

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

*Dénitrification des eaux par des bactéries immobilisées sur
différents supports*

Présenté par : M^{me} LOUNES Farida

M^{lle} HEDJAR Lydia

Soutenues devant le Jury composé de :

Mr	KADOUCHE	Slimane	MCA	UMMTO	PRESIDENT
Mlle	ALI	Oumessaad	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
Mlle	CHEIKH	Assira	MCB	UMMTO	PROMOTRICE

2019 - 2020

Dédicace

*J'ai l'honneur de dédier ce travail :
A mes très chers parents qui m'ont
Toujours soutenu, et font de leurs mieux pour que je sois
meilleur.*



*À mes chères sœurs Ferroudja et Karima
Je vous aime de tout mon cœur
Je vous souhaite une vie pleine de joie, de bonheur et de réussite dans
votre vie.*

*Et leurs maris respectivement mouloud et Farid que mes neveux
À mes frères Amar ; Saïd ; Hacem et Karim, en témoignage de mon
amour, je vous souhaite la bonne santé.*

*À celui qui fait tout ce qui est à son pouvoir pour mon bonheur
À toute ma famille.*

*A tous mes oncles et tantes, cousins et cousines, en générale les deux
familles Hedjar et Deghal*

*À mes amies :
Thiziri, Nadjia, Ferroudja et Kahina
À tous ceux qui me sont chers...
A mon binômes : Farida et sa famille.*

À la promotion Chimie d'environnement 2020

L. HEDJAR ...



Remerciements

Tout d'abord nous remercions le bon dieu de nous avoir donnée le courage et la patience de réaliser ce travail.

*Nous tenons à adresser nos vifs remerciements à notre promotrice **M^{lle} A.CHEIKH** pour son entière disponibilité, son aide, les conseils et les connaissances qu'elle n'a cessé de nous prodiguer le long de notre travail. Je tiens également à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de mémoire et plus particulièrement **M^{rs} S.Kadouche** et **M^{lle} O.Ali**.*

Nous tenons aussi à remercier tous ceux qui travaillent dans la bibliothèque centrale de l'université mouloud mammeri, qui nous ont accueillies Chaleureusement.

Sans oublier les enseignants qui ont contribué à notre formation, du Primaire à l'université. En particulier les enseignants du département de Chimie de l'Environnement.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales origines des NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ dans l'environnement	04
Tableau 2 : Teneurs en nitrates et activités ou occupation du sol.....	05
Tableau 3 : Genres de bactéries de boue activée qui présentent des espèces dénitrifiantes	22
Tableau 4 : Evaluation et comparaison des procédés de traitement des eaux.....	26
Tableau 5 : Immobilisation de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> sur divers supports minéraux.....	28
Tableau 6 : Paramètres caractéristiques des expériences menées avec un réacteur à lit fluidisé	30
Tableau 7 : Concentration des nitrates et nitrites après expériences	32

Liste des figures

Figure 1 : Le cycle de l'azote 03

Figure 2: Schéma représentant la relation entre les divers composés azotés et les risques qui résultent de leur présence 06

Figure 3: Eutrophisation d'un lac 07

Figure 4 : Individus de grande dimension d'Ulva armoricana, en suspension dans l'eau 08

Figure 5 : Evolution saisonnière typique d'une marée verte à ulves sur la plage de Saint-Efflam (Côtes d'Armor)..... 09

Figure 6 : Mécanisme proposé pour la réduction des nitrates par l'hydrogène..... 18

Figure 7 : Gains d'électrons et degré d'oxydation des différents éléments azotés au cours des différentes étapes de la dénitrification..... 20

Figure 8 : Couplage échange ionique et dénitrification biologique 27

Figure 9 : Evolution à l'intérieure du réacteur à lit fixe des concentrations en azote sous forme nitrate (○) et sous forme nitrite (●)..... 29

Figure 10 : Colonne de dénitrification remplie de drèche comme support biologique..... 31

Figure 11 : Profile des concentrations des ions nitrates et nitrites à différents TRH..... 33

Figure 12 : Variation du profil de concentration des nitrates en fonction de la hauteur de la colonne. 33

Figure 13 : Profile des concentrations des ions nitrates et nitrites à différents pH 34

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction	01

Chapitre I : Généralités sur les nitrates

I.1. Cycle d'azote	02
I.2. Nitrates	03
I.2.1. Propriétés physico-chimiques	03
I.2.2. Source de contamination	04
I.2.3. Origine des nitrates dans les eaux	04
I.2.4. Les effets des nitrates	05
I.2.4.1. Effets sur l'organisme et risques sanitaires	05
I.2.4.2. Effet sur l'environnement	06
I.2.4.2.1. Eutrophisation	06
I.2.4.2.2. Marées vertes	07
I.3. Les nitrates en Algérie	09
I.4. Règlementations	11
I.4.1. OMS et UE	11
I.4.2. Réglementation algérienne	11

Chapitre II : Procédés d'éliminations des nitrates

II.1. Procédés physico-chimiques	13
II.1.1. Traitement par échange d'ions	13
II.1.2. Procédés membranaires	14
II.1.2.1. Osmose inverse	14
II.1.2.2. Électrodialyse	15
II.1.2.3. Nanofiltration	15

II.1.3. Autres techniques de traitement	16
II.1.3.1. Adsorption	16
II.1.3.2. Électrocoagulation	17
II.1.3.3. Electroréduction.....	17
II.1.3.4. Traitement par catalyse	18
II.1.3.5. Traitement par photocatalyse	18
II.2. Traitements biologiques	19
II.2.1. La dénitrification	20
II.2.1.1. La dénitrification autotrophe	21
II.2.1.2. La dénitrification hétérotrophe	21
II.2.2. Les facteurs influençant sur la dénitrification	23
II.2.2.1. Concentration des nitrates	23
II.2.2.2. L'oxygène dissous	23
II.2.2.3. La nature de la source de carbone	23
II.2.2.4. La température	24
II.2.2.5. Le pH	24
II.2.2.6. Le rapport C/N	25
II.2.2.7. Le rôle du potentiel d'oxydo-réduction	25
II.2.2.8. Le Temps de Rétention Hydraulique (TRH)	25
II.2.2.9. Substances toxiques	26
II.2.2.10. Le phosphate.....	26
II.3. Comparaison des différents procédés	26
II.4. Procédés de couplage.....	27
II.4.1. Couplage échange ionique et dénitrification biologique	27

Chapitre III : Etude d'articles

Article 1 : Dénitrification en continu à l'aide de microorganismes immobilisés sur des supports solides	28
Article 2 : Dénitrification des eaux souterraines en utilisant les drêches de brasserie comme support de biofiltre	31
Conclusion générale	35
Références bibliographique.....	36

Introduction

Aujourd'hui plus que jamais, la protection de la santé et le respect de l'environnement font parti des préoccupations de l'homme qui est confronté chaque jour à de nouveaux dangers. L'une de ses inquiétudes vient des nitrates.

Les eaux souterraines destinées à l'alimentation humaine sont souvent sujet à d'innombrables sortes de pollution chimique. L'une des principales pollutions des eaux souterraines par les produits diffus, d'origine notamment agricole, est la pollution par les nitrates. Cette dernière est en augmentation continue ces dernières années. De plus, les nitrates étant très solubles dans l'eau et l'excès non absorbé par les plantes rejoint la nappe phréatique.

L'élimination des nitrates est devenue possible, grâce aux différentes techniques à la fois physico-chimiques et biologiques. L'élimination biologique des nitrates est l'un des moyens les plus économiques et les plus efficaces. (Werner, 1991).

La dénitrification biologique permet l'élimination des nitrates par leur réduction en azote gazeux. Lors de la dénitrification au sens strict (respiration des nitrates, ou réduction véritable) le nitrate joue le rôle d'accepteur d'électron dans l'oxydation de composés oxydables sous des conditions anoxiques. Le produit ultime de la réduction est l'azote gazeux.

L'objectif de ce travail est l'étude de la dénitrification biologique sur lit fixe. Elle portera sur la détermination des paramètres les plus influant sur de ce procédé.

Le travail est présenté sous forme d'un mémoire qui est composé de trois parties :

La première partie est une étude bibliographique en donnant des généralités sur les nitrates, leurs sources de contamination ainsi que l'effet de leur présence en quantité importante dans les eaux (eau potable ou milieu récepteur)

La deuxième portera sur les différentes techniques qui sont appliquées pour réduire voir éliminer les nitrates dans les eaux. On détaillera plus spécialement la dénitrification biologique.

La troisième sera consacrée à l'étude d'articles portant sur la dénitrification biologique sur lit fixe.

On finalisera notre mémoire par une conclusion générale qui présentera les points importants apportés par notre travail.

Chapitre I : Généralités sur les nitrates

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. L'ensemble des réactions biologiques de croissance requiert la présence de cet élément. La forme azotée la plus abondante et la plus stable (N_2), représentant 78 % de l'atmosphère terrestre (Martin, 1979). En effet il constitue entre 16 et 23 % de protéines cellulaires et environ 12 % des acides nucléiques (Patureau, 1995).

Dans l'eau, l'azote se trouve en solution sous forme combinée : nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), azote ammoniacal (NH_3 , NH_4^+) et azote organique.

I.1. Cycle d'azote

On appelle cycle de l'azote les diverses transformations que subit ce dernier dans la biosphère (figure1). La plupart d'entre elles sont d'origine microbienne et leur importance agronomique est considérable car elles régissent le bilan de l'azote du sol et la mise en disposition de la plante des formes minérales seule utilisables (Henin, 1981). Pour une circulation effective des nutriments dans le cycle de l'azote, chaque composant du cycle doit servir comme récepteur et comme source (Van Diest, 1994).

L'azote est présent à différents degrés d'oxydation dans la nature, et le va-et-vient entre les formes les plus oxydées et les plus réduites est appelé couramment le cycle de l'azote.

NO_3^-	+5	nitrate
NO_2^-	+3	nitrite
NO	+2	oxyde nitrique
N_2O	+1	oxyde nitreux
N_2	0	diazote
NH_3 (NH_4^+)	-3	ammoniac/ammonium

Formes inorganiques du cycle de l'azote et leur degré d'oxydation.

L'azote est soumis à des cycles d'assimilation, minéralisation, oxydation et réduction qui sont le fait d'organismes animaux et végétaux, ainsi que des microorganismes (Heathwaite, 1993). Les principales étapes du cycle de l'azote sont : la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification (figure 1).

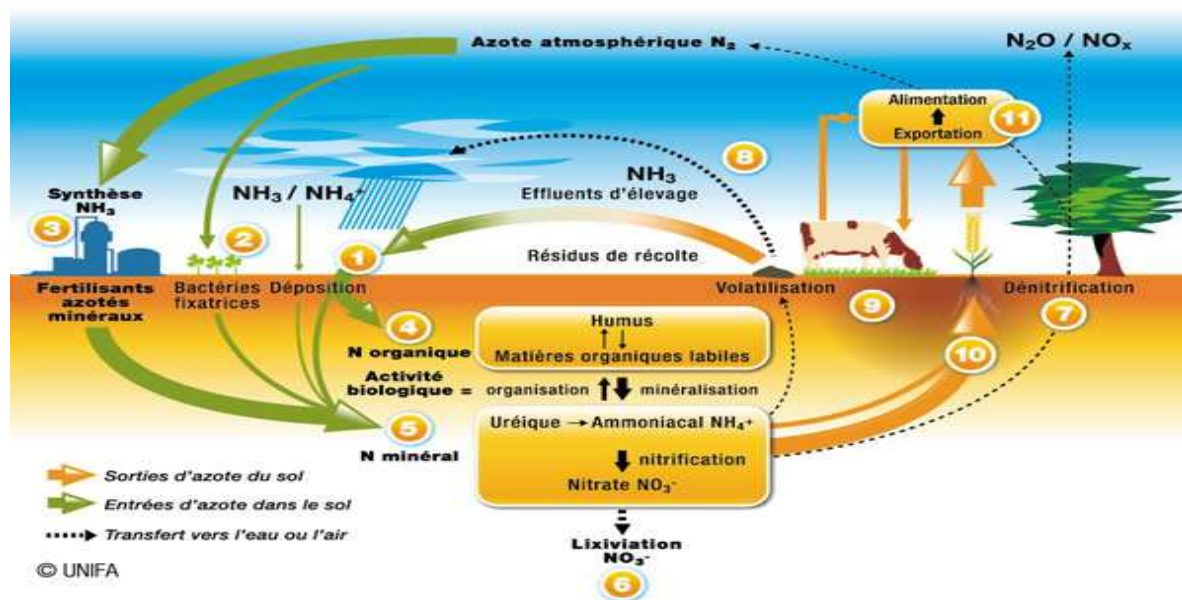


Figure 1 : Le cycle de l'azote

I.2. Nitrates:

I.2.1. Propriétés physico-chimiques:

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est NO_3^- . Sa masse moléculaire est de 62g/Mol. L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N-NO_3^- . Ainsi un gramme d'ion NO_3^- correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique (Santé Canada, 1992).

Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau ; ils migrent donc aisément dans la nappe phréatique lorsque les niveaux excèdent ce que les plantes peuvent utiliser. Ils sont très utilisés comme engrais minéraux et on les trouve également dans les explosifs, comme agents oxydants dans l'industrie chimique et comme agents de conservation (Adam, 1980).

I.2.2. Source de contamination

En raison de la stabilité de l'ion nitrate, la plupart des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en nitrates, donc elles sont des sources potentielles de ce dernier. Dans l'eau, ces substances peuvent provenir de la décomposition de matières végétales ou animales, d'engrais utilisés en agriculture, du fumier, d'eaux usées domestiques et industrielles et des précipitations ou de formations géologiques renfermant des composés azotés solubles (Adam, 1980 ; Egboka, 1984).

I.2.3. Origine des nitrates dans les eaux

Les nitrates existent dans les eaux à l'état naturel en absence de pollution. Leur concentration, alors, n'excède en général pas 3 mg/l à 5 mg/l dans les eaux superficielles et quelques mg/l dans les eaux souterraines.

Les teneurs en nitrates sont en augmentation ces dernières années. La progression dans les eaux souterraines est couramment de 0,5 à 1 mg/l/an et peut atteindre 2 mg voire plus. Une situation voisine se rencontre dans les eaux superficielles. L'augmentation des teneurs des composés azotés traduit une pollution de la ressource liée aux activités humaines (tableau 1) et en particulier aux activités de surfaces (tableau 2).

Tableau 1 : Principales origines des NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ dans l'environnement (M.O. Ratel, 1992).

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

- D'origine diffuse : entraînement des nitrates provenant des engrais minéraux ou organiques non utilisé par les plantes.

- D'origine ponctuelle : rejets d'eaux usées domestiques, agricoles ou industrielles.

Tableau 2 : Teneurs en nitrates et activités ou occupation du sol (M.O. Ratel, 1992)

Teneurs	Activités et occupation des sols
Très élevées et croissantes	Occupation urbaine et industrielle dense et/ou agriculture intensive.
Moyennes	Agriculture traditionnelle moyennement intensive, habitat rural dispersé
Faibles	Forêt et zone d'élevage intensif avec des prairies permanente peu fertilisées

I.2.4. Les effets des nitrates

La présence d'ion nitrate dans les eaux engendre deux principaux impacts (Casellas, 2002) :

1. Impact sanitaire en étant une cause potentielle de méthémoglobinémie et source de nitrosamines.
2. Impact écologique en contribuant aux phénomènes d'eutrophisation.

I.2.4.1. Effets sur l'organisme et risques sanitaires

- **La méthémoglobinémie**

L'hémoglobine assure le transport de l'oxygène dans l'organisme grâce à la présence de fer dans la molécule, à condition que celui-ci soit à l'état bivalent (fer ferreux). Dans ce cas, l'hémoglobine au contact de l'oxygène donne à l'oxyhémoglobine qui assure, en quelque sorte la livraison d'oxygène aux divers tissus de l'organisme. Les nitrites résultant de la réduction des nitrates oxydent le fer ferreux (Fe^{2+}) présent dans l'hémoglobine en fer ferrique (Fe^{3+}). Le nitrite est alors absorbé dans le sang et l'hémoglobine est convertie en méthémoglobine (MetHb) qui ne peut pas transporter l'oxygène (white et al, 1973).

- **Pouvoir cancérigène**

La toxicité des nitrates est due à leur réduction en nitrites, car des concentrations élevées de nitrates liés aux problèmes gastriques (faible acidité du pH de l'estomac) peuvent causer la prolifération des bactéries réduisant les nitrates en nitrite.

Le nitrite est facilement absorbé dans l'estomac et peut réagir avec les composés nitrosables, comme les amides et les amines pour former des nitrosamines. Ces composés de N-nitrosés sont de puissants cancérigènes chez l'animal (Hathcock, 1982 ; Self, 1992).

Chez l'homme, de nombreuses études ont recherché d'éventuelles corrélations entre le taux de nitrates dans l'eau de boisson et la survenue de cancer, digestifs essentiellement. Leurs résultats ne permettent pas de conclusions définitives (Scholtes, 1991).

Les relations entre ces divers composés azotés et les risques qui résultent de leur présence sont présentées dans la figure 4.

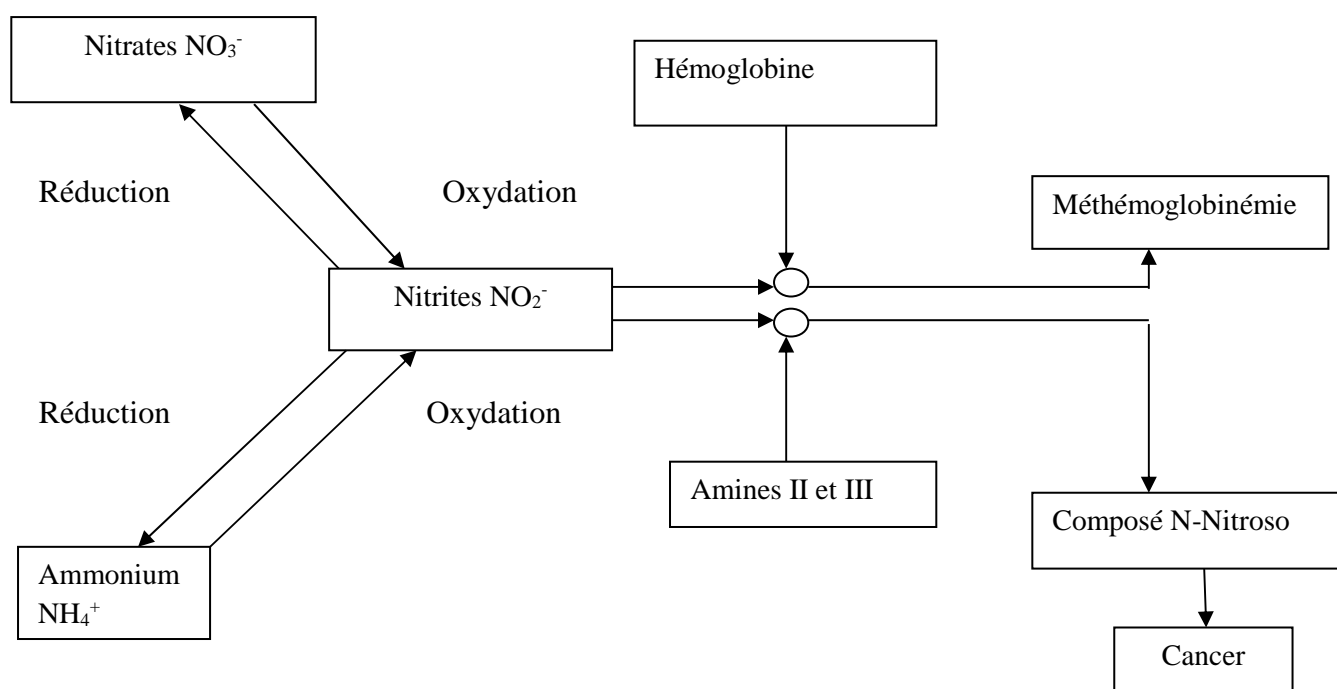


Figure 2: Schéma représentant la relation entre les divers composés azotés et les risques qui résultent de leur présence

I.2.4.2. Effet sur l'environnement :

L'effet principal des nitrates sur l'environnement consiste à favoriser la croissance végétale. Cet impact, qui peut apparaître bénéfique dans un premier temps, s'avère désastreux pour les écosystèmes aquatiques lorsque la prolifération végétale est poussée à l'excès. Il ya l'apparition du phénomène d'eutrophisation. (Danas, 2007).

I.2.4.2.1. Eutrophisation :

L'eutrophisation est décrite comme la dégradation particulière de la qualité des eaux calmes telles 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. Les nitrates en excès dans l'eau sont une des causes, avec les phosphates, de l'eutrophisation des milieux aquatiques (Jacques Capblancq et al.2002). Ce phénomène se manifeste par une prolifération massive de

plantes et d'algues, qui réduisent la teneur en oxygène dans l'eau, parfois jusqu'à une teneur létale. L'eutrophisation devient un vrai problème dans la région des grands lacs en Amérique du nord, en Europe, en Mexique, dans la Nouvelle Zélande, au Maroc et dans d'autres pays. Les lacs sont devenus :

- verts et nauséabonds : Dégagement de H_2S , NH_3 , et du CH_4 néfastes pour les espèces vivantes, dû au développement des bactéries anaérobies,
- invivables pour les poissons à cause de la prolifération parfois massive des cyanobactéries - malsains en tant qu'eau potable,
- La turbidité du milieu accentue de façon considérable l'appauvrissement en oxygène en empêchant la photosynthèse de s'effectuer et provoquant ainsi l'asphyxie de la faune et de la flore aquatique.
- inimaginables comme lieux de délasserment d'où la diminution de la fréquentation des touristes, (Idrissi, 2006).



Figure 3: Eutrophisation d'un lac

I.2.4.2.2. 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 *Ulve*, au printemps et en été. Ces algues s'accumulent ainsi sur l'estran en quantité très importante. Plusieurs régions du globe ont été touchées par ce phénomène on peut citer la lagune de Venise avec 500 000 t d'ulves sur 500 km² en 1987. En France les neufs dixièmes des tonnages d'ulves ramassées chaque année proviennent de Bretagne (Sades, 24). L'azote est l'élément limitant à la croissance algale en fin de printemps et en été.

L'augmentation des rejets de nitrates provoque une prolifération d'ulves. Ce problème concerne la Bretagne où le lessivage important des terres agricoles conduisait à une arrivée sur le littoral d'eau riche en nitrates, au moment où la demande des ulves en croissance était maximale. L'hydrodynamisme et les conditions météorologiques jouent un rôle important dans la prolifération et l'échouage de ces algues (énergie des vagues, vent, courants...). Le genre *Ulva* présente une grande plasticité ainsi qu'un rapport surface/volume favorable qui augmente les échanges avec le milieu. Ainsi il peut extraire du milieu et stocker des réserves des températures allant jusqu'à -5°C . Ainsi l'ulve peut passer l'hiver et reprendre ensuite sa croissance lorsque les conditions redeviennent plus favorables.

Parmi les conséquences d'ulves on peut citer :

- Algues échouées sur l'estran : les ulves décomposées sur l'estran constituent une réserve importante d'azote et de phosphore sous forme organique. Ces stocks nutritifs sont libérés progressivement dans l'eau et ils peuvent être alors réutilisés. Il faut également mentionner la libération dans l'atmosphère de composés polluants tels que (H_2S).
- Impact sur la faune : lorsque les ulves viennent se plaquer contre les mollusques (huîtres, moules...) elles diminuent le renouvellement de l'eau et l'apport en nourriture. Les poissons plats proches de la plage subissent aussi les conséquences de ces marées vertes.
- Conséquences économiques : tout d'abord, le ramassage des algues à un coût relativement important, en ce qui concerne la Bretagne, le ramassage coûte entre 300 000 et 600 000 € par an. De plus les algues ont un impact défavorable sur le tourisme. Les élevages en milieu marin subissent de gros dommages eux aussi. (Mammeri,2003)



Figure 4 : Individus de grande dimension d'*Ulva armoricana*, en suspension dans l'eau



Figure 5 : Evolution saisonnière typique d'une marée verte à ulves sur la plage de Saint-Efflam (Côtes d'Armor). Démarrage printanier (en haut à gauche), apogée en juillet (en haut à droite), dessèchement et putréfaction estivale des dépôts de haut de plage (en bas à gauche), ramassage estival par les pouvoirs publics (en bas à droite) (Alain Ménesguen, 2003)

I.3. Les nitrates en Algérie : (Rapport du Secrétariat d'Etat d'Environnement, 1999 ; Ministère de l'Environnement Algérien, 2003).

Une étude récente réalisée par l'Agence Nationale des Ressources Hydriques (ANRH) et l'université de Blida montre que dans la wilaya de Blida, la procédure de contamination des eaux a atteint un niveau critique. Les concentrations en nitrates ont été mesurées pendant une période (1990-1993), ce qui a permis de déterminer les zones les plus touchées dans la région d'étude :

- La zone du haut Cheliff s'est avérée durant la période considérée la plus touchée avec des teneurs allant jusqu'à 270mg/l.

- La zone de Mitidja a fait l'objet d'un suivi de 1985-1993 lequel a montré que les parties est et centre de la Mitidja présentaient des teneurs notables en nitrate notamment dans la région de Réghaia pour atteindre en 1993 une valeur de 200mg/l. La partie ouest de la Mitidja ne présente quand à elle pratiquement aucun signe de pollution par les nitrates.
- En 1990, l'ANRH a mené une campagne de mesure de la pollution de la nappe de Sidi Bel Abbes. Les eaux souterraines captées par des puits présentaient des teneurs en nitrate variant de 60 à 196 mg/l. Les plus faibles mesures correspondaient à des zones de faible perméabilité des formations géologiques.
- Dans les trois cas cités ci-dessus, seuls quelques rares cas de mort de nourrissons par méthémoglobinémie ont été rapportés par les services d'hématologie.
- L'ANRH a également procédé en 1990 à la détermination des teneurs en nitrate au niveau de quelques barrages du nord algérien (Kheddara, Ghrib, Hamiz, Bouroumi et Derdeur) ainsi que certains oueds alimentant ces barrages (Harbil, Kheddara et Issar). Il a été observé que les plus fortes teneurs apparaissent en saison chaude (étiage) et pouvaient atteindre 56mg/l, mais restaient globalement inférieures à la norme de l'OMS (50mg/l). Un risque d'eutrophisation des plans d'eaux a été rapporté.
- Une étude réalisée en 1992 montre que dans une région du pays dont l'écosystème est différent, le problème est le même. En effet, il a été mesuré dans la région de l'Oued des teneurs dépassant les 150mg/l.
- La pollution en nitrates représente un sérieux problème pour l'environnement à cause des rejets déversés dans les rivières et de l'utilisation excessive des engrais en agriculture. Le degré de pollution varie d'une zone à l'autre avec des teneurs qui dépassent parfois celles que préconise l'OMS. L'état actuel de pollution des nappes souterraines est le reflet et des substances nitratées infiltrées quelques années auparavant. l'importance du temps de transfert dépendant de la profondeur de la nappe aquifère et de la structure de la roche. Les quantités d'engrais azotés employées n'ont guère diminué, voire ont augmenté– malgré la sensibilisation des agriculteurs –parce que les surfaces de terres dévolues aux labours ont progressé. (Derradji, Bousnoubra, Kherici, et *al.*, 2007).

I.4. Règlementations

I.4.1. OMS et UE

En fonction des risques étudiés en 1962, l'organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé une Dose Journalière Admissible (DJA) pour l'ingestion de nitrates à 3,65 mg/kg de masse corporelle (0,83 mg-N/L), ce qui correspond à 255 mg de nitrates par jour pour un adulte de 70 kg (OMS, 1962). Il demeure, cependant, important de vérifier les concentrations en nitrates présentes dans les sources d'eau potable, qui ne doivent pas dépasser la concentration maximale admissible (CMA) fixée à 50 mg/L (équivalent à 11,3 mg-N/L) pour les nitrates et à 3 mg/L (équivalent à 0,9 mg-N/L) pour les nitrites (EEC, 1980).

La directive européenne 91/676/CEE dite « Nitrates » a pour objectif de réduire la pollution des eaux par les nitrates d'origine agricole. En France, par exemple, elle se traduit par la définition de territoires (les zones vulnérables), où sont imposées des pratiques agricoles particulières pour limiter les risques de pollution (le programme d'action). Ces zones vulnérables et ce programme d'action font régulièrement l'objet d'actualisations.

Une zone vulnérable est une partie du territoire où la pollution des eaux par le rejet direct ou indirect de nitrates d'origine agricole et d'autres composés azotés susceptibles de se transformer en nitrates, menace à court terme la qualité des milieux aquatiques et plus particulièrement l'alimentation en eau potable. Pour le bassin Adour Garonne, une nouvelle révision du zonage a été adoptée le 21 décembre 2018.

Sur ces zones vulnérables aux pollutions par les nitrates d'origine agricole, des programmes d'actions sont définis et rendus obligatoires. La mise en œuvre de cette directive en France a donné lieu depuis 1996 à 6 générations de programmes d'action. Le programme d'action « Nitrates » est constitué :

- d'un programme d'actions national, qui contient huit mesures obligatoires sur l'ensemble des zones vulnérables françaises ;
- de programmes d'actions régionaux qui, de manière proportionnée et adaptée à chaque territoire, renforcent certaines mesures du programme d'actions national et fixent des actions supplémentaires nécessaires à l'atteinte des objectifs de qualité des eaux vis-à-vis de la pollution par les nitrates.

I.4.2. Réglementation algérienne

D'après la réglementation algérienne (JORA, 2011) et les normes européennes (N.E, 1998), il est recommandé pour le cas des nitrates, une valeur maximale de 50 mg/l dans une eau destinée à la consommation.

Chapitre II : Procédés d'éliminations des nitrates.

Les différents problèmes causés par les nitrates, en plus que tous les sels de ces derniers sont très solubles dans l'eau, ont amené les chercheurs à effectuer des recherches concernant la lutte contre la pollution de ces eaux. Il est possible d'utiliser et de combiner certaines techniques pour que les eaux usées domestique, urbaines ou industrielles, ne soient déversées dans le milieu naturel qu'après avoir subi des traitements réduisant la pollution dans des limites acceptables, respectant les exigences biologiques du règne animal, du règne végétal et au-dessus de tout du genre humain.

Les normes européennes réglementent la qualité des eaux destinées à la consommation humaine depuis 1980 (directive 80/778/CEE). Depuis, ces normes ont évolué plusieurs fois pour tenir compte de nouveaux polluants, la directive 91/676/CEE du 31/12/1991 s'intéresse en particulier à la pollution des eaux par les ions azotés (nitrate, nitrite, ammonium).

Différents procédés de dénitrification permettent de respecter ces normes lorsque l'approvisionnement en eau pour la production d'eau potable contient des teneurs trop élevées en nitrates. Et pour limiter les apports de ces derniers dans les eaux, il paraît intéressant de faire une rapide synthèse des connaissances actuelles en ce qui concerne les principaux procédés d'élimination des nitrates dans les eaux. Actuellement ils sont classés en deux catégories :

- Les procédés physico-chimiques qui permettent de transformer les nitrates en ions non toxiques ;
- Les procédés biologiques, par dénitrification biologique (transformation de l'ion nitrate en azote gazeux) que nous allons détailler plus particulièrement

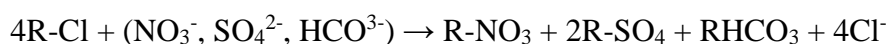
II.1. Procédés physico-chimiques

II.1.1. Traitement par échange d'ions :

Il s'agit d'un procédé physico-chimique où l'on utilise des résines échangeuses d'ions. Les résines échangeuses d'ions sont des produits synthétiques possédant des fonctions chimiques actives capables, sous certaines conditions, d'échanger certains ions contre d'autres. On distingue les résines cationiques, échangeurs d'ions électropositifs (cations) et les résines anioniques, échangeurs d'ions électronégatifs (anions).

Dans le cas de l'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anionique (échangeurs d'anions). Comme la plupart des échangeurs, ces résines se présentent sous forme de billes de diamètre compris entre 0,4 et 0,8 mm, Ce sont des polymères de composés aromatiques comprenant des groupes ionisés de type basique.

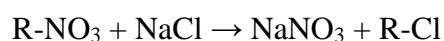
Pour l'enlèvement des nitrates, ces derniers sont remplacés par des anions grâce à une résine échangeuse d'anion. Le principe de cette technique repose sur l'échange des ions nitrates et d'autres anions présents dans l'eau avec les ions chlorures contenus dans une résine (M.O. Ratel, 2002) selon la réaction suivante :



L'ordre d'affinité entre les différents anions varie avec les caractéristiques des résines, car il existe des résines plus ou moins sélectives aux nitrates. En général l'ordre est le suivant :

du plus retenu au moins retenu $SO_4^{2-} > NO_3^- > HCO_3^-$

Après saturation, les résines doivent être régénérées selon l'équation suivante :



Par cette méthode, les nitrates sont donc déplacés mais pas éliminés et forment des saumures qui nécessitent par la suite un traitement. Pour l'instant, ces saumures sont soit :

- ❖ Rejetées dans une station d'épuration d'eaux usées
- ❖ Délivrées à une industrie de fabrication d'engrais azotés
- ❖ Mélangées à une eau brute avec un certain débit permettant d'obtenir une eau à une charge inférieure à 25 mg/l en nitrates.

II.1.2. Procédés membranaires

Le procédé par membranes est le procédé qui fournit la meilleure qualité d'eau en éliminant aussi tous les autres polluants, mais son coût actuellement élevé n'est pas adapté aux petites unités

C'est un procédé physique de traitement par le fait de passer l'eau à traiter à travers une membrane poreuse qui arrête le passage de toute molécule dont la taille est supérieure à la taille de ses pores.

II.1.2.1. Osmose inverse

Il s'agit d'une technique membranaire faisant intervenir une pression supérieure à la pression osmotique de l'eau riche en nitrates, à travers une membrane semi-perméable. Cette pression est appliquée de la solution la plus concentrée vers la solution la moins concentrée en ions à éliminer. Les systèmes de traitement par osmose inverse nécessitent le plus souvent une filtration préalable pour retirer les particules et, dans bien des cas, d'autres étapes de prétraitement, par exemple l'ajout d'agents prévenant l'entartrage, la préchloration ou la prédéchloration et l'adoucissement. Les étapes de post-traitement comprennent habituellement l'ajustement du pH, l'ajout d'inhibiteurs de la corrosion ainsi que la désinfection (Santé Canada, 2013).

Le rendement d'enlèvement des nitrates peut varier de 85 à 95%, selon la concentration en soluté et la pression appliquée (entre 30 et 60 bars). La membrane d'osmose inverse est non sélective et est fabriquée en polyamide ou en acétate de cellulose.

L'osmose inverse est très utilisée pour le dessalement d'eau de mer ou d'eau saumâtre, et pour la production d'eau ultra-pure (industrie électronique, médicale, nucléaire). Elle est également appliquée par l'industrie alimentaire pour concentrer des produits alimentaires ou désalcooliser des boissons mais reste limitée pour la dénitratisation. (Bougherara, 2006).

Cette technique présente plusieurs inconvénients, parmi lesquels :

- le rejet est trop concentré,
- le traitement est non spécifique
- la nécessité de faire un prétraitement pour éviter le colmatage et la détérioration de la membrane à cause des MES et des variations de pH.
- L'osmose inverse coûte plus cher que l'échange d'ions et elle demeure donc limitée malgré le fait qu'elle soit assez développée et utilisée pour le dessalement de l'eau de mer.

II.1.2.2. Électrodialyse

Le principe de l'électrodialyse se base sur le passage des ions à travers un empilage de membranes semi-perméables et sélectives de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée sous l'effet d'un courant continu appliqué entre les électrodes d'une cellule. Les membranes destinées à l'enlèvement des nitrates sont à base de benzyl-4-pyridinium.

Dépendamment des sulfates, les rendements d'élimination des nitrates enregistrés pour cette technique varient entre 40 et 60% (Lavigne, 1993).

La principale application de l'électrodialyse est le dessalement des eaux saumâtres (taux de salinité aux environs de 5000 ppm). Au-dessus ce taux, on utilise plutôt l'osmose inverse. Elle est également utilisée pour la production de saumure à partir d'eau de mer. Une autre application importante est la déminéralisation du lactosérum (N.Wehe, 2009). Les limites d'utilisation et avantages sont les mêmes que pour l'osmose inverse.

II.1.2.3. Nanofiltration

La nanofiltration est une technique membranaire relativement récente qui couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, dans la famille des procédés membranaires sous pression. Elle est basée sur l'utilisation d'une membrane à pores nanométriques (< 2 nm) porteuse de charges ioniques superficielles. La membrane peut être composée d'un matériau organique ou minéral. La nanofiltration permet de retenir les molécules de masses moléculaires allant de 200 à 2000 g/mol par effet physique et les ions par effet électrostatique. Elle est utilisée principalement dans le domaine de la pharmacie, pour la séparation de petites molécules à forte valeur ajoutée (antibiotiques), et pour le fractionnement d'acides-amino.

Au stade des recherches, la nanofiltration a été étudiée pour éliminer les nitrates dans les eaux potables. Garcia et Paugam (2003) ont montré qu'il y a un effet marqué de la concentration des sels sur la rétention des nitrates. Un effet d'écran est à l'origine de la diminution de la rétention des nitrates quand la concentration en sel augmente. En fait, la charge totale de la membrane (initialement chargée négativement) diminue suite à l'interaction avec les cations de la solution. Selon les membranes utilisées et les conditions opératoires, les taux de rétention des nitrates vont de 10 à 90%. La présence dans l'eau d'autres ions que les nitrates influe fortement sur leur rétention.

Garcia et coll 2006. ont étudié l'influence de divers ions dans la solution de nitrates, et ont montré que la présence des ions sulfates divalents provoque une diminution de la rétention des nitrates. Cet effet est dû à la forte rétention des sulfates à cause de leur taille et des répulsions électrostatiques (la membrane étant chargée négativement), les nitrates traversant alors la membrane pour assurer l'électro-neutralité du perméat.

II.1.3. Autres techniques de traitement

D'autres techniques de traitement sont aussi efficaces pour l'élimination des nitrates des eaux potables mais demeurent pour l'instant au stade expérimental. Parmi ces nouvelles techniques figurent les suivantes :

II.1.3.1. Adsorption

Les adsorbants les plus cités dans la littérature pour l'élimination des nitrates sont les à base de carbone, suivi par les argiles (Mena-Duran et al., 2007), les hydrotalcites (LDH) et les zéolites. Il s'est avéré que la modification des surfaces des adsorbants à base de carbone tels que les fibres de carbone améliore leur capacité d'adsorption des nitrates pouvant atteindre 2,03 mmol/g (Afkhami et al., 2007).

Des observations similaires ont été réalisées pour le charbon actif granulaire dont la capacité d'adsorption est de l'ordre de 10,2 mg/g en comparaison à celle trouvée (1,7 mg/g) sans traitement au chlorure de zinc (Bhatnagar et al., 2008).

Prises à l'état naturel, la bentonite provenant de Queensland et la kaolinite ne s'avèrent pas être efficaces pour l'élimination des nitrates (Xi et al., 2010). Ce n'est qu'en les traitant par un surfactant non fonctionnel, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) que les capacités d'enlèvement des nitrates de ces argiles modifiées ont nettement été améliorées. La bentonite modifiée permet d'enlever entre 12,83 et 14,76 mg NO₃⁻ par gramme d'argile organique.

D'autres auteurs ont étudié l'effet de la calcination des LDH à différentes températures (550, 650 et 850°C), ainsi que la nature et la concentration du cation divalent à partir duquel les LDH ont été préparées, sur leur capacité d'adsorption des nitrates (Hosni et Srasra, 2008; Socias-Viciano et al., 2008). L'inconvénient majeur des hydroxydes à doubles couches réside dans leur faible capacité de désorption et de régénération une fois que l'adsorption des nitrates a été complétée (Bhatnagar et Sillanpaa, 2011).

D'autres types d'adsorbants naturels issus des déchets agricoles comme la bagasse de la canne à sucre, les coquilles des amandes et des noix de coco, la pulpe de la betterave sucrière et les résidus de blé peuvent être employés pour l'élimination des nitrates présents dans les eaux usées (Bhatnager et Sillanpaa, 2011). Les déchets industriels tels que les cendres volantes, les boues rouges et les scories ont également été étudiés comme adsorbants pour l'élimination des nitrates.

II.1.3.2. Électrocoagulation

L'électrocoagulation est l'application du champ électrique au procédé de coagulation floculation. Cependant le coagulant est le produit de la réaction de l'oxydation du métal (aluminium ou fer) à l'anode d'une cellule électrochimique. Des potentiels de (20 à 80 volts) permettent de réduire la teneur en nitrates de 100-300 mg-N/L à 30 mg-N/L après 100 minutes (Koparal et Ögütveren, 2002).

L'anode, en métal de fer, s'oxyde selon la demi-réaction d'oxydation ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$), et à la cathode a lieu la réduction de l'eau ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$).

Dans la solution, les Fe^{2+} réagissent avec OH^- pour donner les hydroxydes ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ selon la réaction : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$. Avec l'oxygène dissous dans la solution, l'hydroxyde ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) devient un hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) insoluble, qui va coaguler les particules de nitrates.

II.1.3.3. Electroréduction :

Parmi les méthodes de traitement des nitrates, la voie électrochimique semble l'une des plus prometteuse, car elle produit deux gaz atmosphérique totalement inoffensifs, soit l'azote N_2 et l'oxygène O_2 . Cette technique fait l'objet d'un intérêt croissant de la part de nombreux chercheurs, et s'avère être un procédé simple, efficace et intéressant sur le plan économique et écologique pour éliminer les micropolluants organiques présents dans les eaux usées agricoles (Burton, Jaouen et Martinez, 2006).

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, la réduction électrochimique peut être plus ou moins complète et peut donner naissance à divers produits tels les nitrites, l'ammoniac ou l'azote gazeux.

En plus des deux gaz principaux formés, le processus d'électro réduction des nitrates génère des groupements hydroxyles, ce qui devrait faire accroître l'alcalinité du milieu réactionnel. (Bachagha-Talhi, 2009).

II.1.3.4. Traitement par catalyse

En 1989, Vorlop et collègue(1989)ont proposé l'hydrogénation catalytique des nitrates sur des catalyseurs bimétalliques à base de palladium, pour l'élimination des nitrates des eaux potables.

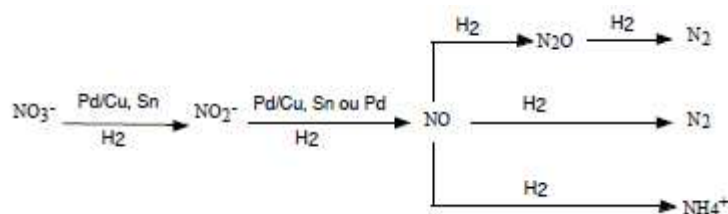


Figure 6 : Mécanisme proposé pour la réduction des nitrates par l'hydrogène

La Figure 6 montre le schéma réactionnel proposé avec les étapes élémentaires de la réaction. Les nitrates passent par plusieurs étapes impliquant les nitrites NO_2^- , NO , et N_2O en tant que produits intermédiaires pour être réduits en azote moléculaire. L'ammonium, produit indésirable, est formé par une réaction secondaire de l'hydrogène avec les NO adsorbés à la surface. Selon Prüsse (2001), la diminution de l'activité de la réduction des nitrites sur des catalyseurs bimétalliques et l'importante formation des nitrites durant la réduction des nitrates, lorsqu'on augmente le taux du métal promoteur servent comme arguments pour appuyer son modèle de surface du catalyseur. Pour avoir une sélectivité maximale vers l'azote, il faudrait avoir un taux modéré de sites bimétalliques et une taille moyenne des particules de palladium.

Dans ce cas, les nitrates sont réduits sur les sites bimétalliques, les nitrites formés désorbent pour se ré-adsorber sur les sites monométalliques de palladium où ils seront réduits en intermédiaires azotés et finalement en produits. Le recouvrement par les espèces azotées des sites monométalliques va être élevé, ainsi que la sélectivité vers l'azote (S. Horold et al., 1993)

II.1.3.5. Traitement par photocatalyse

Quant à l'élimination des nitrates par photocatalyse, selon N. Wehbe et al. (2009), les irradiations UV ont considérablement amélioré la réaction et ce en présence d'hydrogène et d'acide formique. La combinaison UV-acide formique a montré une activité lente mais a empêché la formation d'ammonium.

K. Doudrick et al. (2013) ont étudié la réduction des nitrates par photocatalyse en utilisant le dioxyde de titane et ont conclu que la photocatalyse n'est pas adaptée à l'eau potable mais serait appropriée pour le traitement des saumures chargées en nitrates comme celles issues de l'échange d'ion.

II.2. Traitements biologiques

Les traitements biologiques occupent une place prépondérante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates. (M.O. Ratel, 2002). Le principe de traitement biologique est le même que celui des milieux épurateurs naturels, où les polluants biodégradables sont employés comme éléments nutritifs et/ou source énergétique pour les organismes vivants tels que les bactéries et les plantes. (Burton, Jaouen et Martinez, 2006).

Les procédés biologiques de dépollution peuvent être classés selon :

- **La réaction biologique** : Par rapport à la présence ou l'absence d'oxygène, ils peuvent être aérobies, emphanoxiques en présence d'un oxydant qui remplace l'oxygène ou anaérobies en l'absence total d'oxygène.
- **La culture microbienne** : On distingue les procédés à *biomasse libre* où les cellules sont mobiles maintenues en suspension par agitation et les procédés à *biomasse fixée* où la biomasse est fixée sur des supports, eux-mêmes fixes ou mobiles.
- **L'homogénéité du milieu** : Le procédé peut être parfaitement homogène où les concentrations de biomasse et de substrats sont les mêmes en tout point du réacteur ou non homogène dans le cas où un gradient de concentration existe par exemple le long d'un réacteur.

Par combinaison de toutes ces caractéristiques, plusieurs types de réacteurs peuvent être conçus. On distingue ainsi par exemple :

- **Les réacteurs à boues activées** : cellules libres, milieu homogène et souvent aérobie ou anoxie. Ce type d'installation très répandu représente la majorité des installations de traitement des nitrates.
- **Les réacteurs à lit fixe** : cellules fixées constituant un biofilme sur les parois du réacteur ou sur un support immobile, milieu hétérogène et souvent anaérobie.
- **Les réacteurs à lit mobile** : cellules fixées sur des supports mobiles, milieux homogènes maintenus par agitation soit par un gaz (lit turbulé) soit par la recirculation du liquide (lit fluidisé).

Les procédés biologiques sont multiples et de conceptions variées, et du fait que notre travail va porter essentiellement sur la dénitrification biologique dans un réacteur à lit fixe, on s'étalera donc sur les notions indispensables concernant ce procédé.

II.2.1. La dénitrification

La dénitrification biologique est un processus respiratoire microbien qui fournit aux micro-organismes de l'énergie nécessaire à leur croissance. Pour cela certains micro-organismes convertissent le nitrate (NO_3^-) en azote gazeux (N_2) pour produire de l'énergie nécessaire à la croissance cellulaire. La plupart des microorganismes dénitrifiants sont facultatifs et utilisent donc préférentiellement l'oxygène comme accepteur final d'électrons dans la chaîne respiratoire. C'est pourquoi la dénitrification requiert des conditions anaérobies, ou plus exactement anoxie. (Kargi, 2000). Une concentration de 0,2 mg O_2 /l serait suffisante pour inhiber la dénitrification dans un procédé par boues activées traitant des eaux usées domestiques. (Metcalf et Eddy, 2003).

Le processus de dénitrification s'effectue en quatre étapes, au cours desquelles, l'atome d'azote lié à l'oxygène gagne progressivement des électrons, et passe du degré d'oxydation + 5 au degré d'oxydation 0 (Figure 7). Chacune de ces étapes est catalysée par une enzyme : la nitrate réductase, la nitrite réductase, l'oxyde nitrique réductase et l'oxyde nitreux réductase (J.Y. Park et Y.J. Yoo, 2009 ; B. Ovez et al, 2006 ; J. Pelmont, 2005).

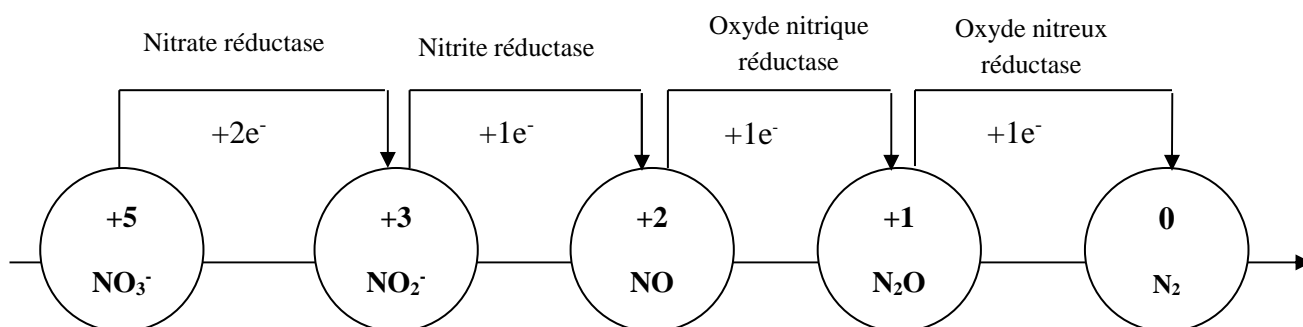


Figure 7 : Gains d'électrons et degré d'oxydation des différents éléments azotés au cours des différentes étapes de la dénitrification.

La réaction complète d'oxydo-réduction nécessite un donneur d'électrons. La nature du donneur d'électrons définit deux mécanismes de dénitrification associés à des métabolismes bactériens différents. Les bactéries hétérotrophes consomment les produits organiques pour en tirer l'énergie tandis que les bactéries autotrophes apportent cette énergie des matières inorganiques et du soufre parfois. De ce fait deux voies sont possibles : la dénitrification autotrophe et la dénitrification hétérotrophe

II.2.1.1. La dénitrification autotrophe :

La dénitrification autotrophe est un phénomène rencontré parfois, de manière spontanée, dans les eaux souterraines. Elle est quasiment absente dans les eaux de surfaces vue leur richesse en matière organique. Elle met en jeu des bactéries qui oxydent (Hashly & Leclerc, 1993) le soufre (ou composés soufrés comme la pyrite) c'est le cas de *Thiobacillus denitrificans* ; le fer (*Ferrobacillus ferroxidans*) ou l'hydrogène gazeux où la bactérie la plus connue est *Hydrogenomonas*.

Même si son utilisation est moins répandue, certaines usines de traitement à pleine échelle emploient la dénitrification autotrophe. Selon M.O. Ratel (2001) l'application d'un tel procédé en France est au stade pilote alors que Mateju et al. (1992) décrit le fonctionnement d'une usine de dénitrification autotrophe à Montferland (Pays Bas), à pleine échelle d'une capacité de 35 m³/h équipée d'un réacteur au soufre et au calcaire. L'usine permet de retirer plus de 90 % du nitrate d'une eau brute contenant 80 mg/L de nitrate.

II.2.1.2. La dénitrification hétérotrophe :

La dénitrification hétérotrophe est la réaction la plus utilisée dans les procédés biologiques mis en œuvre à l'échelle industrielle. Ce processus est connu depuis fort longtemps, Gayon et Dupetit en 1882, à la suite des travaux de Schonbein en 1868. La dénitrification s'effectue en **condition anoxique** (hors oxygène gazeux) sous l'action de bactéries hétérotrophes qui utilisent l'oxygène des nitrates pour oxyder un substrat carboné organique.

Il existe une vingtaine d'espèces de bactéries strictement dénitrifiantes. Généralement non sporulées, à Gram négatif et anaérobies facultatives, elles appartiennent notamment aux genres *Bacillus*, *Paracoccus* et *Pseudomonas* (*P. denitrificans*, *P. Stutzeri*, *B. Licheniformis*). Ces dernières peuvent oxyder un grand nombre de substrats carbonés. Le substrat carboné fournit à la fois l'énergie et le carbone nécessaire au métabolisme et aux synthèses cellulaires.

Pour un même nombre d'atomes de carbone, plus le substrat sera réduit, plus grand sera le nombre d'électrons libérés, et plus la chaîne sera courte, plus rapide sera sa dégradation.

Comme ces bactéries dénitrifiantes (*Bacillus*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, etc) ont une préférence pour l'oxygène libre, il est nécessaire que ce dernier soit absent pour que la dénitrification ait lieu. Une concentration de 0,2 mg O₂/L serait suffisante pour inhiber la dénitrification dans un procédé par boues activées traitant des eaux usées domestiques (Metcalf et Eddy, 2003, cité par Gerardi)

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

Le tableau n°III.1 représente les nombreux genres de bactéries qui contiennent des espèces dénitrifiantes. (Michael 2006)

Tableau 3 : Genres de bactéries de boue activée qui présentent des espèces dénitrifiantes (Michael, 2006).

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

En dénitrification des eaux potables, le substrat doit bien sûr ne présenter aucune toxicité. A titre d'exemple, le Ministère Chargé de la Santé en France a autorisé l'utilisation de l'éthanol et de l'acide acétique (M.O. Ratel, 2001).

II.2.2. Les facteurs influençant sur la dénitrification

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

- une source de nitrates sans laquelle 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. (F.Curie, 2006).

II.2.2.1. Concentration des nitrates

En générale, le nitrate est nécessaire pour la synthèse des enzymes surtout la nitrate réductase. Selon Bryan (1981), le nitrate affecte la production du nitrate réductase : sa présence déclenche la synthèse et sa concentration détermine la quantité d'enzymes synthétisée. La concentration des nitrates est d'ailleurs importante car elle joue sur la vitesse de la réaction de la dénitrification.

II.2.2.2. L'oxygène dissous

Les rendements de dénitrification sont affectés par la présence d'oxygène. En effet les bactéries dénitrifiantes n'utilisent le nitrate qu'en absence d'oxygène. Les étapes de la dénitrification sont graduellement inhibées lorsque la concentration en oxygène dissous augmente et c'est d'abord la réduction de l'oxyde nitreux ou protoxyde d'azote (N_2O) qui est affectée puis celle du nitrite et enfin celle du nitrate (Rittmann et Langeland 1985). Cependant, il existe quelques micro-organismes qui sont capable de dénitrifier en aérobiose.

II.2.2.3. La nature de la source de carbone

Le substrat carboné est l'un des facteurs de contrôle les plus importants pour la dénitrification hétérotrophe. En effet La disponibilité en carbone organique est essentiel à l'activité des bactéries dénitrifiantes car le substrat carboné fournit l'énergie nécessaire à leur métabolisme et constitue l'élément de base de leurs synthèses cellulaires.

Les faibles performances de dénitrification biologique, résultant en général d'une limitation des eaux usées en carbone bioassimilable. Le méthanol et l'acétate sont les principaux substrats carbonés synthétiques ayant été utilisés dans le domaine de la dénitrification des eaux résiduaires (Foglar et Briski, 2003 ; Isaacs et al. 1994 ; Louzeiro et al. 2002 ; Nyberg et al. 1992 ; Tam et al. 1992 a et b).

La nature du substrat utilisé peut influencer la cinétique de dénitrification. Ainsi, Moser-Engeler et al. [1998] soulignent que les vitesses de dénitrification en présence d'acétate, de propionate ou de butyrate sont quatre fois plus importantes que celles observées avec le méthanol ou l'éthanol.

II.2.2.4. La température

La dénitrification étant l'œuvre d'un grand nombre d'espèces bactériennes, les conditions optimales de température sont très variables et on rapporte dans la littérature des gammes de tolérance étendues de 5°C à plus de 75°C [Martin, 1979]. De 35 à 60°C la dénitrification augmente avec la température, avec essentiellement accumulation de protoxyde d'azote, alors qu'à des températures supérieures à 60°C, elle décroît [Knowles, 1982].

Aux basses températures, les vitesses de dénitrification sont faibles mais mesurables jusqu'à 3°C [Sutton et al. 1975]. La température agit aussi sur la dénitrification à travers son rôle dans la solubilité et la diffusion de l'oxygène.

II.2.2.5. Le pH

En général, le pH optimum se situe entre 7 et 8,5. Il varie toutefois selon les microorganismes et la concentration en nitrate et ces variations peuvent affecter les produits de la réaction. [Knowles, 1982]. A pH acide (pH<5), la réduction de l'azote est incomplète et il y a accumulation d'oxyde nitreux (N₂O) et l'oxyde nitrique (NO) [Knowles, 1982]. La réaction de dénitrification provoque une élévation du pH qui peut devenir inhibitrice aux alentours de pH 9. Il est donc nécessaire de réguler le pH par un acide au cours de tout procédé de dénitrification biologique. Cependant, les travaux de Gee et Kim [2004] montrent que la dénitrification est possible à pH 9,5 dans un réacteur SBR accumulant le nitrite.

II.2.2.6. Le rapport C/N

Quelle que soit la source de carbone utilisée, la détermination d'une concentration en carbone à fournir par rapport à la concentration en nitrate à éliminer (rapport C/N) est une étape préliminaire obligatoire à toute optimisation de traitement biologique par dénitrification.

Le rapport DCO/N pour une dénitrification complète est égal à 2,86 pour le nitrate et 1,71 pour le nitrite sans tenir compte de la croissance cellulaire. De nombreux auteurs [Skrinde et Bhagat, 1982 ; Nyberg et al. 1992 ; Tam et al. 1992 a et b] soulignent qu'indépendamment de la source de carbone utilisée, le rapport DCO/N doit être compris entre 3 et 6 pour avoir de bonnes performances de dénitrification biologique. Des études sur la dénitrification [Bernet et al, 1996] montrent que le rapport C/N minimal pour une réduction totale du nitrate en N₂ est de 3,4 et pour une dénitrification totale du nitrite est de 1,08.

II.2.2.7. Le rôle du potentiel d'oxydo-réduction

Les réactions de respiration ou de dénitrification étant composées d'une succession de réactions d'oxydo-réduction, le potentiel d'oxydo-réduction global et de chaque intermédiaire est un facteur important. La vitesse de dénitrification augmente lorsque le potentiel d'oxydo-réduction décroît [Lie et Wellander, 1994]. Kucera et al. [1983] ont montré que le nitrite et le protoxyde d'azote produits lors de la dénitrification ou ajouté au milieu, diminuaient le taux de réduction de nitrate en oxydant la chaîne respiratoire via les nitrites et l'oxyde nitreux réductases.

II.2.2.8. Le Temps de Rétention Hydraulique (TRH) :

L'un des facteurs influençant la dénitrification est la vitesse du fluide qui transporte les nitrates dans le système pour que les bactéries puissent le dégrader. Elle se traduit par le temps de rétention hydraulique (HRT). Un temps de rétention long et une concentration en carbone trop élevée favorisent la croissance des bactéries qui n'exécutent que la première phase de la dénitrification ce qui se traduit par une accumulation des ions nitrites.

Par contre, si le temps de rétention ou la concentration en carbone sont insuffisants, les nitrates seront réduits en nitrites lesquels seront rejetés à l'effluent (M. Martienssen et R. Schops, 1999). E. Klimiuket et D. Kulikowska (2006) constatent que le taux d'élimination des nitrates diminue avec l'augmentation du HRT.

II.2.2.9. Substances toxiques

Mis à part les influences de l'oxygène et du pH, d'autres corps ou composés inhibent la dénitrification ; selon leur composition : ils peuvent agir au niveau des enzymes comme inhibiteurs compétitifs qui empêchent leur régénération [Martin, 1979]. Parmi les substances toxiques pour la dénitrification, on peut citer :

- Les cyanures et le dinitrophénol qui inhibent la chaîne respiratoire des microorganismes.
- Les ions sulfures qui inhibent NOR et N₂OR.
- L'acétylène qui inhibe N₂OR.

II.2.2.10. Le phosphate

Les ions PO₄⁻ qui interviennent dans la transformation ATP → ADP, sont nécessaires à la croissance bactérienne. Ils apparaissent comme un facteur limitant de la croissance. Toutefois, de trop grandes valeurs de phosphate favorisent cette croissance aux dépens de la dénitrification. En effet, des études ont montré que la vitesse de la dénitrification atteint un maximum pour des valeurs comprises entre 0.45 et 0.55 mg/l de PO₄⁻. (Leprince & Richard, 1980).

II.3. Comparaison des différents procédés

Le Tableau 4 ci-dessous résume les principaux avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour l'élimination des nitrates de l'eau potable.

Tableau 4 : Evaluation et comparaison des procédés de traitement des eaux

Technique	Avantages	Inconvénients	Rendement
Procédés biologiques	Élimination totale des nitrates	<ul style="list-style-type: none"> – Risques bactériologiques – Mise en œuvre délicate 	80%
Procédés physicochimiques	Facilité de la mise en œuvre	<ul style="list-style-type: none"> – Formation des saumures – Traitement non spécifique – -Coût élevé 	45%

On voit que chaque procédé présente des difficultés soit sur le plan technique, soit sur le plan économique. Le coût de l'élimination des nitrates est à l'heure actuelle assez élevé.

II.4. Procédés de couplage :

Les procédés classiques de dénitrification de l'eau tel que l'osmose inverse ou l'échange d'ions qui sont appliquées pour la potabilité de l'eau ne sont pas efficaces pour l'élimination des ions nitrates de l'eau. Par conséquent, pour supprimer l'ion nitrate, un procédé complémentaire est nécessaire. Nous présentons dans ce qui suit un exemple de couplage.

II.4.1. Couplage échange ionique et dénitrification biologique

L'échange ionique et la dénitrification biologique hétérotrophe ont été combinés pour améliorer l'élimination des ions nitrate de l'eau potable. Ce procédé est illustré dans la figure 8.

Dans un premier temps, les ions nitrate sont éliminés de l'eau à traiter par échange ionique sur résine. Dans un second temps, la solution concentrée en NO_3^- résultant de la régénération des résines est dénitrifiée dans un bioréacteur qui, avec un apport de carbone, convertit les ions nitrate en azote gazeux. Au final, le milieu biologique obtenu après la biodénitrification peut être réutilisé après l'ajout d'ions chlorure sous forme de chlorure de sodium pour régénérer une nouvelle résine échangeuse d'ions chargée en nitrate

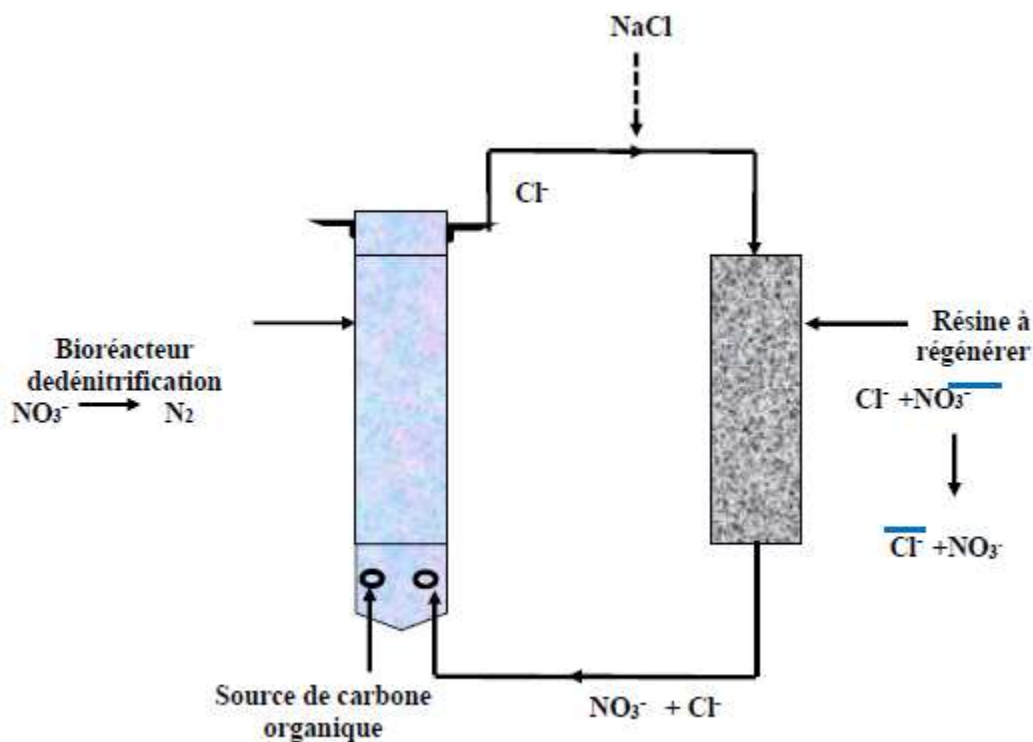


Figure 8 : couplage échange ionique et dénitrification biologique

Chapitre III : Etude d'articles

Dans ce chapitre, nous allons présenter un résumé de travail de chercheurs qui ont étudié la dénitrification biologique par des microorganismes (souches pures et mélangées) qui ont été fixés sur différents supports.

Article 1 : Dénitrification en continu à l'aide de microorganismes immobilisés sur des supports solides

M. Vossoughi, M. Laroche. J. M. Navarr, G. Faup et A. Leprince

Water research 16. pp. 995 – 1002, 1982.

Le but de ce travail est d'étudier la dénitrification hétérotrophe par des microorganismes fixés sur différents support. La première partie de cette étude consistait en l'optimisation des paramètres influençant la l'élimination des nitrates par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisées dans un réacteur axénique à lit fixe. La seconde partie quant à elle, c'est l'étude de la dénitrification d'une eau usée synthétique dans un réacteur à lit fluidisé par des boues activées immobilisées.

Le premier paramètre à étudier dans cette première partie du travail (réacteur axénique à lit fixe) est le choix du support. Les chercheurs ont d'abord essayé de trouvé le meilleur support pour l'immobilisation de *Pseudomonas aeruginosa*. Pour cela ils ont testé 3 supports : les copeaux de bois, la silice poreuse et les rafles de maïs. Les résultats de l'immobilisation sont regroupés sur le tableau 5. Ils ont constaté que les rafles de maïs est le meilleur support pour la dénitrification et ce grâce à la grande quantité de cellules immobilisées.

Tableau 5 : Immobilisation de *Pseudomonas aeruginosa* sur divers supports minéraux

Support	Quantité immobilisée en mg de matière sèche	
	g ⁻¹ de support	l ⁻¹ de support
Silice	5,7	2400
Copeaux de bois	3.1	535
Rafles de maïs	13.4	5360

Après fixation des souches bactériennes, le réacteur qui est une colonne de 5 cm de diamètre et 55 cm de hauteur avec dix points de prélèvement est alimenté en continu avec une solution qui contient le méthane comme source de carbone et le nitrate de potassium comme source d'oxygène. Les deux paramètres à optimiser dans ce réacteur est le débit d'alimentation et la concentration initiale en nitrates. Les résultats montrent que :

- Pour des débits d'alimentation variant de 2 à 16 ml/min, les profils de concentration en nitrate et en nitrite sont relevés à l'intérieur du réacteur. Un exemple est donné sur la figure 9.

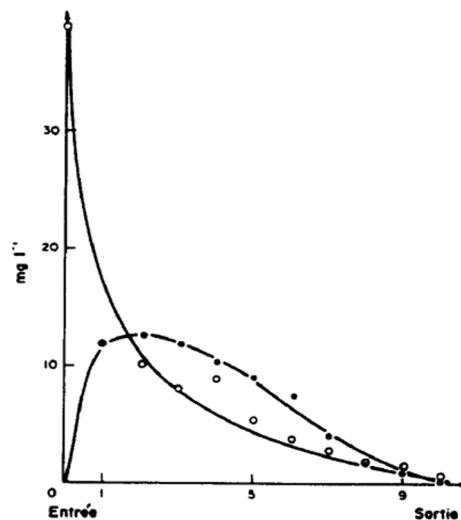
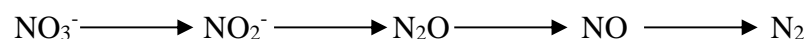


Figure 9 : Evolution à l'intérieur du réacteur à lit fixe des concentrations en azote sous forme nitrate (○) et sous forme nitrite (●).

- la disparition des nitrates est une cinétique du premier ordre et que l'écoulement du liquide dans le réacteur est de type piston. la diminution de concentration des nitrates de l'entrée jusqu'à la sortie, est due à leur dégradation et leur transformation en nitrites où la concentration de ces derniers augmente au fur et à mesure de leur passage dans le réacteur et diminue à la sortie de la colonne. Cette dégradation se fait selon la réaction suivante :



- Pour l'étude de l'influence de la concentration initiale en nitrates, cette dernière varie de 40 à 960 mg/L. Pour que une concentration ne dépassant pas 200 mg/L, une dégradation satisfaisante des nitrates et des nitrites est obtenue, alors que pour une concentration initiale de 960 mg/L, ce n'était pas possible d'obtenir une dénitrification, et ce à cause de l'effet inhibiteur des nitrites.

Passons maintenant à la dénitrification à lit fluidisé, le réacteur utilisé pour cette étude est de forme tubulaire de diamètre intérieur de 5 cm, une hauteur de 315 cm avec un volume total de 6.18 L. Le support d'immobilisation est constitué de particules d'argiles cuites à 800°C.

L'alimentation du réacteur se fait par le biais d'un réseau d'eau qui contient des nitrates d'ammonium et du méthanol avec un débit minimal de fluidisation de 22,7L/h alors que le débit critique d'entraînement du support est 1000L/h. Pour cela 4 manipulations ont été menées. Pour chacune d'elles les valeurs des paramètres caractéristiques ont été portées dans le tableau suivant.

Tableau 6 : Paramètres caractéristiques des expériences menées avec un réacteur à lit fluidisé

	Débit (L/h)	N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	N-NO ₂ ⁻ (mg/L)
Expérience I	27	32.5	0
Expérience II	34	65	0
Expérience III	40	35	0
Expérience IV	54	31	0

D'après ces résultats, on constate :

- L'azote présent initialement sous forme de nitrate est transformé avec un taux de conversion de 98% en azote gazeux pour des débits compris entre 27 et 54 L/h et des concentrations initiales en nitrates comprises entre 31 et 65 mg/L, les performances du réacteur sont constantes.
- Lors des modifications de débit (passage de 34 à 54 L/h), de très faibles perturbations de la dégradation des nitrates à été observé.
- Un changement brutal de la concentration en nitrates dans l'alimentation provoque un fonctionnement non satisfaisant du réacteur.
- Une faible production de la biomasse qui va éviter tout problème de colmatage, même après plusieurs mois de travail.

Article 2 : Dénitrification des eaux souterraines en utilisant les drêches de brasserie comme support de biofiltre

N. Benyoucef, A. Cheikh, N. Drouiche, H. Lounici, N. Mameri, N. Abdi

Ecological Engineering 52, 70 – 74, 2013.

Le but de cet article est d'étudier la dénitrification des eaux souterraines par des boues activées fixées sur de la drêche de brasserie utilisée comme support biologique. Les paramètres à optimiser dans cette étude sont le temps de rétention hydraulique (TRH), la concentration initiale en nitrates et le pH de l'alimentation.

Le réacteur utilisé pour cette étude est une colonne cylindrique en acier inoxydable de 5 cm de diamètre et 90 cm de hauteur. La colonne est équipée de 6 points de prélèvement à 15 cm d'intervalle y compris la sortie permettant la collecte de l'échantillon d'une part, et le dégazage des produits de la dénitrification d'autre part (figure 10).

Le matériau support utilisé est un sous produit agro-industriel qui est la drêche de brasserie. Elle est utilisée comme support et en même temps une source de carbone externe. Elle contient 60% de cellulose, 10% d'hémicelluloses et 20% de lignine.

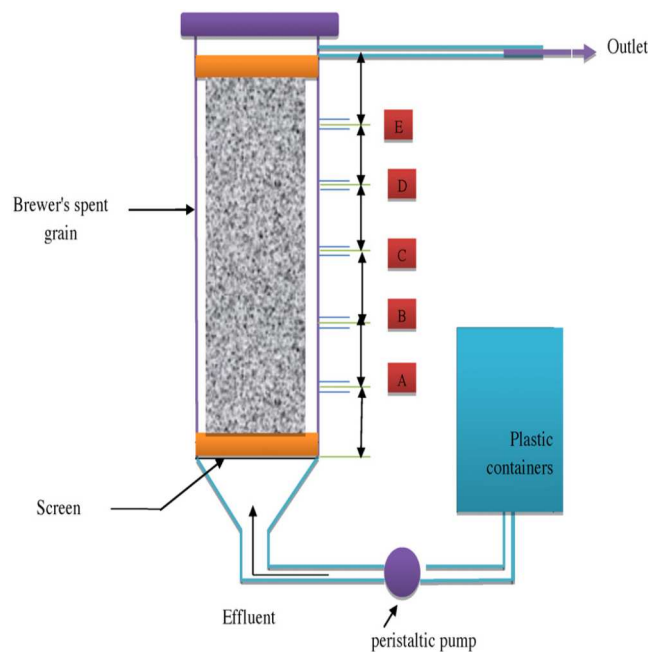


Figure 10 : Colonne de dénitrification remplie de drêche comme support biologique

L'optimisation des paramètres de fonctionnement de la colonne ainsi que les résultats obtenus après expériences sont présentés sur le tableau 7.

Tableau 7 : Concentration des nitrates et nitrites après expériences

Conditions de fonctionnement	Influent		Effluent	
	TRH (min)	pH	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)
260	7.5-7.9	104.4	DLD	0.02
135	7.5-7.9	104.4	DLD	0.01
100	7.5-7.9	104.4	DLD	0.01
75	7.5-7.9	104.4	DLD	0.95
55	7.5-7.9	104.4	12.1	2.79
100	7.5-7.9	51.7	DLD	DLD
100	7.5-7.9	155.1	DLD	0.08
100	7.5-7.9	199.0	DLD	0.09
100	8.5	196.9	5.8	0.35
100	6.5	198.1	18.1	2.84

DLD : En dessous de la limite de détection

D'après les résultats du tableau, les chercheurs constatent que :

- Plus le TRH augmente, meilleure est la dénitrification. En effet pour des TRH supérieur à 100 min, non seulement la dénitrification est totale mais la concentration de nitrites est inférieure à la norme exigée (0.1 mg/L). Alors que pour des TRH plus courts (75 et 55 min) la concentration des nitrites est de (0.95 et 2.79 mg/L), leur élimination n'est pas complète.
- L'influence de la concentration initiale en nitrates montre que ces derniers peuvent être éliminés à 99% quand leur concentration dans l'influent atteint 200 mg/L et TRH de 100 min.
- Pour que la dénitrification ait lieu il est nécessaire de maintenir le pH dans une fourchette de 7 - 7.5.

L'étude des profils verticaux montre que :

- Une diminution rapide de la concentration en NO₃ pour le temps de rétention 260, 135 et 100 min qui montre l'élimination des nitrates est effectuée d'une manière exponentielle pour atteindre des faibles concentrations dans les 30 et 45 cm. Pour les autres TRH restant il faut une hauteur plus grande pour que les nitrates s'éliminent.

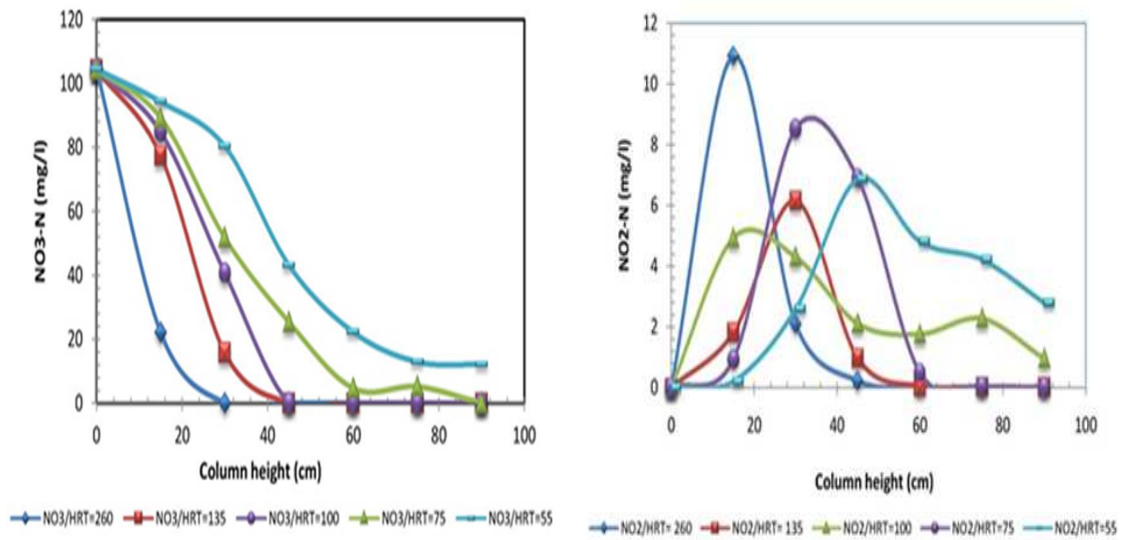


Figure 11 : Profile des concentrations des ions nitrates et nitrites à différents TRH

- Une dénitrification totale pour les trois concentrations de nitrates (50, 150, 200 mg/l) qui s'effectuera à la hauteur de 75 cm (figure 12).

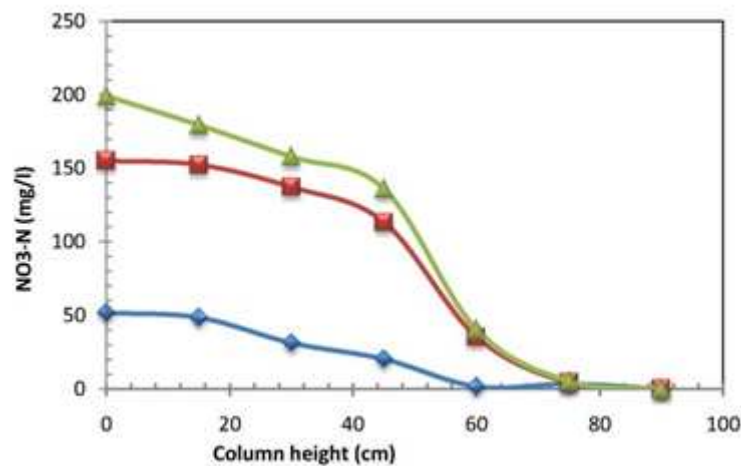


Figure 12 : Variation du profil de concentration des nitrates en fonction de la hauteur de la colonne.

- L'élimination des ions nitrates est lente pour un pH=6.5 (figure 13) car les bactéries dénitrifiantes principalement celles qui réduisent les nitrates en azote gazeux sont très sensibles à la présence d'acide nitreux, aussi les résultats montrent que le pH optimal pour la croissance bactérienne est compris entre 7 et 8 ce qui correspond à un bon rendement de dénitrification de l'ordre de 98 %.

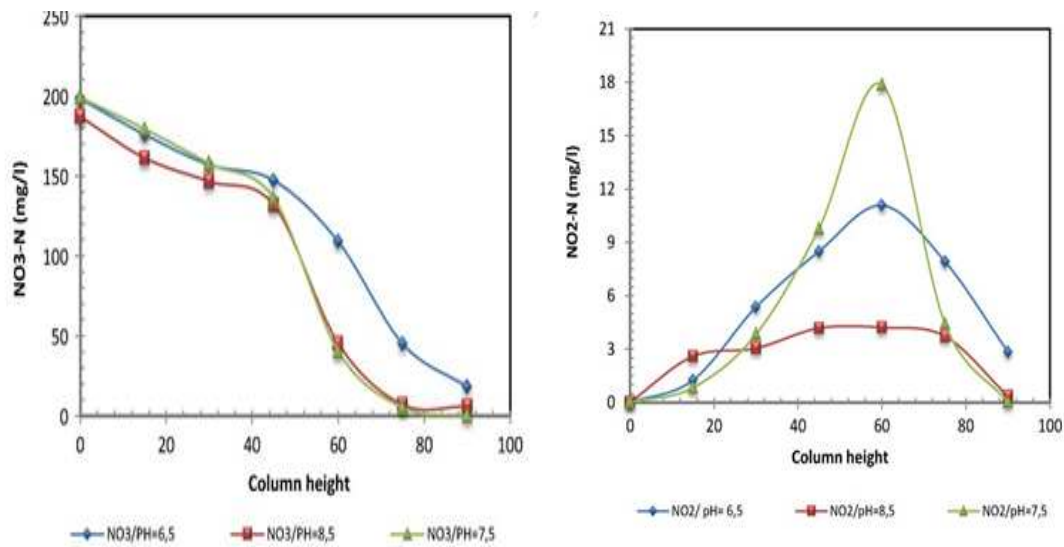


Figure 13 : Profile des concentrations des ions nitrates et nitrites à différents pH

Conclusion générale

L'utilisation intensive d'engrais azotés a entraîné une pollution des eaux souterraines par nitrates. Ceci a des conséquences négatives sur la santé humaine et l'environnement. En effet ingérés en trop grande quantité, les nitrates ont des effets toxiques sur la santé humaine. De plus, ils contribuent avec les phosphates à modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation.

Lorsque les taux de nitrates d'une ressource dépassent le seuil de 50 mg/L, plusieurs remèdes peuvent être envisagés, afin de fournir au consommateur une eau de bonne qualité conforme aux exigences de la réglementation.

Notre revue bibliographie a montré que différentes techniques existent pour l'élimination des nitrates des eaux potable dont certaines sont commercialisées malgré leurs inconvénients telle que l'osmose inverse, l'électrodialyse et les procédés biologiques.

Nous nous sommes fixés comme objectif d'étudier la dénitrification d'une eau chargée en nitrate visant à être potabilisée en étudiant la dénitrification biologique sur lit fixe.

Le chapitre étude d'article de notre mémoire, nous montre qu'il est possible de dénitrifier des eaux chargées en nitrates par des souches pures ou cultures mixtes fixées sur différents supports naturels qui sont des fois considérés comme déchets. Les résultats obtenus sont très prometteurs. Il serait très intéressant de les tester au laboratoire et de trouver d'autres supports et de comparer leurs performances.

Références bibliographique

A

- Adam, J. W. H. (1980) Health aspects of nitrate in drinking-water and possible means of denitrification. Water SA.
- Afkhami, T., Madrakian, Z. et Karimi, Z. (2007) The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions. J. Hazard. Mater.

B

- Bougherara, H. (2006). La biodégradation par culture mixte en réacteur batch. Thèse de Magister en chimie analytique et physique, option : Chimie de l'environnement ; Université Mentouri constantine.
- Bhatnagar, M., Ji, Y.H., Choi, W., Jung, S.H., Lee, S.J., Kim, G., Lee, H., Suk, H.S., Kim, B., Min, S.H. Kim, B.H. et Jeon J.W. (2008) Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. Sep. Sci. Technol.

C

- Casellas, M., Dagot, C. et Baudi, M. (2002) Stratégie d'élimination de l'azote d'un effluent urbain dans un réacteur discontinu séquentiel (SBR). Revue des sciences de l'eau, 749-765.
- Jacques Capblancq et al. (2002). Eutrophisation des eaux continentales. Martin G. (1979) Le problème de l'azote dans les eaux. Technique et documentation.

E

- Egboka, B. C. E. (1984) Nitrate contamination of shallow ground waters in Ontario, Canada. Sci.
- EEC (1980) Directive de la commission européenne sur la qualité des eaux à destination de la consommation humaine. Communauté économique européenne, Directive du Conseil 80/778/EEC. J.O. N1 L229, 30.08.1980.

H

- Hénin, S. (1981) Le cycle d'azote, les problèmes de fertilisation et de pollution. C.R. des séances de l'Acad. D'Agr. De France

- Heathwaite, A. L. (1993). Nitrogen cycling in surface waters and lakes. In T. P. Burt, A. L. Heathwaite et S. T. Trudgill (Eds.). Nitrate: Processes, patterns and management. Wiley J. & sons, Chichester, England.
- Hosni, K. et Srasra, E. (2008) Nitrate adsorption from aqueous solution by MII–Al–CO₃ layered double hydroxide. Inorg. Mater.

J

- Idrissi Laila (2006), Nitrates et nitrites Polluants qui menacent la santé et l'environnement, laboratoire des Analyses Chimiques et Biocapteurs, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia ; les technologies de laboratoire. <http://www.technolabo.ma/TL1-2.pdf>.
- Isaacs SH, Henze M, Soeberg H, Kummel M (1994). External carbon source addition as a means to control an activated sludge nutrient removal process. Water Research.

K

- Kucera, I., Dadak, V. ET Dobry, R. (1983) the distribution of redox equivalents in the anaerobic respiratory chain of paracoccus denitrificans. European
- Knowles, R. (1982) Denitrification. Microbiological reviews

L

- Lie, E. et Wellander, T. (1994) Influence of dissolved oxygen and oxydation-reduction potential on the denitrification rate of activated sludge. Water science and technology.
- L. Paugam, S. Taha, G. Dorange, P. Jaouen and F. QuÈmÈneur, Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition. Journal of Membrane Science, 2004.
- Louzeiro NR, Mavinic DS, Oldham WK, Meisen A, Gardner IS. (2002), Methanol-induced biological nutrient removal kinetics in a full-scale sequencing batch reactor. Water Research.

M

- Martin G. (1979). Le problème de l'azote dans les eaux. Technique et documentation.
- Mena-Duran, C.J., Sun Kou, M.R., Lopez, T., Azamar-Barrios, J.A., Aguilar, D.H., Domínguez, M.I., Odriozola, J.A. et Quintana, P. (2007) Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. Appl. Surf. Sci.

N

- Nyberg U, Aspegren H, Andersson B, la Cour Jansen J, Villadsen IS. (1992). Full-scale application of nitrogen removal with methanol as carbon source. *Water Science and Technology* .
- Najah WEHBE (2009). Dénitrification de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique. Thèse de doctorat en chimie, option chimie Catalytique et chimie physique. Université de Claude Bernard Lyon I.

O

- OMS (1962) Evaluation of the toxicity of a number of antimicrobials and antioxidants. Sixth report of the joint FAO/WHO. World Health Organization Technical Report, Series 228, WHO, Genève, Suisse.

P

- Patureau, D. (1995). Etude cinétique et physiologique d'une bactérie dénitrifiant en conditions aérobies, suivi d'un réacteur aéré, parfaitement mélangé, en culture pure et en culture mixte associée à une flore nitrifiante. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.

R

- Richard Y., Le Prince A. (1980) ; L'azote dans le traitement des eaux potables le traitement biologique. TSM- L'Eau, N°4.
- Ratel. M.-O (2002). Rapport sur l'élimination des nitrates des eaux potables. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, version N°2, Document Technique FNDAE & SNIDE. www.fndae.fr/documentation/PDF/fndaehs04bis.PDF .
- Rittmann et Langeland W.E. (1985). Simultaneous denitrification with nitrification in Single-channel oxidation ditches. *J water pollut control fed.*

S

- Santé Canada (1992). Le nitrate et le nitrite. Coll. «Santé de l'environnement et du milieu de travail». http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/nitrate_nitrite/index-fra.php. Et «www.he-sc.gc.ca/catalogue/dpcpubs/repcoc».
- Skind, JR, Bhagat SK (1982). Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification. *Journal of the Water Pollution Control Federatio.*

- Sutton PM, Murphy KL, Dawson RN (1975). Low-temperature Biological denitrification of wastewater. *Journal of the Water Pollution Control Federation*.
- Santé Canada. Recommandation pour la qualité de l'eau potable au Canada : Nitrate et nitrite dans l'eau potable. 2013 Document de consultation publique préparé par le Comité fédéral provincial territorial sur l'eau potable. Bureau de l'eau, de l'air et des changements climatiques. Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario).

T

- Tam NFY, Wong YS, Leung G (1992): a- Effect of exogenous carbon sources on removal of inorganic nutrient by the nitrification-denitrification process. *Water Research*.

V

- Van Diest, A. (1994). *Agricultural Sustainability and Soil Nutrient Cycling, With Emphasis on Tropical Soils*. International Society of Soil Science.

X

- Xi, Y., Mallavarapu, M. et Naidu, R. (2010) Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Appl. Clay Sci.* 48, 92-96.

Résumé :

Il existe différents procédés exploités à ce jour pour transformer l'azote sous forme ammoniacale ou oxydée contenu dans les effluents aqueux en azote gazeux (N_2).

Le traitement le plus répandu à l'heure actuelle est la dénitrification anoxique. Elle consiste en la réduction des formes oxydées de l'azote minéral (nitrites, nitrates) en composés gazeux, par une population microbienne fonctionnelle dénitrifiante, la plupart du temps hétérotrophe, en présence d'un donneur d'électrons. Ce processus est réalisé par de nombreuses bactéries incluant, par exemple, des espèces appartenant aux genres *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Paracoccus*, *Thiobacillus*, *Alcaligenes*. La réduction des formes oxydées de l'azote est donc couplée avec l'oxydation d'un composé organique.

L'objectif de ce travail est d'étudier la dénitrification des eaux par bioréacteur à biomasse fixées sur différents supports. Les paramètres les plus influant sont la hauteur de la colonne, la concentration initiale en nitrates et la vitesse de percolation exprimée parfois par le temps de rétention hydraulique.

Mots clés: Dénitrification biologique, bactéries fixes, vitesse de percolation, TRH

Abstract

There are different processes used to date to convert nitrogen in ammoniacal or oxidized form contained in aqueous effluents into gaseous nitrogen (N_2).

The most widely used treatment today is anoxic denitrification. It consists in the reduction of the oxidized forms of mineral nitrogen (nitrites, nitrates) into gaseous compounds, by a denitrifying functional microbial population, most of the time heterotroph, in the presence of an electron donor. This process is carried out by many bacteria including, for example, species belonging to the genera *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Paracoccus*, *Thiobacillus*, *Alcaligenes*. The reduction of oxidized forms of nitrogen is therefore coupled with the oxidation of an organic compound.

The objective of this work is to study the denitrification of water by biomass bioreactor fixed on different supports. The most influencing parameters are the height of the column, the initial nitrate concentration and the percolation rate, sometimes expressed by the hydraulic retention time.

Key words: Biological denitrification, fixed bacteria, percolation rate, HRT

