accumulation importante des nitrites de l'ordre de 19,37 et 39 mg/L pour le substrat brut et traité en adoptant des rapports $R = 200$ et $R = 300$ respectivement. En revanche, la concentration des nitrites se stabilise autour de 5 mg/L durant toute la période de traitement, dans le réacteur fonctionnant avec le support traité en adoptant un rapport $R = 250$.

L'évolution de la concentration des orthophosphates, de l'ammonium et de la matière organique dans le milieu réactionnel est représentée sur les figures (IV.14 à IV.16).

Les concentrations en ammonium et orthophosphates enregistrées dans le réacteur fonctionnant avec les pédicelles de dattes traités en adoptant le rapport $R_2 = 250$ sont plus

[Tapez un texte]

importantes que celles enregistrées dans les autres réacteurs, ceci témoigne d'une meilleure assimilation du substrat par la microflore dénitrifiant dans ce réacteur.

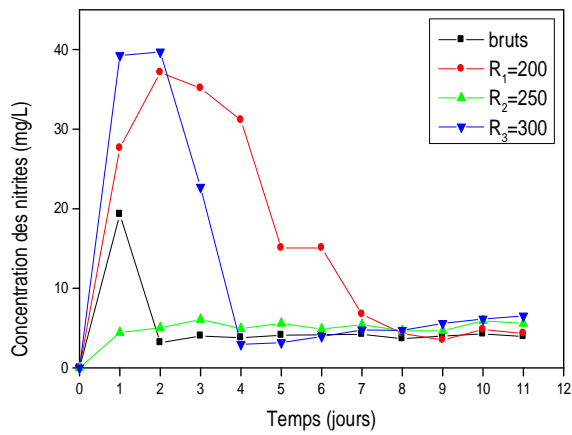


Figure IV.13: Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.

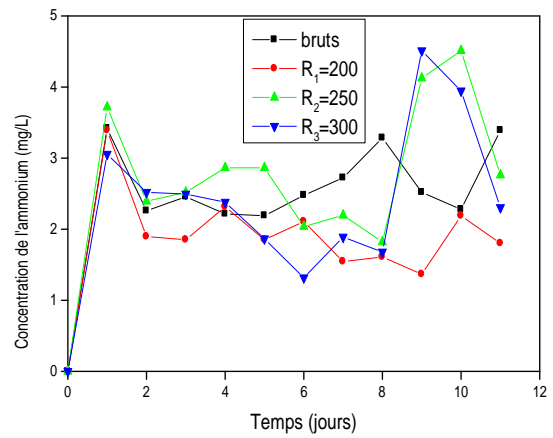


Figure IV.14: Évolution de la concentration de l'ammonium en fonction du temps.

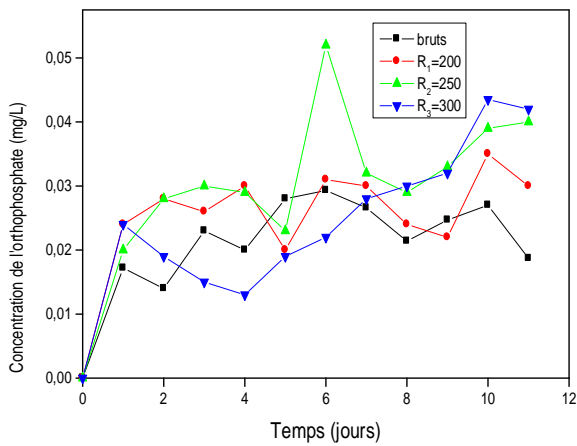


Figure IV.15: Évolution de la concentration des orthophosphates en fonction du temps.

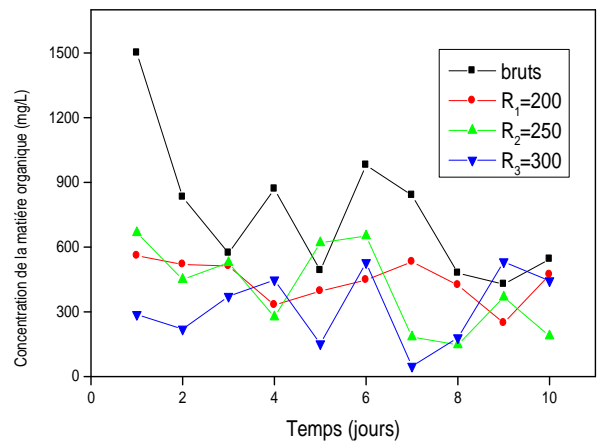


Figure IV.16: Évolution de la concentration de la matière organique en fonction du temps.

$([NO_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}, T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}, 10 \text{ g/L du substrat, pH}i=7, [H_2O_2] = 0.02 \text{ mol/L}).$

[Tapez un texte]

d. Étude de l'influence de la concentration de H_2O_2 :

Nous remarquons d'après les courbes d'évolution du rendement de la dénitrification (figure IV.17) que les substrats traités avec des concentrations initiales en H_2O_2 de 0,1, 0,5 et 1 mol/L permettent d'obtenir en moyenne presque les mêmes rendements de dénitrification, avec une réduction dissimulatrice des nitrates plus importantes pour les deux substrats traités avec les concentrations initiales en H_2O_2 de 0,05 et 0,02 mol/L (figure IV.17).

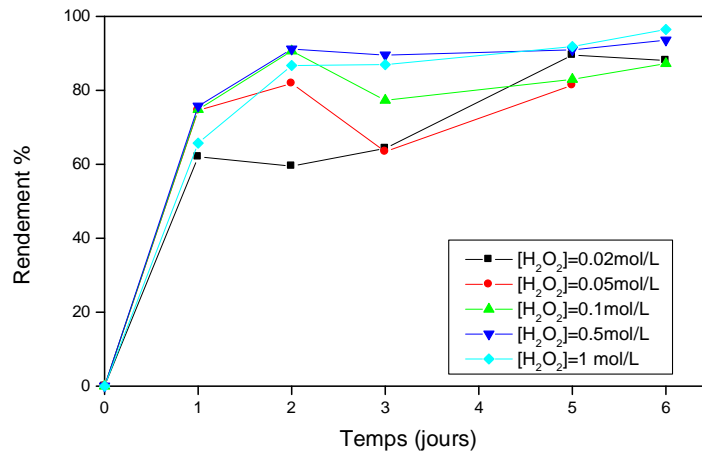


Figure IV.17: Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps. ($[NO_3^-]_0 = 150\text{ mg/L}$, $T = 26 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, 10g/L du substrat, $pH_i = 7$, $R = 250$).

D'autre part, nous constatons d'après les courbes d'évolution des nitrites (figure IV.18) que l'augmentation de la concentration initiale de H_2O_2 dans le prétraitement du substrat induit une augmentation de la concentration en nitrites accumulés dans le réacteur au cours des deux premiers jours de traitement, ce qui s'explique par un ralentissement du développement de la microflore responsables de la réduction des nitrites.

[Tapez un texte]

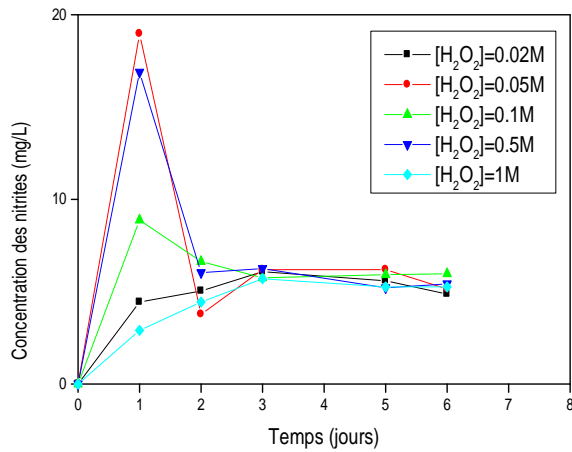


Figure IV.18: Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.

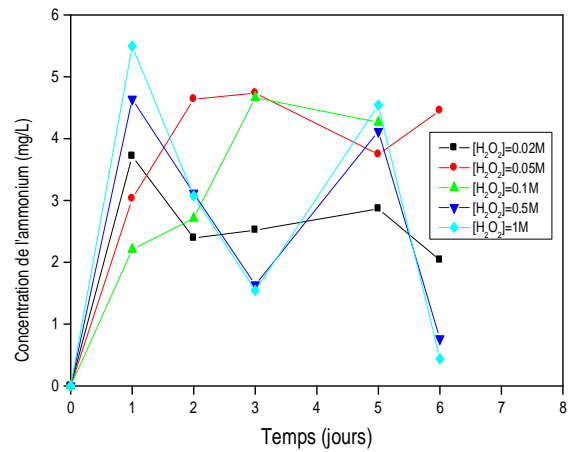


Figure IV.19: Évolution de la concentration de l'ammonium en fonction du temps.

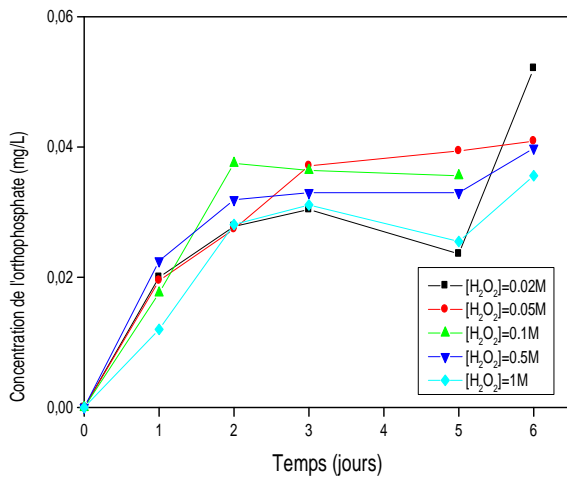


Figure IV.20: Évolution de la concentration des orthophosphates en fonction du temps.

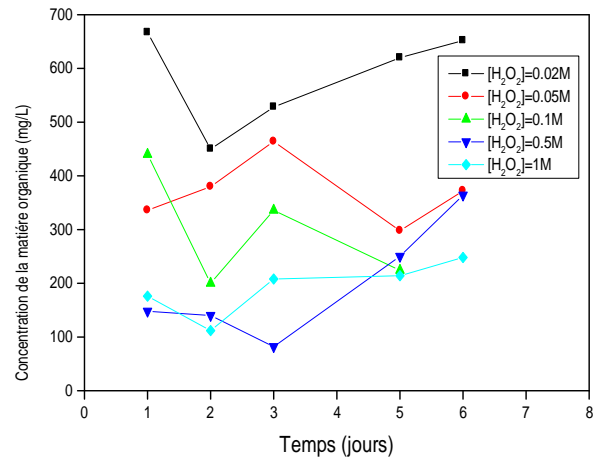


Figure IV.21: Évolution de la concentration de la matière organique en fonction du temps.

$([NO_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}, T = 26 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}, 10 \text{ g/L du substrat, } pH_i = 7, R = 250).$

[Tapez un texte]

e. Étude de l'influence du temps de prétraitement du substrat par le procédé Fenton :

D'après la figure IV.22 nous constatons que l'augmentation du temps de prétraitement des pédicelles de dattes ne semble pas avoir une grande influence sur les valeurs moyenne du rendement de dénitrification obtenus.

En effet, le rendement de dénitrification atteint une moyenne de 85,8% pour le substrat traité pendant 1 heure, 82,3% pour 2 heures, 90,4% pour 4 heures et 87% pour celui traité pendant 6 heures.

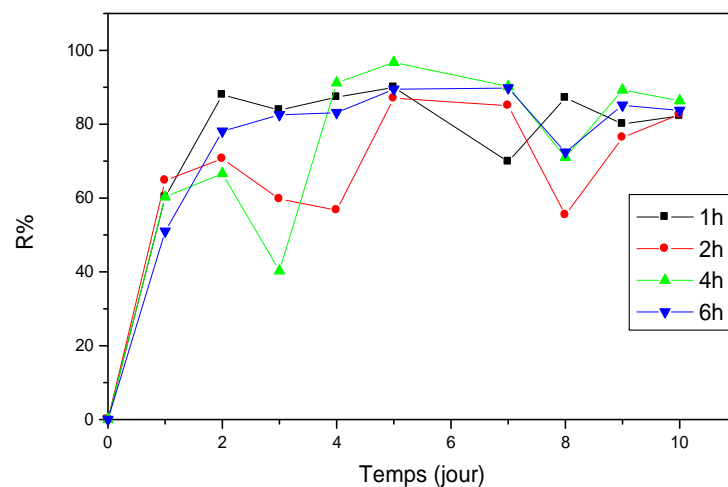


Figure IV.22: Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps. $([\text{NO}_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}, T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}, 10\text{g/L du substrat}, \text{pHi}=7, R=250, [\text{H}_2\text{O}_2]=0.02\text{mol/L})$.

Cependant nous remarquons d'après la figure IV.23, que la concentration en nitrites accumulée dans le milieu réactionnel pendant les premiers jours de traitement est d'autant plus importante que la durée de prétraitement du substrat augmente. L'augmentation du temps de contact entre le substrat et la solution de peroxyde retarde le traitement biologique subséquent car la réaction Fenton est exothermique, et peut détruire la flore autochtone du substrat. Ceci se traduit aussi par une plus faible concentration de la matière organique enregistrée dans le milieu réactionnel (figure IV.24).

[Tapez un texte]

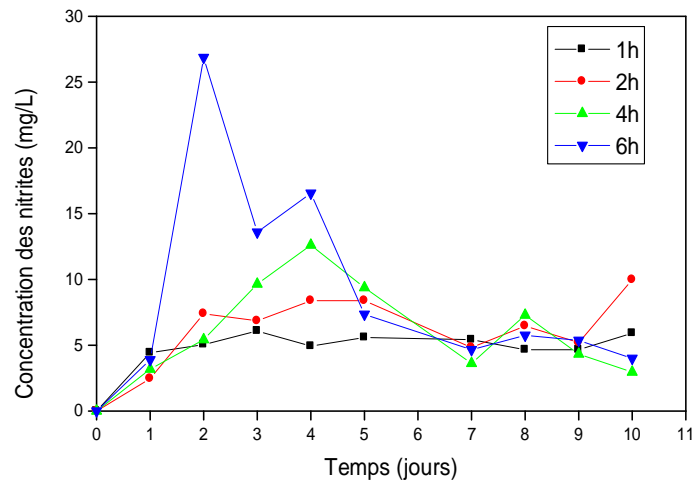


Figure IV.23: Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.

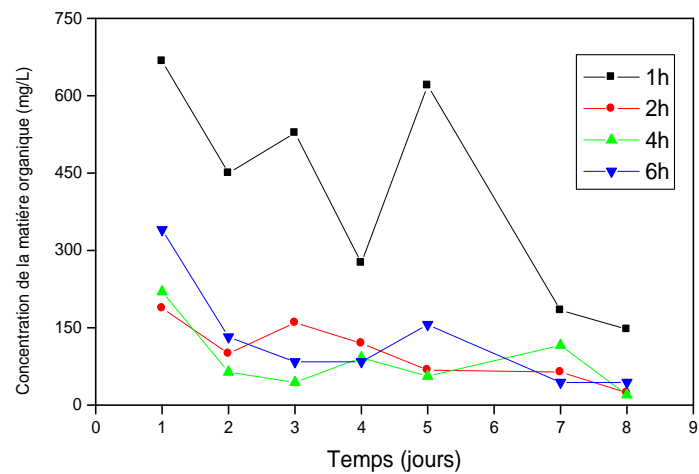


Figure IV.24: Évolution de la concentration de la matière organique (mg O₂/L) en fonction du temps.

$([\text{NO}_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}, T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}, 10\text{g/L du substrat, pHi}=7, R=250, [\text{H}_2\text{O}_2]=0.02\text{mol/L})$.

[Tapez un texte]

Après avoir examiné l'influence du prétraitement des pédicelles de dattes par la soude et le procédé Fenton, nous avons fixé, pour la suite de nos expériences les conditions suivantes de traitement du substrat :

- Les pédicelles de dattes prétraités à la soude 0.5% pendant 2 heures ;
- Les pédicelles de dattes prétraités par le procédé Fenton en adoptant un rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}] = 250$, une concentration initiale en peroxyde $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02 \text{ mol/L}$ et un temps de prétraitement d'une heure.

Ce choix a été basé essentiellement sur l'absence d'accumulation des nitrites.

IV.2.2. Étude de l'influence de la concentration du substrat :

Afin de déterminer la quantité optimale du substrat, nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de la concentration du support organique sur la cinétique de dénitrification. Plusieurs cinétiques ont été menées en faisant varier la quantité du substrat de 5 à 20 g/L.

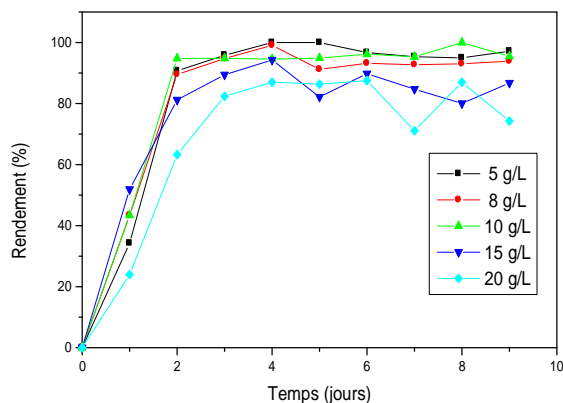


Figure IV.25: Évolution du rendement de dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités à la soude).

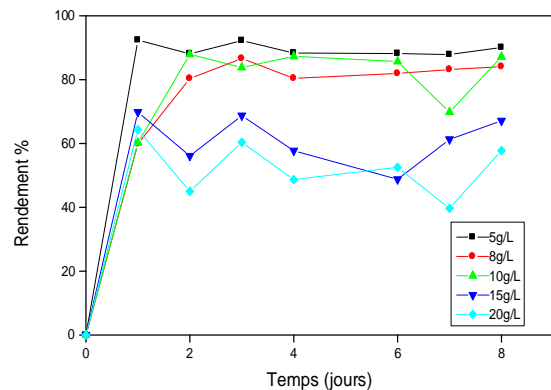


Figure IV.26 : Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités par le procédé Fenton).

$([\text{NO}_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}, T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pHi} = 7)$.

[Tapez un texte]

Les figures IV.25 et IV.26 font ressortir que l'élimination des nitrates est importante pour des concentrations en substrat variant de 5 à 10g/L. Pour des concentrations en biomasses supérieures à 10 g/L, les rendements d'élimination des nitrates diminuent. Le même phénomène a été observé par Yazid .H [58].

En milieu anaérobie et en présence de fortes concentrations en matière organique par rapport à celles des nitrates, la réduction dissimulatrice des nitrates a tendance à être favorisée par rapport à la dénitrification [65] [66].

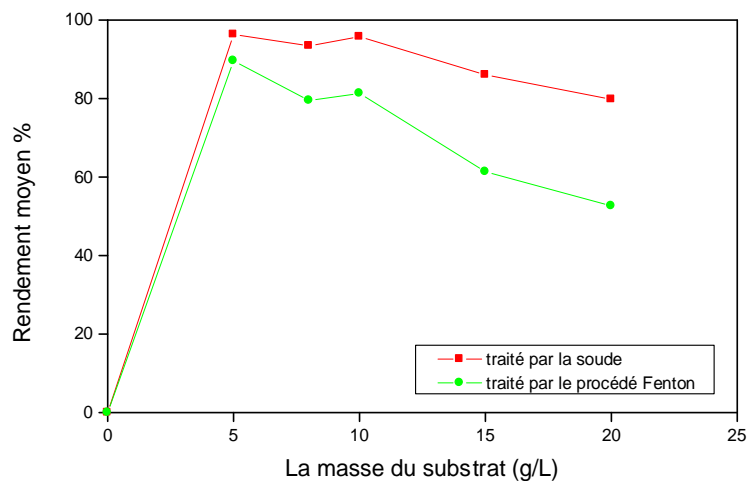


Figure IV.27 : Rendement moyen en fonction de la masse du substrat (g/L).
([NO₃]₀=150 mg/L, T=26±2 °C, pHi = 7).

Le tracé de la variation du rendement moyen de dénitrification en fonction de la concentration en biomasse (figure IV.27), montre clairement que le pourcentage d'élimination des nitrates augmente en fonction de la concentration du substrat, jusqu'à la valeur de 5 g/L, au-delà de laquelle, nous observons une diminution progressive du rendement de la dénitrification.

D'après les figures IV.28 et IV.29, nous observons une forte accumulation des nitrites dans les réacteurs contenant 5, 8, 15, et 20 g/L du substrat. Le choix du rapport C/N initial influe directement sur le niveau d'accumulation des nitrites au cours de la dénitrification. Ceci s'explique par une concurrence pour les électrons entre les nitrates réductases et les nitrites réductases [67].

Une concentration de 10 g/L permet d'obtenir une meilleure élimination des nitrites.

[Tapez un texte]

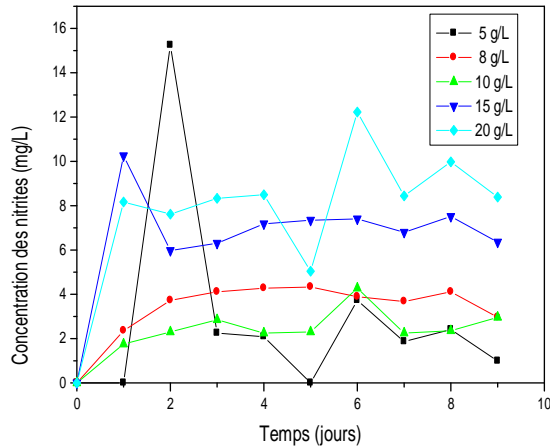


Figure IV.28: Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps (pédicelles prétraités à la soude).

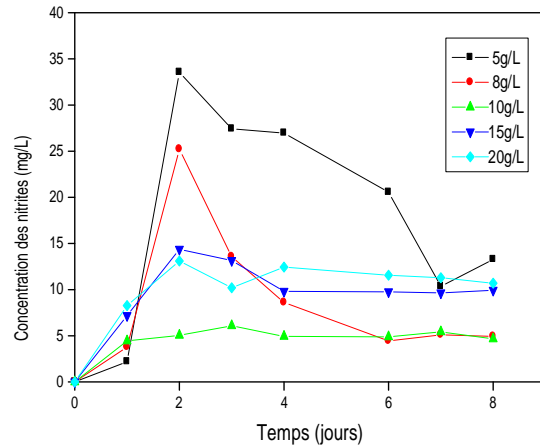


Figure IV.29: Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps (pédicelles prétraités par le procédé Fenton).

$([\text{NO}_3^-]_0=150 \text{ mg/L}, T=26\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pHi} = 7).$

IV.2.3. Étude de l'influence de la concentration initiale des nitrates :

L'effet de la concentration initiale des nitrates sur la cinétique de dénitrification biologique est étudié pour des concentrations initiales en nitrates de : 70, 100, 150, 200 et 250 mg/L.

En examinant les courbes d'évolution de la dénitrification en fonction du temps (figures IV.30 et IV.31), nous constatons que la vitesse initiale d'élimination des nitrates, déduite à partir des pentes à l'origine de ces courbes, est d'autant plus importante que la concentration initiale en nitrates est plus grande.

[Tapez un texte]

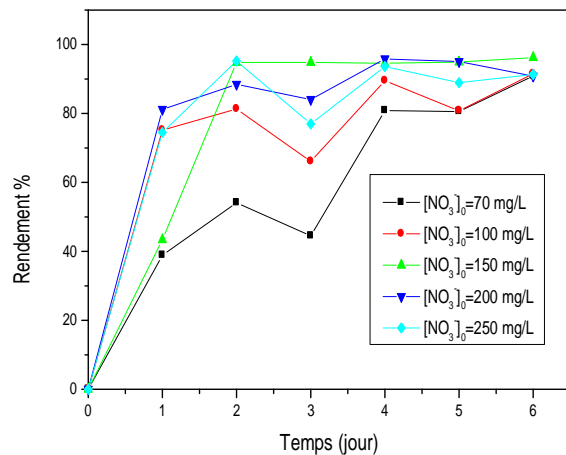


Figure IV.30: Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités à la soude).

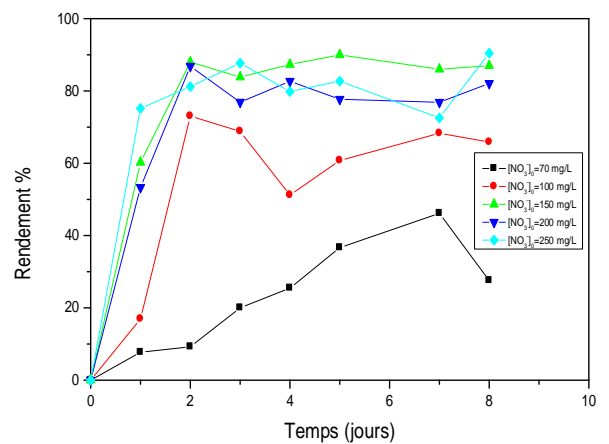


Figure IV.31: Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités par le procédé Fenton).

(pHi = 7, T= 26±2 °C, 10g/L de substrat).

Le tracé de l'évolution du rendement moyen de dénitrification en fonction de la concentration initiale en nitrates (figure IV.32) montre une augmentation presque linéaire du rendement avec l'augmentation de la concentration initiale en nitrates jusqu' à 150 mg/L, au-delà de cette valeur, une légère diminution du rendement est observée. Le rapport substrat/nitrates optimale est donc égal à 10/150.

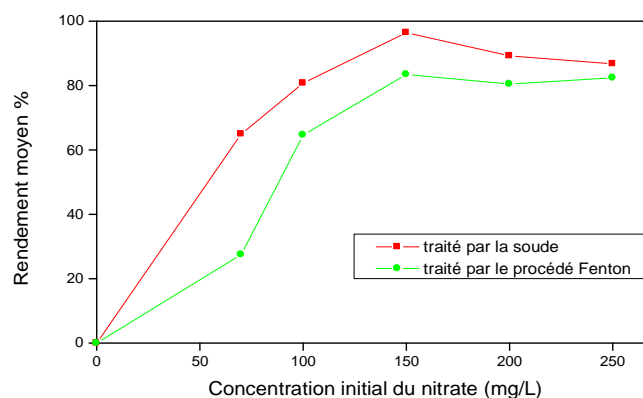


Figure IV.32 : Rendement moyen en fonction de la concentration initial de nitrate.
(pHi = 7, T= 26±2 °C, 10g/L du substrat).

[Tapez un texte]

IV.2.4. Étude de l'influence du pH initial sur le rendement de dénitrification :

L'effet du pH initial sur la dénitrification biologique est également pris en considération, celui-ci est ajusté à la valeur désirée par ajout de l'acide chlorhydrique ou de la soude. Les autres paramètres sont gardés constants.

Dans la littérature, nous trouvons différentes gammes de pH optimal, le pH optimal de la dénitrification se situe entre 7 et 8,5 [68].

La figure IV.34 montre qu'une variation du pH initial de la solution entre 4 et 9 n'influe pas sur l'évolution du rendement de dénitrification en utilisant le substrat traité par le procédé Fenton. Le rendement moyen de dénitrification est compris entre 83 et 86%. En utilisant le substrat traité par la soude (figure IV.33), nous notons que les meilleurs rendements de dénitrification sont obtenus à pH neutre.

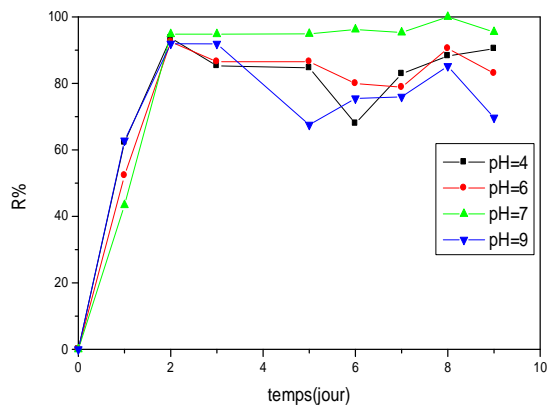


Figure IV.33: Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités à la soude).

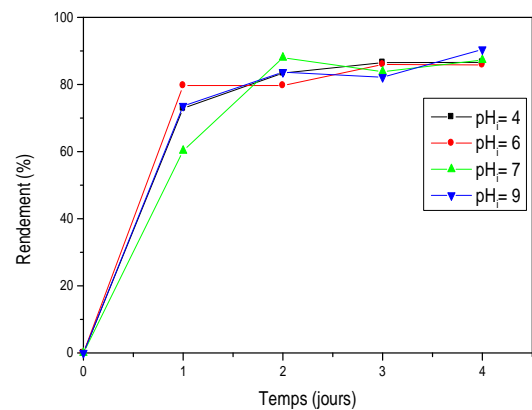


Figure IV.34: Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps (pédicelles prétraités par le procédé Fenton).

($[\text{NO}_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}$, $T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 10g/L du substrat).

[Tapez un texte]

D'après Zhou et al. [69], le pH du milieu joue un grand rôle dans l'accumulation des nitrites, puisque qu'il influe sur l'activité enzymatique des bactéries.

Le suivi de l'évolution de la concentration en nitrites dans le milieu réactionnel, pour les différents pH initiaux (figure IV.35 et IV.36) montre clairement que les milieux acides favorisent l'accumulation des nitrites, l'activité enzymatique des bactéries semble être affectée.

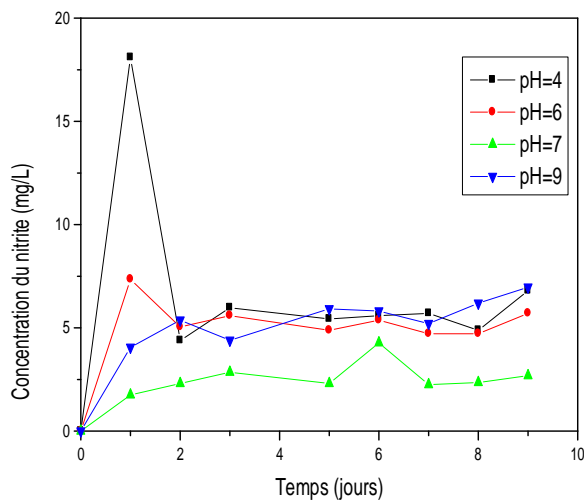


Figure IV.35: Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps (pédicelles prétraités à la soude).

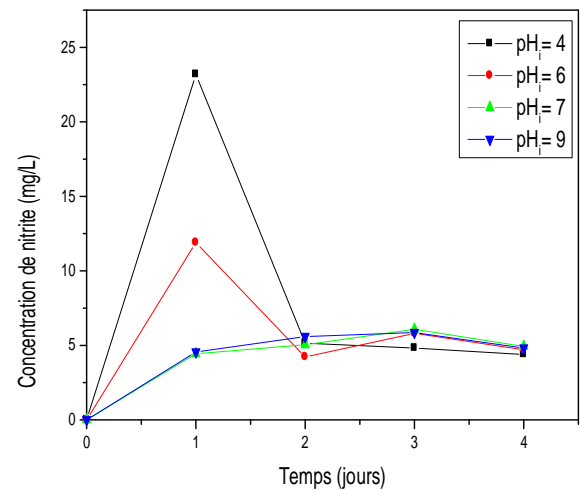


Figure IV.36: Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps (pédicelles prétraités par le procédé de Fenton).

$[\text{NO}_3^-]_0 = 150 \text{ mg/L}$, $T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 10g/L du substrat).

[Tapez un texte]

IV.2.5. Application du procédé de dénitrification biologique à une eau de puits:

Les eaux souterraines de la région Est de la Mitidja sont de loin les plus polluées par les nitrates avec des concentrations moyennes de l'ordre de 120 mg/L dans le réseau ANRH [23]. Une application de la dénitrification biologique hétérotrophe dans les conditions optimales a été effectuée sur des eaux souterraines, prélevées au niveau d'un puits privé à Khemis-el khechena (commune située dans la région Est de la Mitidja). Cette eau est caractérisée par un pH de 7,20 et une forte teneur en nitrates, 212 mg/L, dépassant largement les normes admissibles ($[\text{NO}_3^-] \leq 50 \text{ mg/L}$), ce qui la rend impropre à la consommation.

Les courbes d'évolution du rendement de dénitrification en fonction du temps, présentées sur la figure IV.37, montrent que le réacteur dénitrifiant passe par deux phases :

- La première phase est caractérisée par une augmentation importante du rendement de dénitrification pendant les deux premiers jours de traitement, atteignent un rendement de 85,89 % pour le substrat traité par le procédé Fenton et 84.70% pour le substrat traité par la soude, qui correspond à une concentration en nitrates en dessous de la norme de potabilité des eaux algériennes de 50 mg/L.
- Au cours de la deuxième phase, le rendement de dénitrification se stabilise autour de 93 % pour le substrat traité par la soude et 80% pour le substrat traité par le procédé Fenton.

[Tapez un texte]

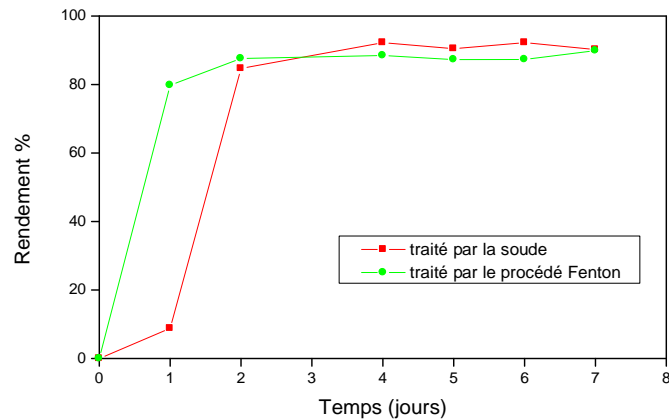


Figure IV.37: Évolution du rendement de dénitrification en fonction du temps.

($[\text{NO}_3^-]_0 = 212 \text{ mg/L}$, 10g/L du substrat, $T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 7,20$).

Les résultats obtenus lors du suivi de la concentration des nitrites en fonction du temps sont représentés sur la figure IV.38, nous distinguons deux phases :

- La première phase se caractérise par une accumulation des nitrites (proportionnelle à la réduction des nitrates) dès les premières 48 heures donnant des concentrations qui atteignent 109 mg/L pour les pédicelles prétraités à la soude et 104 mg/L pour les pédicelles prétraités par le procédé Fenton. Cette étape est rapide et s'explique par le fait qu'au début du traitement il y'a prédominance des bactéries qui produisent des enzymes responsables de la transformation des nitrates en nitrites.
- La deuxième phase plus lente que la première, se caractérise par une diminution graduelle de la concentration résiduelle en nitrites en fonction du temps, jusqu'à atteindre la valeur de 4 mg/L au septième jour de fonctionnement des deux réacteurs.

[Tapez un texte]

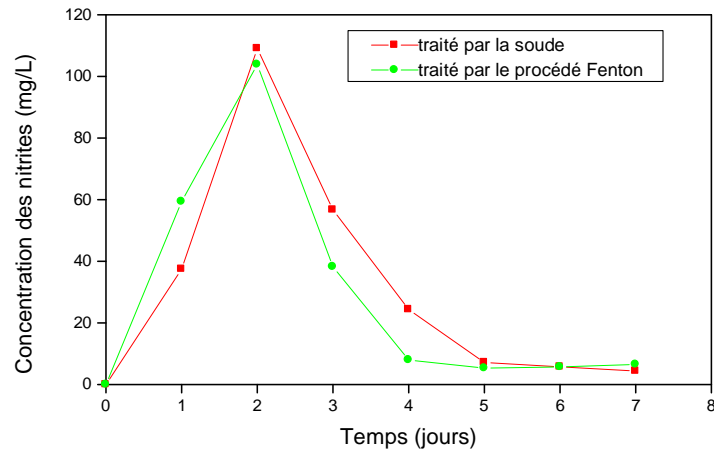


Figure IV.38: Évolution de la concentration des nitrites en fonction du temps.

($[\text{NO}_3^-]_0 = 212 \text{ mg/L}$, 10g/L du substrat, $T = 26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 7,20$).

L'apparition de l'ammonium (figure IV.39), des ortho-phosphates (figure IV.40) et de la matière organique (figure IV.41), dans le milieu réactionnel témoigne de l'activité de la microflore présente dans les réacteurs et qui est légèrement plus importante dans le réacteur fonctionnant avec les pédicelles de dattes prétraités à la soude.

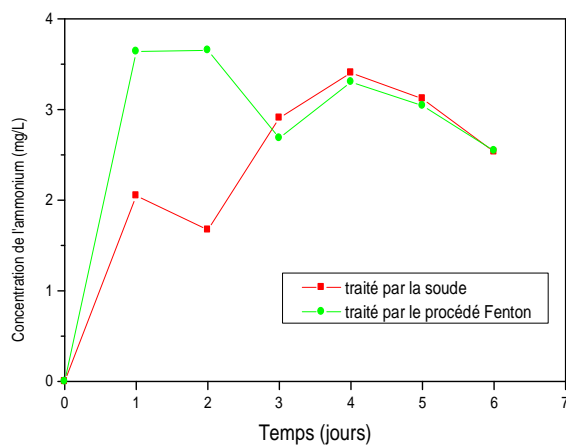


Figure IV.39: Évolution de l'ammonium en fonction du temps.

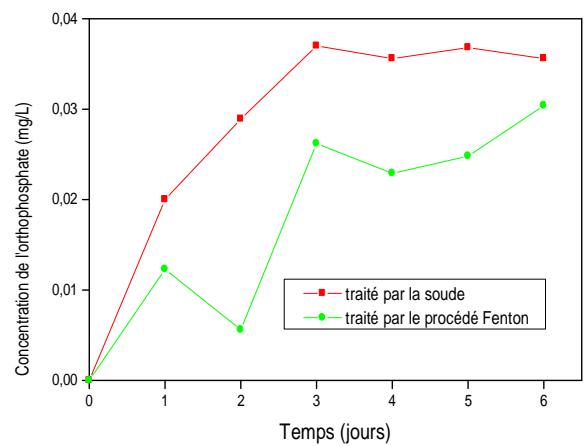


Figure IV.40: Évolution des orthophosphates en fonction du temps.

[Tapez un texte]

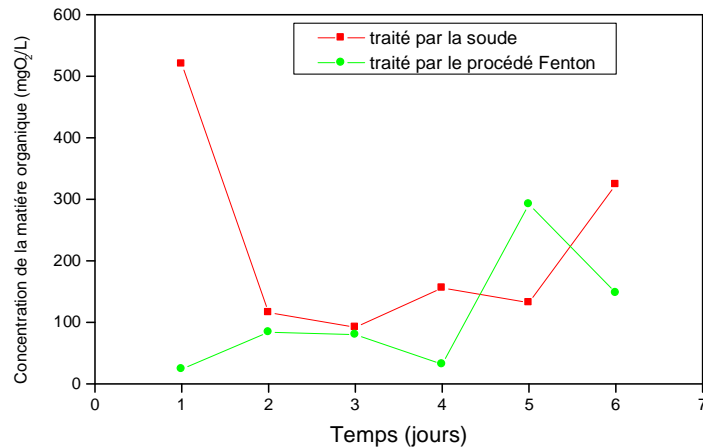


Figure IV.41: Évolution de la concentration de la matière organique en fonction du temps.

([NO₃⁻]₀ = 212 mg/L, 10g/L du substrat, T = 26±2 °C, pHi = 7,20).

Les résultats obtenus montrent l'applicabilité à une eau souterraine de la dénitrification biologique en utilisant, dans les conditions optimales, les pédicelles de dattes prétraitées comme support et substrat organique pour les bactéries dénitrifiantes. Une étude en continu serait intéressante et permettrait de confirmer l'applicabilité de ce procédé, pour un éventuel passage à l'échelle industrielle.

IV.3. Essais de la dénitrification en continu :

Dans la présente partie, nous avons étudié la dénitrification des eaux souterraines sur colonne.

Le fonctionnement du réacteur est examiné à travers l'évolution des paramètres suivants :

NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, matière organique.

Nous examinerons successivement :

- L'évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps ;
- L'évolution et formation des nitrites en fonction du temps ;
- L'évolution de la matière organique en fonction du temps ;
- L'évolution des orthophosphates en fonction du temps ;
- L'évolution et formation de l'ammonium en fonction du temps ;
- L'influence de la hauteur du support.
-

IV.3.1. Évolution du rendement de la dénitrification en fonction du temps :

Les deux colonnes sont placées en série et sont alimentées en continu. Chaque colonne fait objet d'un suivi quotidien pendant une semaine au bout de laquelle nous observons généralement une stabilisation du rendement de dénitrification. La figure IV.42 représente l'évolution temporelle des rendements de dénitrification à la sortie des deux colonnes. Cette figure montre que le réacteur dénitrifiant passe par deux phases de fonctionnement :

- La première phase dure 24 heures, elle est caractérisée par une augmentation importante du rendement de dénitrification et témoigne d'une adaptation très rapide de la microflore aux nouvelles conditions opératoires.
- Au cours de la deuxième phase, l'efficacité du réacteur est maximale, nous observons une stabilisation du rendement de dénitrification et l'élimination des nitrates est presque totale.

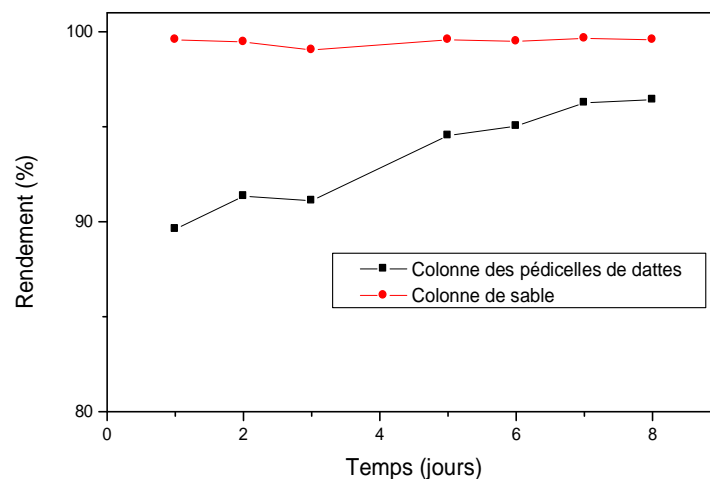


Figure IV.42: Évolution du rendement de la dénitrification à la sortie des colonnes (la colonne des pédicelles de dattes prétraitées à la soude et la colonne de sable). ($[\text{NO}_3^-]_0=218$ mg/L, $[\text{PO}_4^{3-}]_0=0$ mg/L, $T=34\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}_i=7.30$, Vitesse de passage = 0,045 m/h).

[Tapez un texte]

Pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus avec des travaux utilisant d'autres supports solides, nous avons calculé la vitesse d'élimination des nitrates qui représente la quantité de nitrate éliminée rapportée au temps de passage de l'eau à travers le support qui garnit la colonne.

Le temps de passage tps (j) est obtenu en utilisant l'équation suivante [64] :

$$v = \frac{Q \cdot H}{\epsilon \cdot d^2} \quad (\text{IV.4})$$

Où :

d est le diamètre de la colonne (3 cm) ;

H, la hauteur du support (140 cm) ;

ϵ , la porosité du support ($\epsilon = 0,28$) ;

Q, le débit d'eau qui traverse la colonne ($763,02 \text{ cm}^3/\text{j}$).

Pour faciliter la comparaison avec les vitesses d'élimination des nitrates données par les différentes études trouvées dans la littérature, nous avons rapporté la valeur de la vitesse à la masse du substrat carboné utilisé ; les résultats obtenus sont représentés sur le tableau IV.1.

Nous remarquons d'après les résultats obtenus que la vitesse d'élimination des nitrates obtenue en utilisant les pédicelles de dattes prétraités, est du même ordre de grandeur que celles obtenues en utilisant différents substrats carbonés d'origine végétale. Cependant, pour des concentrations initiales en nitrates supérieures 200 mg/L, la vitesse et le rendement de dénitrification obtenus avec les pédicelles de dattes traités à la soude sont plus importants que ceux obtenus avec d'autres substrats.

[Tapez un texte]

Tableau IV.1: Données de la littérature.

Substrat organique	Concentration initiale en nitrate (mg/L)	Vitesse de passage (m/j)	Rendement de dénitrification (%)	Vitesse de dénitrification (mgNO ₃ ⁻ /L.j.gsub)	Références
Papier journal	100	0.55-0.95	46 à > 99	n.r	Vollokita <i>et al.</i> , (1996)[48]
Paille de blé	100	1.3	86	2.3	Soares et Abeliovich, (1998) [50]
Paille de blé	100	2.21	38	1.37	
Paille de blé (sur pilote)	100	0.34-2.06	60-100	n.r	Aslan et turkman, (2005)[70]
Coton	110	0.24-2.52	> 99	2.21	Della Rocca <i>et al.</i> , (2006) [71]
Copeaux de bois	221	0.15	> 96	0.15	Gibert <i>et al.</i> , (2008) [63]
Copeaux de bois	221	0.54	66	0.097	
Pédicelles de dattes traitées, broyée	218	1.08	96.3	2.00	Ce travail

[Tapez un texte]

IV.3.2. Évolution et formation des nitrites en fonction du temps :

Les nitrites représentent l'étape intermédiaire de la réduction des nitrates en azote gazeux (N_2). En examinant les courbes d'évolution des nitrites en fonction du temps à la sortie des colonnes, colonne des pédicelle de dattes et la colonne de sable (figure IV.43), nous distinguons une accumulation des nitrites de 3 mg/L dès le premier jour de traitement à la sortie de la colonne rempli des pédicelles de dattes prétraités à la soude. À partir du cinquième jour de fonctionnement, les teneurs en nitrites se stabilisent autour de 1.9 mg/L. À la sortie de la colonne de sable nous avons noté une réduction de la concentration des nitrites qui passe de 0.8 mg/L au premier jour pour atteindre 0.3 mg/L à partir du cinquième jour de traitement.

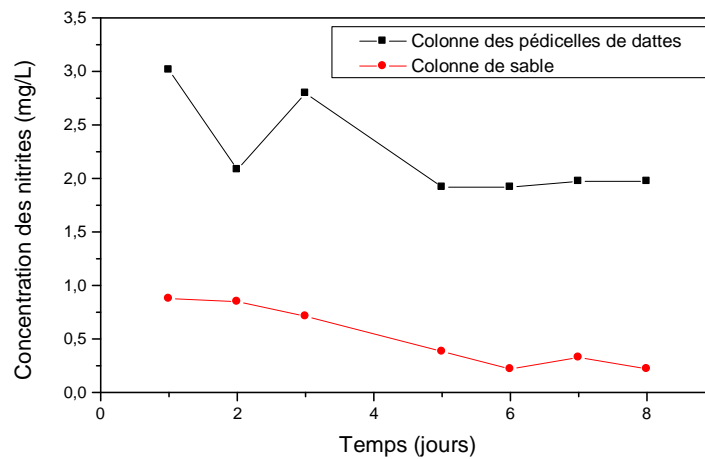


Figure IV.43 : Évolution des nitrites a la sortie des colonnes (la colonne des pédicelles de dattes prétraitées à la soude et la colonne de sable).
($[NO_3^-]_0=218$ mg/L, $[PO_4^{3-}]_0=0$ mg/L , $T= 34\pm 2^\circ C$, $pH_i=7.30$, Vitesse de passage = 0,045 m/h).

[Tapez un texte]

IV.3.3. Évolution de la matière organique en fonction du temps :

Les résultats obtenus et illustrés par la figure IV.44, permettent de noter que juste après la mise en fonctionnement du réacteur, l'effluent de sortie est chargé en matière organique.

Durant une semaine de fonctionnement du réacteur, nous observons une augmentation de la concentration en matière organique, ce qui correspond au fonctionnement optimal de réacteur dénitrifiant.

La colonne de sable a permis l'élimination d'une grande partie de la matière organique relarguée par le substrat, cependant la zone de sable après la barrière de dénitrification semble être trop courte pour capturer toute la matière organique en provenance de celle-ci.

La capacité de dénitrification aurait donc été plus grande si la longueur de la zone post barrière avait été plus importante : le matériel organique ainsi capturé aurait pu servir de donneur d'électron additionnel pour une dénitrification secondaire, en augmentant ainsi le pouvoir de décontamination surtout par rapport aux nitrites.

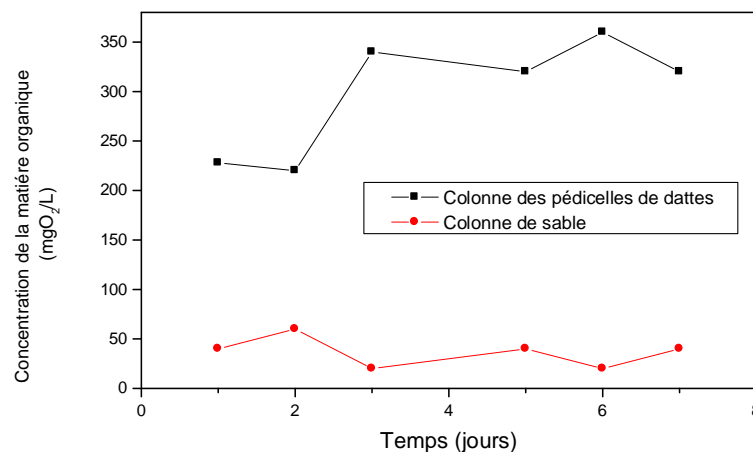


Figure IV.44 : Évolution de la matière organique à la sortie des colonnes (la colonne des pédocelles de dattes prétraitées à la soude et la colonne de sable).
([NO₃⁻]₀=218 mg/L, [PO₄³⁻]₀=0 mg/L, T= 34±2°C pH=7.30, Vitesse de passage = 0,045 m/h).

[Tapez un texte]

IV.3.4. Évolution et formation des orthophosphates en fonction du temps :

Dans la cellule bactérienne, le phosphore fait partie des acides nucléiques, de nombreux coenzymes et de l'ATP. Il est incorporé dans la cellule sous forme de phosphore inorganique, il joue le rôle d'une véritable centrale énergétique à l'échelle cellulaire, il permet la récupération, l'accumulation et la distribution de l'énergie dans la cellule. C'est pour cela que dans les procédés de dénitrifications des eaux, il est rajouté dans l'eau à traiter sous forme de KH_2PO_4 [58].

La figure IV.45 représente l'évolution de la concentration des orthophosphates à la sortie des deux colonnes. Une augmentation de la concentration des orthophosphates est observé à la sortie de la colonne des pédicelles de dattes qui atteint 0.024 mg/L au troisième jour et diminue progressivement par la suite jusqu'à atteindre 0.002 mg/L au septième jour de traitement.

À la sortie de la colonne de sable, et à partir du sixième jour de traitement nous observons une élimination totale des orthophosphates libérés dans la colonne des pédicelles de dattes. Ceci suppose que le taux de phosphore présent dans la composition des pédicelles de dattes est largement suffisant pour les besoins énergétiques de la microflore dénitrifiante et qu'il n'est pas nécessaire de doper l'eau à traiter avec du phosphore.

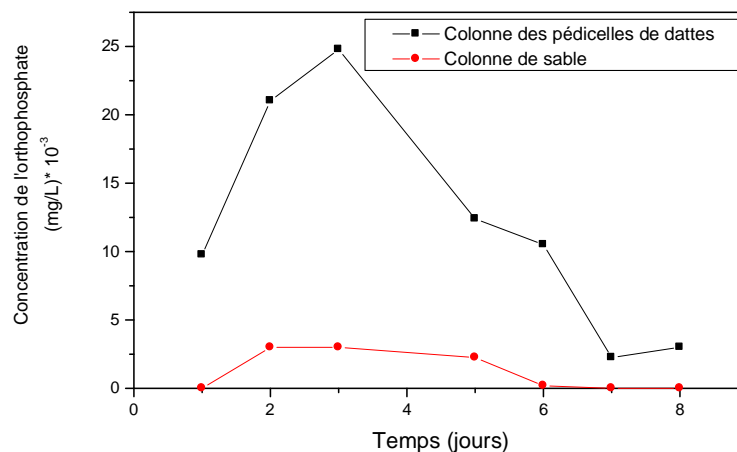


Figure IV.45 : Évolution des orthophosphates à la sortie des colonnes (la colonne des pédicelles de dattes prétraitées à la soude et la colonne de sable). ($[\text{NO}_3^-]_0 = 218 \text{ mg/L}$, $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 0 \text{ mg/L}$, $T = 34 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}_i = 7.30$, Vitesse de passage = 0,045 m/h).

[Tapez un texte]

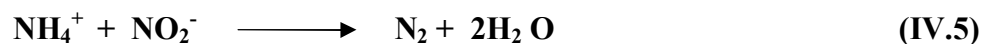
IV.3.5. Évolution et formation de l'ammonium en fonction du temps :

La réduction dissimilative correspond à la transformation des nitrates en ammonium par des micro-organismes. A l'inverse de la dénitrification qui provoque une élimination définitive des nitrates, la réduction dissimilative est un processus temporaire d'élimination des nitrates.

Ce processus est strictement anaérobie, il ne peut avoir lieu même en présence d'une faible quantité d'oxygène dissous qui inhibe totalement le processus. Dès que le milieu est réoxydé l'ammonium est transformé en nitrates. Le rapport C/N exercerait un contrôle sur ce type de réactions : pour des rapports C/N > 4 la réduction dissimilative prédominerait alors que pour des rapports C/N inférieurs à 4 la dénitrification serait prédominante [72]. Le suivi de la concentration de l'ammonium à la sortie des colonnes (la colonne des pédicelles de dattes prétraitées à la soude et la colonne de sable) en fonction du temps est présenté dans la figure IV.46.

La présence de l'azote ammoniacal à la sortie de la colonne des pédicelles de dattes confirme la réduction dissimilative d'une partie des nitrates, à la sortie de la colonne de sable, et pendant une semaine nous observons une élimination de l'ammonium formé et les concentrations enregistrées sont inférieures à la concentration maximale admissible dans l'eau potable qui est de 0,5 mg/L.

L'oxydation conventionnelle de l'ammonium a lieu grâce à l'action de l'enzyme « ammonium mono-oxygénase » qui nécessite de l'oxygène moléculaire. Mulder et al. [73] ont observé un phénomène particulier dans un pilote de dénitrification anaérobie par lit fluidisé dans lequel les nitrates disparaissaient avec une consommation simultanée d'ammonium et une formation d'azote gazeux N₂. Par la suite, Van de Graaf et al. [74] ont démontré, qu'au lieu du nitrate, le nitrite était l'accepteur d'électrons préférentiel dans cette oxydation de l'ammonium d'après la réaction :



[Tapez un texte]

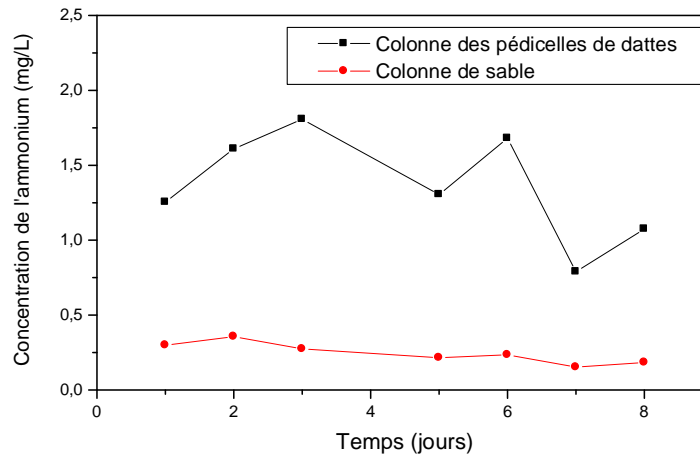


Figure IV.46 : Évolution de l'ammonium à la sortie des colonnes (la colonne des pédicelles de dattes prétraitées à la soude et la colonne de sable). ($[\text{NO}_3^-]_0=218 \text{ mg/L}$, $[\text{PO}_4^{3-}]_0=0 \text{ mg/L}$, $T= 34\pm 2^\circ\text{C}$ $\text{pH}=7.30$, Vitesse de passage = $0,045 \text{ m/h}$).

IV.3.6. Influence de la hauteur du support :

L'influence de la hauteur du support sur le processus de dénitrification a pu être étudiée grâce aux prises d'échantillons disposées le long de la colonne remplie des pédicelles prétraités à la soude, à des positions de 10, 25, 40, 55, 70, 85, 100, 115, 130, et 140 cm ; les prélèvements d'eau effectués au niveau de chaque prise permettent de suivre l'évolution de la concentration des nitrates, nitrites, azote ammoniacal et orthophosphates.

Les résultats relatifs à l'évolution de la concentration des nitrates en fonction de la hauteur du support (figure IV.47) montrent que la concentration des nitrates est inversement proportionnelle à la hauteur. Ainsi, plus la hauteur du support dénitrifiant est importante, plus la concentration en NO_3^- à la sortie est faible d'où la nécessité d'une hauteur assez importante du filtre biologique pour avoir un important rendement de dénitrification. Cependant une hauteur trop importante peut engendrer des phénomènes de perte de charge accentués elles même par le développement bactérien. Nous notons aussi qu'à partir d'une hauteur du support de 100 cm la concentration des nitrates à la sortie du réacteur ne varie plus.

[Tapez un texte]

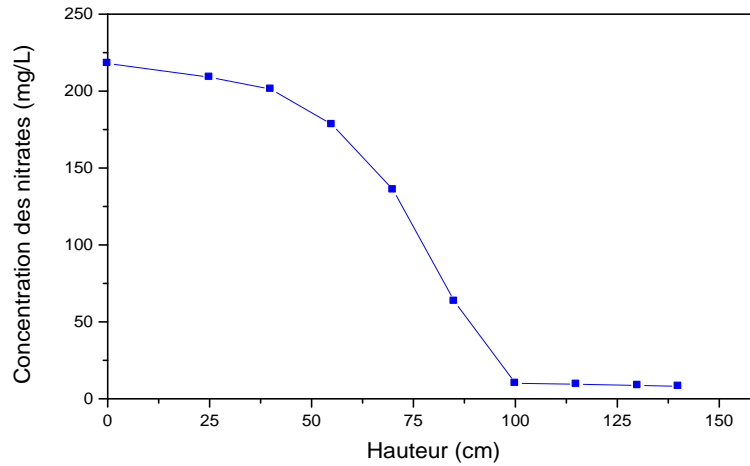


Figure IV.47: Évolution de la concentration des nitrates en fonction de la hauteur du support.

$[\text{NO}_3^-]_0=218 \text{ mg/L}$, $[\text{PO}_4^{3-}]_0=0 \text{ mg/L}$, $T=34\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pHi}=7.30$.

La courbe d'évolution de la concentration des nitrites en fonction de la hauteur du support (figure IV.48), montre une accumulation progressive des nitrites jusqu'à atteindre une concentration de 26.40 mg/L à la hauteur du support de 25 cm. Une diminution graduelle de la concentration résiduelle en nitrites en fonction de la hauteur du support est ensuite enregistrée jusqu'à atteindre la valeur de 1.15 mg/L à une hauteur du support de 100cm à partir de laquelle un équilibre du processus de dénitrification semble être atteint.

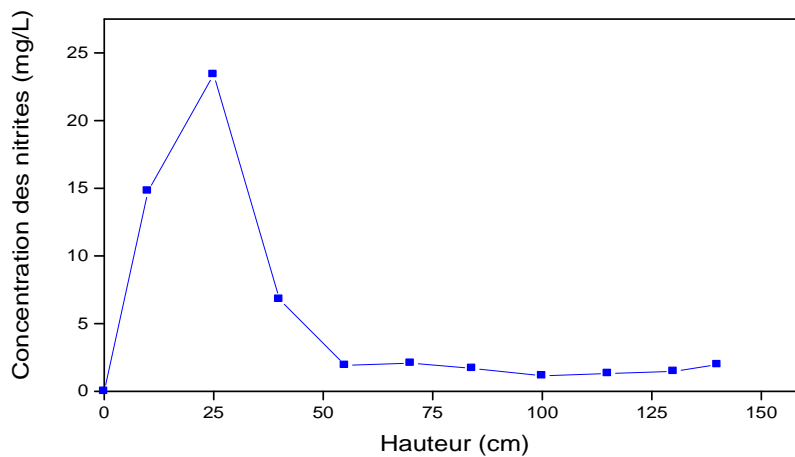


Figure IV.48 : Évolution de la concentration des nitrites en fonction de la hauteur du support (**$[\text{NO}_3^-]_0=218 \text{ mg/L}$, $[\text{PO}_4^{3-}]_0=0 \text{ mg/L}$, $T=34\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pHi}=7.30$, Vitesse de passage = 0,045 m/h).**

[Tapez un texte]

Une augmentation progressive de la concentration des orthophosphates est observée dans la hauteur du substrat variant de 10 à 70cm. En revanche, les orthophosphates semblent être plus rapidement assimilés par la microflore dénitrifiante développée dans la hauteur du substrat variant de 80 à 150 cm (figure IV.49).

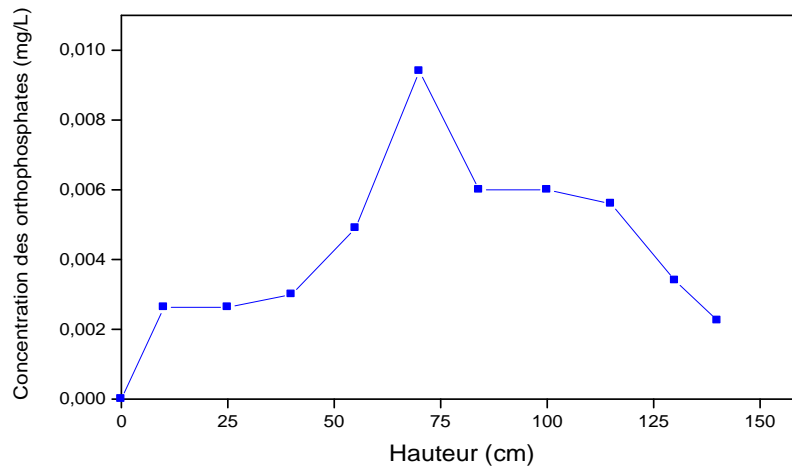


Figure IV.49 : Évolution de la concentration des orthophosphates en fonction de la hauteur du support. ($[\text{NO}_3^-]_0 = 218 \text{ mg/L}$, $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 0 \text{ mg/L}$, $T = 34 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 7.30$, Vitesse de passage = $0,045 \text{ m/h}$).

En examinant la courbe d'évolution de la concentration de l'ammonium en fonction de la hauteur du support (figure IV.50), nous distinguons qu'au fur et à mesure que la concentration en nitrates diminue, ce qui correspond à une augmentation de la quantité de matière organique par rapport aux nitrates, la concentration en azote ammoniacal augmente, ce qui témoigne de la réduction dissimilative des nitrates. Une concentration maximale en azote ammoniacal (0.97 mg/L) a été enregistrée entre 100 et 150 cm de hauteur du support.

[Tapez un texte]

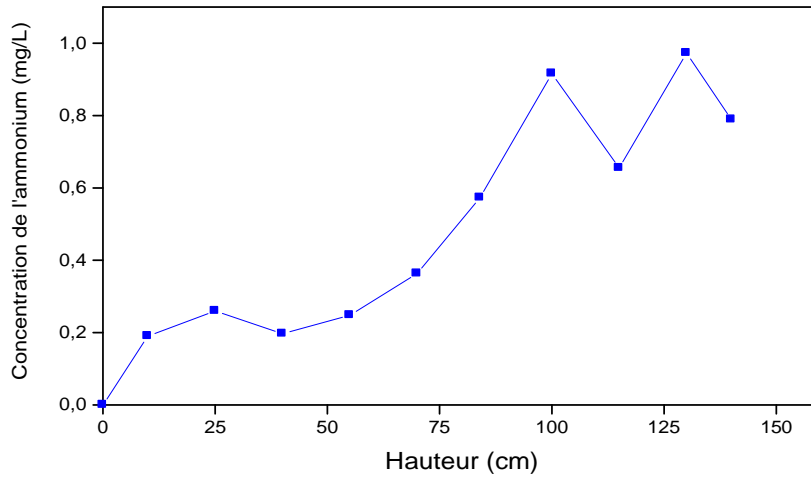


Figure IV.50 : Évolution de la concentration de l'ammonium en fonction de la hauteur du support. ($[\text{NO}_3^-]_0=218 \text{ mg/L}$, $[\text{PO}_4^{3-}]_0=0 \text{ mg/L}$, $T=34\pm 2^\circ\text{C}$ $\text{pH}=7.30$, Vitesse de passage = $0,045 \text{ m/h}$).

Conclusion Générale

L'utilisation intensive des engrais azotés en Algérie a entraîné une pollution des eaux souterraines par les nitrates. Cette concentration a atteint dans la région de Khemis-el-khechena (région Est de la Mitidja) 218 mg/L, dépassant ainsi largement la norme (50 mg/L). Ceci a des conséquences négatives sur la santé humaine.

La contamination des eaux souterraines par les nitrates implique des traitements spécifiques pour la production d'eau potable. La possibilité de créer des unités de dénitrification biologique *in situ*, au sein même de l'aquifère, pourrait constituer une solution économique prometteuse. Les dispositifs de traitement *in situ* se divisent en deux catégories : Un dispositif BPR est une tranchée creusée perpendiculairement au sens d'écoulement de la nappe et remplie d'un mélange de roche aquifère et d'une source d'énergie sous forme solide (organique ou minérale). Cette méthode pourrait être une technique peu onéreuse pour protéger certains endroits sensibles ou à risques. Cependant la plupart des techniques de dénitrification consistent à installer des puits de prélèvements et de réinjections. L'eau ainsi prélevée est traitée dans des réacteurs biologiques, puis réinjectée dans l'aquifère. L'eau réinjectée chargée de bactéries, de matières organiques et de nitrites est naturellement purifiée au cours de son infiltration dans le sol.

L'objectif de ce travail est d'une part, valoriser les pédicelles de dattes, sous-produits agricoles dont la disponibilité à l'échelle nationale est importante, d'autre part évaluer les performances de fonctionnement de ce déchet prétraité par la soude et par oxydation Fenton dans la dénitrification biologique hétérotrophe.

Les pédicelles de dattes présentent une forte proportion en matières organiques, nutriments et minéraux, ce qui confirme l'intérêt de les utiliser comme support et substrat pour la microflore, responsables de la dénitrification biologique.

Notre travail a porté sur l'étude de la dénitrification en réacteur batch en utilisant les pédicelles de dattes prétraités par la soude et par les réactifs de Fenton comme substrat et support pour la microflore. Nous avons constaté qu'un meilleur processus de dénitrification a lieu en utilisant les pédicelles de dattes prétraités à la soude 0,5 % pendant deux heures ou, prétraité par les réactifs Fenton pendant une heure en adoptant une concentration initiale en $[H_2O_2] = 0.02 \text{ mole/L}$ et un rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 250$.

L'étude paramétrique nous a permis d'optimiser les conditions opératoires intervenantes dans le processus de dénitrification biologique hétérotrophe, à savoir, la masse du substrat traité, la concentration initiale en nitrates et le pH initial. Un meilleur processus de dénitrification a lieu en utilisant une quantité de biomasse traitée de 10 g/L, un pH initial neutre et un rapport substrat/nitrate égale à 67 g L mg⁻¹.

Une application en discontinu de la dénitrification biologique hétérotrophe en utilisant les deux substrats (prétraités à la soude et par les réactifs de Fenton), dans les conditions optimales, a été effectuée pour le traitement des eaux souterraines prélevées au niveau d'un puits privé à Khemis-el-khechena. Cette eau ne contient pas de matière organique, présente une forte teneur en nitrates : 212 mg/L et un pH de 7,30.

Au septième jour de traitement, la concentration en nitrates et nitrites enregistrées sont de 15,3 et 4,3, 38 et 6 mg/L respectivement dans les réacteurs fonctionnant avec les pédicelles traités à la soude et ceux traités aux réactifs de Fenton.

Ces résultats nous amènent à compléter notre travail par une application en continu à l'échelle du pilote de laboratoire, en simulant un réacteur biologique *in situ* constitué du substrat prétraité par la soude 0,5% pendant 2h. La vitesse de passage de l'eau dans le réacteur est fixée à 0.045 m/h, proche de la vitesse d'écoulement de l'eau souterraine dans le sous-sol. L'eau d'alimentation est une eau de puits domestique peu profonde (6 m), situé dans la région de Khemis-el-khechna. A partir du premier jour de traitement, nous avons noté une élimination presque totale des nitrates accompagnée de l'apparition de 0,8 mg/L de nitrites pour atteindre 0,3 mg/L à partir du cinquième jour de traitement. Ainsi un traitement secondaire est nécessaire afin de rendre cette eau potable, mais dans des conditions naturelles, l'aquifère oxygénerait, filtrerait et purifierait l'eau *in-situ*. Les traitements autres que la désinfection de l'eau extraite ne seraient utiles que si les puits étaient situés très près de la zone de dénitrification.

L'implantation d'un pilote *in situ* demanderait d'approfondir quelques points sensibles touchant à la pérennité et aux performances de traitement. Il serait donc nécessaire de réévaluer l'amplitude et la fréquence des carences nutritionnelles visant à limiter le développement bactérien. Le procédé proposé mériterait d'être conduit sur le long terme (de l'ordre de l'année) afin d'évaluer l'adéquation des conditions de fonctionnement avec l'objectif de durée du système épurateur. Cette étape constitue aussi un point clé d'évaluation des coûts de production.

Référence Bibliographiques:

- [1] L.W. Canter, Nitrates in Groundwater. CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [2] C. Su and R. Puls, Nitrate reduction by zero valent iron: effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate. Environmental. Science. Technologie, 38, (204) 2715–2720, 2004.
- [3] M.I.M. Soares, Biological denitrification of groundwater. Water, Air Soil Poll., 123 183–193, 2000.
- [4] J.H. Winneberger, Nitrogen, Public Health, and the Environment. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1982.
- [5] WHO Guidelines for Drinking Water Quality, 3rd ed., World Health Organization, Geneva, 2003.
- [6] S.R. Tannenbaum and L.C. Green, Selected abstract on the role of dietary nitrate and nitrite in human carcinogenesis. International Cancer Research Data Bank Program, National Cancer Institute, Washington, DC, 1985.
- [7] K.S. Haugen, M.J. Semmens and P.J. Novak, A novel *in-situ* technology for the treatment of nitrate contaminated groundwater, Water Res., 36 (2002) 3497–3506.
- [8] B.A. Till, L.J. Weathers and P.J.J. Alvarez, Fe (0)- supported autotrophic denitrification. Environ. Sci. Technol., 32 (1998) 634–639.
- [9] C. Della Rocca, V. Belgiorno and S. Meriç, Overview of *in-situ* applicable nitrate removal processes. Desalination 204 (2007) 46–62.
- [10] A.R. Gavaskar, Design and construction techniques for permeable reactive barriers. J. Hazard. Mater. 68 (1999) 41–71.

- [11] F. Curie, Rétention de nitrates dans les zones humides riveraines, Thèse de doctorat, Université Paris VI – Pierre et Marie Curie 2006.
- [12] C. Gaudnik, Impacts des dépôts d'azote atmosphérique sur la végétation des prairies acides du domaine atlantique français, thèse de doctorat université Bordeaux 1 science et technologie 2011.
- [13] M. Sebilo, Utilisation du traçage isotopique naturel pour caractériser et quantifier les processus de nitrification et de dénitrification à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 2005.
- [14] J. N. Ladd, R.B. Jackson, Biochemistry of ammonification. In F. H. Stevenson (Ed.) Nitrogen in agricultural soils. American Society of Agronomy (1982)173-228.
- [15] M. Henze, P. Harremes, J.L. Jansen, E. Arvin, Waste water treatment: biological and chemical process, Springer (1996) p114, 55-85.
- [16] M. Meinck, E. Bock, D. Kastrau, P.M.H. Kroneek, Nitrite oxydoreductase from *Nitrobacter hamburgensis*: redox centers and their catalytic role. Arch. Microbiol, N 158 (1992) p127-131.
- [17] M.O. Ratel, Élimination des nitrates des eaux potables, document technique, Ministère de l'agriculture et du développement rural, office internationale de l'eau, France 1992.
- [18] L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. A. Casas, A.F. Mohedano, J. J. Rodriguez, Dénitrification of water with activated carbon-supported metallic catalysts. Industrial and engineering chemistry research 5603-5609, 2010.

[19] J.Capblancq, Eutrophisation des eaux continentales, nature science societies
Copyright © Published by Elsevier SAS, 2002.

[20] L. Foglar, F. Briski, L. Sipos, M. Vukovic, High nitrate removal from synthetic waste water with mixed bacterial culture. Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Bioresource Technology 2004.

[21] S. Sbgoud, Validité de l'application de la méthode de vulnérabilité DRASTIC à l'étude de la pollution par les nitrates dans la Mitidja (Nord d'Algérie). L'institut National de la Recherche Agronomique d'Algérie (INRAA) 2013.

[22] A.Nechab, R.Hamichi, Modélisation du transfert des nitrates application à la nappe alluviale de la Mitidja Est. Ingénieur d'état, Faculté des sciences de la terre, de la géographie et de l'aménagement du territoire, USTHB 2010.

[23] O.Hadjoudj, Pollution des nappes aquifères de la Mitidja par les nitrates. Doctorat d'état en sciences médicales; Université d'Alger, Faculté de médecine. Département de pharmacie. Algérie 2008.

[24] P.Viennot, La pollution du bassin de la Seine par les nitrates, Programme interdisciplinaire de recherche sur l'environnement de la seine, l'Agence de l'eau Seine-Normandie2009.

[25] B.Talhi, Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique, Maitrise en génie de l'environnement, école de technologie supérieure université du Québec2010.

[26] A. Maurel, Osmose inverse et ultrafiltration, considérations théoriques. Techniques de l'ingénieur. J 2 790: p. 1-19, reference k 360 1999.

[27] R.Rautenbach, W. Kopp, G. Van Opbergen, R.Hellekes, Nitrate reduction of well water by reverse-osmosis and electrodialysis - studies on plant performance and costs, *Desalination*, Vol.65, Iss.1-3, p.241-258,1987.

[28] J.Bohdziewicz, M.Bodzek, E.Wasik, The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrate from groundwater, *Desalination*, Vol.121, p. 139-147, 1999.

[29] L.Paugam, S.Taha, J.Cabon, N.Gondrexon, G.Dorange, Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium. Étude des paramètres influents, *Revue Science de l'eau*14/4, 511-523, 2001.

[30] A.U.Baes, T.Okuda, T.Nishijima, E.Shoto, M.Okada, Adsorption and ion exchange of some groundwater anion contaminants in an amine modified coconut coir, *Water Science. Technology*, Vol.35, Iss.7, p.89-95, 1997.

[31] D.Kioussis, F. Wheaton, P.Kofinas, Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels, *Aquat. Eng.* Vol.23, p.315-332, 2000.

[32] Y.Wang, B.Gao, W.Yue, Q.Yue, Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering. Aspects* 308, p. 1-5, 2007.

[33] P.C.Mishra, R.K. Patel, Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium, *Journal of Environmental Management* 90 519e522, 2009.

[34] O.Allalou, Élimination des nitrates contenus dans les solutions aqueuses par adsorption sur un matériau végétal, Thèse de magister, Faculté de génie mécanique et génie des procédés USTHB 2009.

- [35] M. Chatelier, Faisabilité d'un pilote de dénitrification *in situ* dans un aquifère karstifié, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, université de Poitiers 2010.
- [36] A.M. Lind, Nitrate reduction in the subsoil, *Progr. Wat. Techn*, 8, pp. 119-128, 1977.
- [37] J.L.Gouy, P.Berge, L.Labroue, F.Gallionella, Facteur de dénitrification dans les eaux pauvres en matières organiques, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 298, III, 6, pp. 153-156 1984.
- [38] J.L. Gouy, Contribution à la connaissance des Ferro bactéries et de leur rôle dans l'environnement. Application à l'aménagement, Thèse Doctorat. 3^o Cycle, Toulouse, France 1983.
- [39] R.Knowles, Denitrification *Microbiological Reviews*, 46(1): 43-70, 1982.
- [40] D.Bougard, Traitement biologique d'effluents azotes avec arrêt de la nitrification au stade nitrite. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier 2004.
- [41] D.Patureau, Étude cinétique et physiologique d'une bactérie dénitrifiante en conditions aérobies. Suivi en réacteur aéré, parfaitement mélangé, en culture pure et en culture mixte associée à une flore nitrifiante. Thèse de doctorat, université de Toulouse 1995.
- [42] Q.Wang, C.Fang, Y.Zhao, C.Hao, Denitrification of nitrate contaminated groundwater with a Fiber-based biofilm reactor. *Bioresource technology*, 100: 2223-2227, 2009.
- [43] J.C.Akunna, C.Bizeau, R.Moletta, Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources. *J. Water Poll. Control Fed.*, 58: 398-404 1993.

- [44] M.Green, M.Schmizer, S.Tarre, G.Sheelef, Groundwater denitrification using an up flow sludge blanket reactor. *Water Research*. 28 (3): 631-637, 1994.
- [45] M.F.Dahab, J.Kalagini, Nitrate removal from water using cyclically operated fixed-film biodenitrification reactors. *Water Science Technology*, 34(1-2): 331-338, 1996.
- [46] O.Modin, K.Fukushi, K.Yamamoto, Denitrification with methane as external carbon source. Available at www.sciencedirect.com, *water research* 41 2726 – 2738, 2007.
- [47] M.A.Bandpi, D.J. Elliot, Removal from ground water using amoxic-aerobic rotating biological contactor. *Water Science Technology*. 34(1-2): 323-330, 1996.
- [48] M.Volokita, S.Belkin, A.J.Abeliovich, M.I.M.Soaes, Biological denitrification of drinking water using news paper, *Water Research*, 30(4): 965-971, 1996.
- [49] L.Mammri, Étude de la réaction de dénitrification par l'utilisation du succinate de sodium comme source de carbone. Magister en Chimie Analytique, Physique et Environnement option Chimie de l'environnement, Université Mentouri Constantine 2007.
- [50] M.I.M.Soaes, A.J.Abeliovich, Wheat straw as substrate for water denitrification. *Water Research*32 (12): 379-385, 1998.
- [51] B. Ovez, S. Ozgen, M. Yuksel, Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhizaglabra* and *Arundadonax* as the carbon source. *Process Biochemistry* 41 1539–1544, 2006.
- [52] Y.Adnane, S.Gurrouahene, La dénitrification sur grignon d'olive, mémoire d'ingénieur USTHB institut de chimie industrielle 1997.

[53] KH. Zakaria, Caractérisation d'un nouveau matériau et valorisation dans les barrières perméables réactives, doctorat délivré par l'école centrale de Lille 2012.

[54] N.Josianne, Comportement hydrodynamique des barrières réactives in-situ utilisées pour la diffusion passive, ingénieur, école de technologie supérieure université du Québec 2008.

[55] Z.Salem, H.Lebik. W.K.Cherafa, K.Allia, Valorisation of olive pits using biological denitrification. *Desalination* 204 (2007) 72–78.

[56] P.Rousset, Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température : de la microparticule au bois massif. Thèse de doctorat. École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts (UMR n° 1093) France 2004.

[57] R.Aarón, C. Montes, Caractérisation de mutants et transformants d' α -L-arabinofuranosidase chez *Arabidopsis thaliana*, doctorat de l'université de Toulouse 2008.

[58] H.Yazid, Valorisation des pédicelles de dattes dans le traitement des eaux, Doctorat d'état, Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, USTHB 2012.

[59] N.Claisse, Préparation et modification d'oligosaccharides de cellulose par chimie douce bio-inspirée, docteur de l'université de Grenoble, Spécialité : Chimie organique 2012.

[60] M. Kitis, C.D. Adams, G.T. Daigger, The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants, *Wat. Res.* 33 (11) (1999) 2561–2568.

[61] S.H. Lin, C.C. Lo, Fenton process for treatment of desizing waste water, *Wat. Res.* 31 (8) 2050–2056, 1997.

[62] J-L.Wertz, La lignine, document Valbiom-Gembloux Agro-Bio Tech, Document FARR-Wal– Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4Réf.2010.

[63] P. A .Wilderer, W. L.Jones, U. Dau, competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumulation of nitrite. *Water Research*. 21 (2): 239-245, 1987.

[64] O.Gibert, S.Pomieormy, I.Rowe, R.M.Kalim. Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresource Technology* 99: 7587-7596, 2008.

[65] C.M.Greenan, T.B. Moorman, T.C. Kaspar, T.B. Parkin, D.B. Jaynes, Comparing carbon substrates for denitrification of subsurface drainage water. *J. Environ. Qual.* 35, 824–829, 2006.

[66] J. V. Rijn, Y.Tal, H.J. Schreier, dénitrification in recirculating systems: theory and applications. *Aquacultural Engineering* 34 (2006) 364–376.

[67] Ge.Shijian, P.Yongzhen, W.Shuying, Lu.Congcong, Z.Yunpeng, Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO₃ N, *Bioresource Technology* 114 137–143, 2012.

[68] M.Ratel, Rapport sur l'élimination des nitrates des eaux potables. Document Technique FNDAE & SNIDE, 2002.

[69] M. H.Zhou, W.J.Fu, H. Y.Gu, L. C.Lei, Nitrate removal from groundwater by a novel three-dimensional electrode biofilm reactor. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6052–6059.

[70] S.Aslan, A.Turkman, Combined biological removal of nitrate and pesticides using wheat straw as substrates. *Process Biochem.* 40 : 935-943, 2005 .

[71] C.Della Rocca, V.Belgiomo, S.Meriç, An heterotrophic autotrophic denitrification (HAD) approach for nitrate removal from drinking water. *Process Biochem.* 41 : 1022-1028, 2006 .

[72] M. S.Smith, Dissimilatory reduction of NO_2^- to NH_4^+ and N_2O by a soil *Citrobacter* sp. *Applied and environmental Microbiology.* 43(4): 854-860, 1982.

[73] A.Mulder, A. A.Van de Graaf, L. A.Robertson, J. G. Kuenen, anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiology reviews* 16, pp 177-184, 1995.

[74] A. A. Van.Graaf, A.Mulder, P. Bruijn, M.S.M.Jetten, L. A.Robertson, J. G. Kuenen, anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process. *Applied and Environmental Microbiology* 61[4], pp 1246-1251, 1995.

: